

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Veränderlichkeit hydroxylierter Carotinoide (Zeaxanthin, Xanthophyll und Isozeaxanthin) in 0,01-M-HCl-haltigen Lösungsmitteln untersucht. Dabei zeigte es sich, dass die allylständigen OH-Gruppen in allen benutzten Lösungsmitteln sehr leicht abgespalten werden, während dies bei den nicht-allylständigen nur in Chloroformlösung eintritt. In HCl-haltigem Alkohol dagegen tritt bei den allylständigen OH-Gruppen eine Ätherbildung ein. Durch diese Reaktionen können allyl- und nicht-allylständige OH-Gruppen unterschieden werden.

Institut für organische Chemie  
und Theodor-Kocher-Institut  
der Universität Bern

**186. Etudes sur les matières premières végétales volatiles. CLXXXI<sup>1)</sup>**  
**Absence d'hydrocarbures à squelette *ortho*-menthanique dans**  
**l'huile essentielle de carquéja du Brésil**

par Yves-René Naves

(5 VI 62)

La présence de carquéjols (*o*-menthatriène-1(7),5,8-ols-3) et de l'ester acétique de l'un d'entre eux dans l'huile essentielle de carquéja du Brésil (*Baccharis genistelloides* PERS., Composée)<sup>2)</sup> nous a amené à rechercher si, parmi les hydrocarbures en C<sub>10</sub> présents dans cette huile essentielle, il s'en trouverait ayant le squelette de l'*o*-menthane. Nous avons pensé, en particulier, à l'*o*-isopropényl-toluène, qui pourrait résulter de la deshydratation de carquéjols suivie de l'isomérisation de l'*o*-menthatétraène-1(7),3,5,8<sup>3)</sup>.

Nous avons mis en évidence, l'an dernier, au cours du XXXIII<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle, que si l'on trouve dans les huiles essentielles de nombreux alcools C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O et C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O aussi bien que des dérivés de ces alcools ou d'alcools isomères (esters, aldéhydes, acides, cétones), on n'a pas rencontré, à quelques exceptions près, les hydrocarbures C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> correspondants. Encore est-il, tout bien considéré, que la plupart des exceptions sont insuffisamment démontrées. Quant au *p*-cymène que l'on pourrait considérer comme le fruit de l'isomérisation *in vivo* de *p*-menthatriènes, il n'est pas présent, sinon en proportion négligeable dans les huiles essentielles qui renferment les alcools C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O dont la deshydratation engendrerait ces *p*-menthatriènes. On apprécie aisément l'importance de ces considérations pour la connaissance de la physiologie végétale.

L'huile essentielle de carquéja renferme, ainsi que nous l'avons établi<sup>2)</sup>, une forte proportion de (-)- $\beta$ -pinène. Nous avons déduit de cette constatation une hypothèse qui ferait d'un pinadiène-2(10),3-ol-7 la substance mère du carquéjol, reconciliant ainsi,

<sup>1)</sup> CLXXX<sup>e</sup> communication: Helv. 45, 397 (1962).

<sup>2)</sup> Y.-R. NAVES, Bull. Soc. chim. France 1959, 1871.

<sup>3)</sup> Y.-R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Bull. Soc. chim. France 1961, 1921.

par le moyen de la règle isoprénique «biologique», la structure du carquéjol, la première substance de type *o*-menthanique trouvée dans une huile essentielle, avec les hypothèses fondamentales relatives à la biogenèse des polyprénoïdes.

L'étude par chromatographie de vapeurs de la fraction hydrocarbonée en C<sub>10</sub> de l'huile essentielle a montré la présence, à côté du  $\beta$ -pinène, d'au moins onze autres substances. Parmi celles présentes en proportions notables, nous avons caractérisé par leurs volumes de rétention, leur isolement et la spectrométrie infrarouge, le  $\beta$ -myrcène, les *cis*- et *trans*- $\beta$ -ocimènes, le limonène (dipentène), et les allo-ocimènes vraisemblablement engendrés au cours de l'étude aux dépens des ocimènes.

Nous avons éliminé du produit, après la distillation à travers une colonne de haute efficacité, les fractions constituées par l'un ou l'autre de ces terpènes. Les autres fractions, qui étaient des mélanges, ont été réunies, puis hydrogénées sur le catalyseur Pt(O<sub>2</sub>) ADAMS. Le produit d'hydrogénation renfermait, d'après sa chromatographie de vapeurs, quatre constituants, ce sont du diméthyl-2,6-octane, du *cis*-pinane et des *cis*- et *trans*-*p*-menthanes. Ces hydrocarbures ont été caractérisés par spectrométrie infrarouge.

Le *cis*-pinane a montré des caractères très voisins de ceux observés par SCHMIDT<sup>4)</sup> et par CHIURDOGLU, DECOT & Mme VAN LANCKER-FRANCOTTE<sup>5)</sup>. Les réfractions des *trans*- et *cis*-*p*-menthanes diffèrent sensiblement des descriptions qu'en ont faites GILLESPIE, MACBETH & MILLIS<sup>6)</sup>, sont plus proches de celles mesurées par KEATS<sup>7)</sup> ou, mieux encore, par HEROUT, SUCHY, PLIVA & SORM<sup>8)</sup>. Les spectres infrarouges sont sensiblement identiques à ceux décrits par ces derniers auteurs.

### Partie expérimentale

Les analyses par chromatographie de vapeurs ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT ou par Mlle YVETTE SCHMIDELY à l'aide de chromatographes de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORPORATION, type 26-201, ou de GAS-CHROMATOGRAPHY LTD. avec détecteur à ionisation (<sup>80</sup>Sr). Les séparations ont été effectuées dans un appareil à distiller à bande tournante de HAAGE, ou dans un chromatographe de vapeurs de notre construction. Les spectres infrarouges ont été mesurés avec les spectromètres PERKIN-ELMER 12C et INFRACORD.

**Isolement des terpènes.** Les terpènes (14%) de l'huile essentielle ont été isolés par distillation et purifiés par chromatographie sur colonne d'alumine WOELM, dans le cyclohexane. 1150 g d'hydrocarbures ainsi purifiés ont été distillés dans l'azote sous 16 Torr, dans une colonne adiabatique équivalant à 33 plateaux théoriques, et il en a été séparé ainsi 785 g de (-)-nopinène et 132 g d'un mélange de *cis*- et *trans*- $\beta$ -ocimènes, sensiblement purs d'après les chromatographies de vapeurs. Celles-ci ont été effectuées à 120°, sur colonne de 2 m de longueur et de 0,45 cm de diamètre, remplie de Reoplex 100 de GEIGY sur Embacel de MAY & BAKER (20 pour 80, en poids), dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 65 ml/min.

Les 217 g de fractions intermédiaires et du non distillé ont été repris systématiquement dans l'appareil de HAAGE. Il a encore été obtenu 98 g de (-)-nopinène et 22 g de  $\beta$ -ocimènes, et 85 g de fractions intermédiaires et de non distillé réunis.

Ces 85 g ont été analysés par chromatographie de vapeurs dans les conditions précitées. On a obtenu douze pics, les volumes de rétention correspondants, rapportés à celui du nopinène pris pour base (100), sont de 62, 105, 115, 120, 140, 154, 170, 188, 227, 390 et 420. Les pics les plus

<sup>4)</sup> H. SCHMIDT, Ber. deutsch. chem. Ges. 80, 520 (1947).

<sup>5)</sup> G. CHIURDOGLU, J. DECOT & Mme VAN LANCKER-FRANCOTTE, Bull. Soc. chim. belg. 63, 74 (1954).

<sup>6)</sup> D. T. C. GILLESPIE, A. K. MACBETH & J. A. MILLIS, J. chem. Soc. 1940, 280.

<sup>7)</sup> G. H. KEATS, J. chem. Soc. 1937, 2003.

<sup>8)</sup> V. HEROUT, M. SUCHY, J. PLIVA & F. ŠORM, Coll. czech. chem. Comm. 16, 659 (1951).

importants sont ceux du  $\beta$  myrcène (115), du limonène (154), des  $\beta$  ocimènes (170 et 188) et des llaocimènes (390 et 420), ces pics sont identifiés par l'addition de préparations de ces hydrocarbures.

La chromatographie de vapeurs sur la même charge, dans l'argon, en utilisant le détecteur à ionisation, a donné quatorze pics, dont deux très faibles correspondant à des concentrations de l'ordre du dix millièmes.

*$\beta$ -myrcène et  $\beta$ -ocimènes.* Le  $\beta$ -myrcène et les  $\beta$ -ocimènes, constituant respectivement 4% et 13% des 85 g étudiés, ont été isolés par la chromatographie de vapeurs de 12 g. Il a été isolé 0,3 g de  $\beta$  myrcène identifié par le spectre IR, comparé à celui d'une préparation authentique<sup>9)</sup> 2890 (FF); 1792 (f); 1633 (m); 1592 (F); 1445 (FF); 1373 (F); 1281 (f); 1222 (f); 1150 (f); 1104 (m); 1056 (f); 992 (F); 896 (F, avec sh 903); 828 (m, avec sh 841); 764-745 (b. crén., mf).

Les *cis-* et *trans-* $\beta$ -ocimènes (0,4 et 0,5 g) ont été caractérisés de la même manière (spectre IR, cfr. 10)).

*cis-*( $n_D^{20} = 1,48524$ ) 1808 (f); 1643 (mf); 1596 (m); 1445 (F); 1375 (F); 1339 (f); 1232 (f); 1205 (f); 1149 (f); 1104 (mF, avec sh 1085); 1030-1018 (b. crén., f); 986 (F); 901 (FF); 891 (mf); 824 (mf); 776 (f); 746 (f); 690 (mf).

*trans-*( $n_D^{20} = 1,48815$ ) 1802 (f); 1634 (F); 1597 (F); 1433 (FF); 1377-1364 (b. crén., F); 1266 (mf); 1207 (f); 1148 (f); 1099 (F); 1068 (m); 1046 (f); 984 (FF); 960 (f); 926 (mf); 891 (FF); 865 (m); 828 (m); 790-781 (b. crén., f); 752 (m).

*Hydrogénation: diméthyl-2,6-octane; cis-pinane; cis- et trans-p-menthanes.* 20 g de produit sur les 85 g précités, 2 g Pt(O<sub>2</sub>) ΔDAMS et 20 g d'acétate d'éthyle ont été agités à 20° sous 730 Torr dans l'hydrogène. Il en a été absorbé 7300 ml en 120 min, dont 50% en 20 min, 75% en 40 min, 90% en 60 min. Le produit hydrogéné a été distillé sur sodium.

La chromatographie de vapeurs dans les conditions précitées, dans l'hydrogène, donne quatre pics pour des volumes de rétention qui sont ceux du diméthyl-2,6-octane, du *cis*-pinane, des *cis-* et *trans-p*-menthanes. La chromatographie dans l'argon avec détecteur à ionisation fait apparaître un très faible pic supplémentaire qui donne le volume de rétention du *trans*-pinane.

Les quatre constituants ont été identifiés après séparation par chromatographie de vapeurs de 5 g du mélange par la comparaison de leurs spectres infrarouges avec ceux de préparations authentiques;

diméthyl-2,6-octane (0,6 g;  $n_D^{20} = 1,41190$ ). Le spectre est celui déjà décrit<sup>11)</sup>.

*cis*-pinane (1,15 g;  $d_4^{20} = 0,8577$ ;  $n_D^{20} = 1,46320$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -22^\circ, 60$ ) 1466-1453 (b. crén., FF); 1377-1366-1355 (b. crén., F); 1340-1333 (b. crén., f); 1316 (f); 1269-1256 (b. crén., f); 1220 (m); 1199-1194 (b. crén., f); 1182 (ff); 1155 (mf); 1114 (mf); 1094 (f); 1070 (f); 1035 (f); 1022 (f); 996 (mf); 976 (mf); 949 (m); 936 (mf); 917 (f); 870 (f); 856 (m); 781 (f).

*trans-p*-menthane (0,6 g;  $n_D^{20} = 1,43805$ ) 1466-1441 (b. crén., FF); 1381-1362 (b. crén., FF); 1333 (f); 1282 (m); 1243 (f); 1226-1218 (b. crén., m); 1171 (m, avec sh 1155); 1144 (f); 1092 (mF); 1070 (m); 1060 (f); 1022 (m); 995 (mF); 980 (F); 959 (f); 950 (m); 938 (mf); 914 (m); 885 (F); 856 (m); 821 (f); 766 (ff).

*cis-p*-menthane (0,75 g;  $n_D^{20} = 1,44580$ ) 1471-1455 (b. crén., FF); 1381-1362 (b. crén., FF); 1337 (f); 1312 (f); 1289 (f); 1269-1259 (mf); 1220 (mf); 1190 (mf); 1171 (m, avec sh 1157); 1116 (f); 1089 (m); 1075 (m); 1050 (mf); 1018 (m); 1009 (f); 982 (m); 968 (m); 949 (f); 928 (m); 914 (f); 876 (m, avec sh. 870); 856 (m); 797 (f); 786 (mf); 764-761 (b. crén., f).

#### SUMMARY

The carqueja oil contains nopinene,  $\beta$ -myrcene, *cis*- and *trans-* $\beta$ -ocimenes and several other terpenes but no hydrocarbons having the *ortho*-menthane skeleton such as *ortho*-mentha-1(7),3,5,8-tetraene or *ortho*-isopropenyl-toluene.

Laboratoires de Recherches de  
GIVAUDAN, SOCIÉTÉ ANONYME, Vernier-Genève

<sup>9)</sup> Y.-R. NAVES & P. TULLEN, Helv. 43, 1621 (1960).

<sup>10)</sup> H. FARNOW & F. PORSCHE, Bull. Dragoco 1967, 191.

<sup>11)</sup> Y.-R. NAVES, D. LAMPARSKY & P. OCHSNER, Bull. Soc. chim. France 1967, 646.