

schicht, beträchtlich. Bei den längeren Wellen treten die Flecke entsprechend der Absorption der Stoffe gut hervor.

In Fig. 12 ist die Photokopie eines wirklichen Papierchromatogramms wiedergegeben. Die Flecke sind hier natürlich weniger scharf begrenzt, auch sind etwas grössere Substanzmengen nötig, um deutliche Flecke zu erhalten. Praktisch lassen sich 0,005 mg Progesteron, Cortison oder Bufalin im Papierchromatogramm noch deutlich erkennen.



Fig. 12. Beispiel: Photokopie eines Papierchromatogramms
Fraktionen aus *Bufo formosus*, System Benzol-Chloroform-(7:5)/
Formamid. Bei Gemischen wurden ca. 0,2 mg, bei reinen Stoffen ca.
0,02 mg aufgetragen. Spalt 1,5 mm. Einstellung auf 302,1 μ , Belich-
tungszeit 8 Sek.

E. ISELI

ZUSAMMENFASSUNG

Der selektive Nachweis von UV.-absorbierenden Stoffen in Papierchromatogrammen durch direkte Photokopie lässt sich durch Verwendung von möglichst monochromatischem Licht verbessern. Eine dafür geeignete Apparatur mit Monochromator wird beschrieben.

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

16. Etudes sur les matières végétales volatiles. CLXXXII¹⁾ Sur les alcools présents dans l'huile essentielle de Bay

par Dietmar Lamparsky

(28 XI 62)

L'huile essentielle de Bay obtenu à Porto Rico à partir des feuilles de *Pimenta racemosa* (MILL) J. W. MOORE (Myrtacée) renferme une fraction terpénique constituant 33 à 37% du poids de l'essence. Nous avons disposé d'une trentaine de kilogrammes de cette fraction et nous en avons extrait les alcools à l'état sensiblement

¹⁾ CLXXXI^e communication: Helv. 45, 1598 (1962).

pur par des distillations systématiques suivies de chromatographie sur colonne ou de boratisation d'échange à l'aide du borate de butyle. Rappelons que PALKIN & WELLS²⁾ ont constaté au cours d'une étude de l'huile essentielle de Bay la présence d'une très faible proportion d'un alcool ayant une odeur qui rappelle celles du géraniole et du nérol, mais dont ils n'ont pu obtenir ni phényluréthane, ni diphenyluréthane. DUPONT et coll.³⁾ n'ont pu déceler la présence d'alcools primaires ou secondaires.

Nous avons pour notre part réussi à isoler cinq alcools, les (+)-octanol-3 (I), (-)-octène-1-ol-3 (II), (-)-linalol (III), (+)-terpinène-1-ol-4 (IV) et α -terpinéol (V). Leurs pourcentages rapportés à l'essence totale sont de 0,32% (I); 1,00% (II); 1,30% (III); 0,56% (IV) et 1,23% (V). Les deux alcools en C₈ ont distillé après les fractions constituées par un mélange de limonène et cinéole. Ils ont été identifiés par leurs caractères physiques, notamment leurs spectres d'absorption infrarouge et leurs dinitro-3,5-benzoates. Les alcools III, IV et V ont distillé à la suite des alcools I et II et ont été identifiés de la même manière.

Partie expérimentale. — Les chromatographies de partition vapeurs-liquide (CPVL) ont été effectuées, et les spectres d'absorption infrarouge, déterminés par M^{lle} YVETTE SCHMIDELY et par M^{me} MICHÈLE LITOT, les microanalyses ont été faites par M^{lle} DOROTHÉE HOHL. Il a été fait usage du chromatographe type 26-201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORP. en CPVL et des spectromètres types 137-Infracord et 12 C de la PERKIN-ELMER CORP. dans l'IR.

Octanol-3 (I). Cet alcool a été rassemblé avec l'octène-1-ol-3 (II) au cours d'une distillation dans un appareil à distiller à garnissage d'une efficacité correspondant à env. 30 plateaux théoriques. Les fractions renfermant 45% de (I) et 55% de (II) d'après la CPVL à 120° sur Reoplex 100 de GEIGY à 20% sur Embacel, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 64 ml/min, avaient pour caractères: Eb. 83-85°/20 Torr; $d_4^{20} = 0,8320$; $n_D^{20} = 1,4360-1,4340$; $\alpha_D = -9,7^\circ$.

Le mélange d'alcools a été chromatographié sur oxyde d'aluminium standardisé selon BROCKMANN (n° 1097 de MERCK A.G.) (300 g d'alumine pour 10 g de produit). L'octanol-3 a été élué immédiatement par un mélange éther de pétrole (Eb. 60-80°)-benzène (1/1), tandis que l'octène-1-ol-3, qui ne l'aurait été que beaucoup plus lentement par le même mélange, l'a été par un mélange benzène-méthanol (9/1). La distillation d'un mélange des deux alcools à travers une colonne à bande tournante, équivalent à env. 35 plateaux théoriques, a également permis d'isoler l'octanol-3 (à 95% de pureté, CPVL effectuée dans les conditions ci-dessus): Eb. 84°/20 Torr; $d_4^{20} = 0,8300$; $n_D^{20} = 1,4282$; $\alpha_D = +4,6^\circ$.

Dinitro-3,5-benzoate de l'octanol-3. Le dérivé a été préparé de la manière habituelle au moyen de chlorure de dinitro-3,5-benzoyle et de pyridine. Recristallisé dans l'éther de pétrole (Eb. 60-80°), il a F. 71,5-72° et ne donne pas de dépression avec le produit de référence, $[\alpha]_D^{20} = +7,0^\circ$ (benzène, $c = 10$).

C₁₅H₂₀O₆N₂ (324,33) Calc. C 55,55 H 6,22 N 8,64% Tr. C 55,51 H 6,24 N 8,75%

Octène-1-ol-3 (II). Les fractions recueillies au cours d'une distillation systématique ayant pour caractères Eb. 76-78°/17 Torr; $n_D^{20} = 1,4391-1,4379$, ont été reprises à travers une colonne à bande tournante. Les fractions Eb. 82-83°/20 Torr; $d_4^{20} = 0,8384$; $n_D^{20} = 1,4379$; $\alpha_D = -19,0^\circ$ renfermaient 97 à 98% du dit alcool (CPVL dans les mêmes conditions que mentionnées ci-dessus pour l'octanol-3). Le spectre d'absorption infrarouge s'est montré identique au spectre d'une préparation de référence (bandes fortes à 3390, 3105, 1645, 1022, 988 et 920 cm⁻¹).

Dinitro-3,5-benzoate de l'octène-1-ol-3. Ce dérivé, préparé de la même manière que l'ester de l'octanol-3, fond à 77,5-79° après recristallisations dans un mélange pentane-éther de pétrole (4/1). L'essai de fusion du mélange avec un échantillon authentique ne modifie pas le F.

Linalol (III). Les fractions ayant pour caractères Eb. 84-85°/13 Torr; $d_4^{20} = 0,867$; $n_D^{20} = 1,4600-1,4651$; $\alpha_D = -11,3^\circ$ ont été traitées par 25% d'excès de borate de butyle. Après 8 h

²⁾ S. PALKIN & P. A. WELLS, J. Amer. chem. Soc. 55, 1549 (1933).

³⁾ G. DUPONT, R. DULOU, G. CLEMENT & N. G. MARTINEZ, Bull. Soc. chim. France 1954, 1082.

de chauffage à 125–130°/45–49 Torr, on a recueilli env. 70% de la théorie de butanol, un chauffage prolongé jusqu'à 16 h n'augmentant plus ce rendement. Après avoir éliminé par distillation les produits non boratisés, le borate résiduaire a été saponifié, l'alcool libéré a été entraîné à la vapeur, extrait au pentane, séché et distillé: Eb. 87–88°/15 Torr; $d_4^{20} = 0,8652$; $n_D^{20} = 1,4619$ – $1,4625$; $\alpha_D = -12,16^\circ$.

Le linalol titrait 96% d'après la CPVL à 160° sur Reoplex 100 à 20% sur Embacel, dans l'hydrogène effluent à l'atmosphère au débit de 60 ml/min. Le spectre IR. s'est montré identique à celui de la préparation de référence.

Terpinène-1-ol-4 (IV). L'alcool isolé à partir des fractions ayant pour caractères Eb. 63°/0,65 Torr; $d_4^{20} = 0,912$; $n_D^{20} = 1,4705$ – $1,4700$; $\alpha_D = +6,3^\circ$, par boratation de la manière décrite ci-dessus pour l'isolement du linalol, titrait 87% et avait pour caractères: Eb. 54°/2 Torr; $d_4^{20} = 0,9198$; $n_D^{20} = 1,4739$; $\alpha_D = +12,9^\circ$. Son spectre IR. s'est montré sensiblement identique à celui du terpinène-1-ol-4 isolé de l'essence de lavande⁴).

La saponification du borate a donné lieu au comportement décrit par BLUMANN⁵): le borate, d'abord visqueux, précipite en contact avec la soude caustique à 15% à chaud (entraîné à la vapeur) en donnant moitié de terpinène-1-ol-4, moitié d'ester orthoborique, F. 111–113° après recrystallisations dans le mélange alcool éthylique à 95% - acétate d'éthyle (1/1 à 3/1).

Le terpinène-1-ol-4 étant accompagné, dans les fractions dont une partie a été soumise à la boratation, d'aldéhydes, une autre partie de ces fractions a été traitée par l'hydrogénosulfite de sodium. Le produit non combiné a été distillé: Eb. 58°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,9243$; $n_D^{20} = 1,4760$; $\alpha_D = +17,1^\circ$.

Mentionnons pour comparaison les caractères de la préparation la plus pure décrite jusqu'à présent⁴): $d_4^{20} = 0,9322$; $n_D^{20} = 1,4778$; $[\alpha]_D^{20} = +48,3^\circ$.

α -terpinéol (V). Les fractions ayant pour caractères Eb. 73–74°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,926$; $n_D^{20} = 1,4822$ – $1,4853$; $\alpha_D = +0,8^\circ$, renfermaient 78% de cet alcool. Par boratation dans les conditions utilisées pour l'isolement du linalol, l' α -terpinéol a été obtenu au titre de 97,5% (CPVL effectuée dans les conditions mentionnées pour le linalol): Eb. 80°/4,5 Torr; $d_4^{20} = 0,9336$; $n_D^{20} = 1,4820$; $\alpha_D = +4,7^\circ$.

Le spectre IR. s'est montré identique à celui d'un spécimen authentique.

SUMMARY

The bay oil contains low percentages of (+)-3-octanol; (–)-1-octen-3-ol; (+)-1-terpinen-4-ol and α -terpineol.

Laboratoires de Recherches de
GIVAUDAN, SOCIÉTÉ ANONYME,
Vernier-Genève
Direction: Dr YVES-RENÉ NAVES

⁴) Y. R. NAVES & P. TULLEN, Bull. Soc. chim. France 1960, 2113.

⁵) A. BLUMANN & G. J. H. MELROSE, Perfum. essent. Oil Rec. 50, 769 (1959).