

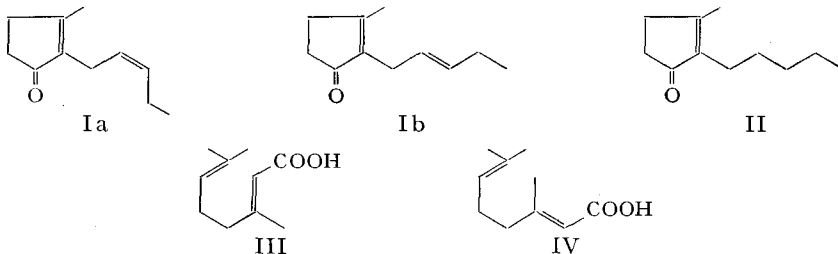
51. Analyse des parties acides de l'essence de bergamote saponifiée

par E. Sundt, B. Willhalm et M. Stoll

(18 XII 63)

Dans le cadre d'une étude dermatologique, nous avons été conduits à analyser les parties saponifiables de l'essence de bergamote. Au cours de ce travail, nous avons rencontré toute une série de substances qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été identifiées dans cette essence [1] [2]¹⁾, qui en l'occurrence provenait des fruits du *Citrus bergamia*, Risso, de la Calabre (Italie).

A côté de produits connus, comme le bergaptène [3] (méthoxy-5-furano[3',2'-6,7]coumarine), le bergaptol [4] (hydroxy-5-furano[3',2'-6,7]coumarine), la bergamottine [5] [6] (bergaptyl-géranyl-éther), la limettine [6] (diméthoxy-5,7-coumarine) et le linalol, nous avons pu isoler: les *jasmones* [méthyl-3-(pentène-2'-yle)-2-cyclopentène-2-one-1] *cis* (Ia; env. 66%) et *trans* (Ib; env. 34%), un peu de *dihydrojasmones* (II) (identifiée par spectrométrie de masse), les *octène-5-ones-2 cis* et *trans*, le *géraniol* et l'*α-terpinéol* (la présence de ces deux derniers a été signalée [2], les *acides saturés octanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, hexadécanoïque, tétracosanoïque*, de petites quantités des acides *docosanoïque, tricosanoïque, pentacosanoïque, hexacosanoïque*, et finalement l'*acide géranique cis* (III) et peut-être son *isomère trans* (IV) ainsi qu'un *acide dihydrogéranique*. Dans un mélange, dont nous n'avons pu séparer les composants, nous supposons, d'après le spectre de masse [SM], la présence des acides suivants: *hexadécatriénoïque, octadécanoïque, octadécène-9-oïque, octadécadiène-9,12-oïque* et *eicosanoïque*. Le traitement alcalin employé nous empêche de dire si les acides se trouvaient libres ou estérifiés dans le produit naturel.



A part cela, nous avons pu isoler par plusieurs chromatographies en phase vapeur (CPV) une petite quantité d'une substance $C_{11}H_{18}O_2$ à odeur lactonique qui, dans son spectre de masse, possède le fragment le plus intense à m/e 68. D'autres fragments ont les m/e suivants (intensités décroissantes): 109, 69, 99, 43, 55, 122, 182, 27, 81, 167, 139, 149. La trop faible quantité de substance dont nous disposions nous a empêchés d'en continuer l'étude.

La jasmones a été trouvée jusqu'ici dans les essences de jasmin [7], de fleur d'oranger [8], de jonquille [9] et de menthe [10]. Dans le seul cas de la jasmones du

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 413.

jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.) nous savons, grâce au travail de CROMBIE & HARPER [11], qu'il s'agit effectivement du stéréo-isomère *cis*. Pour les jasmones des autres provenances, la stéréochimie de la chaîne latérale n'a pas été spécifiée. L'identification de la jasmone dans les anciens travaux a été basée principalement sur les semicarbazones. Comme les points de fusion des semicarbazones des jasmones *cis* et *trans* sont presque identiques, il est difficile de dire avec certitude quel était le stéréo-isomère présent dans les trois autres essences mentionnées.

Une parenté biosynthétique a été supposée entre le groupe pentène-2-yle *cis* de la jasmone et l'hexène-3-ol-1 *cis* («alcool de feuilles») [10] [11]; il paraît donc justifié de supposer que dans la nature on trouve surtout la jasmone *cis*. Le jasmonate de méthyle isolé dernièrement du jasmin [12] contient également le groupe pentène-2-yle *cis*.

Notons en plus le fait surprenant que ces substances neutres sont extraites partiellement avec les parties acides. Le même phénomène a été observé par DEMOLE²⁾ lors d'un traitement similaire de l'essence de jasmin.

De ce fait et d'après nos expériences, un lavage alcalin effectué pour rendre une essence de bergamote moins irritante pour la peau [13], *ne sera donc pas sans influence sur l'odeur* de l'essence.

L'octène-5-one-2 n'avait pas encore été signalée dans la nature. Sa structure n'est pas terpénique, mais on la retrouve exactement dans la partie *inférieure* des formules Ia et Ib des molécules des jasmones. Nous avons encore vérifié la stabilité de la jasmone en la traitant avec de l'alcali comme l'essence de bergamote. Nous avons retrouvé la jasmone inchangée, et ni la chromatographie en phase vapeur ni la chromatographie sur couches minces n'ont révélé de traces d'octène-5-one-2. Il semble donc exclu que cette cétone soit un artefact. Dans la nature l'octène-5-one-2 pourrait jouer un rôle comme un des précurseurs possibles dans la biosynthèse de la jasmone.

Sur 206 g brut du mélange d'acides faibles et de lactones, nous avons obtenu 34 g (16,5%) de bergamottine, 8,5 g (4,1%) de bergaptène pur, 9,5 g d'un mélange de limettine et de bergaptène et 3 g (1,45%) d'acide tétracosanoïque. Toutes les autres fractions isolées étaient en dessous d'un gramme.

Partie expérimentale

Avec la collaboration de M. A. Saccardi

Les F. ne sont pas corrigés. Les spectres IR. ont été déterminés sur des liquides ou avec des pastilles de KBr, avec un spectrophotomètre PERKIN-ELMER, modèle 21. Pour les spectres de masse (SM.), un appareil ATLAS, modèle CH-4, a été utilisé. Les chromatogrammes sur couches minces ont été faits sur des plaques de gel de silice (MERCK, d'après STAHL) préparées avec l'équipement standard DESAGA (Heidelberg). Les chromatogrammes en phase vapeur (CPV) ont été faits sur un appareil F. & M. modèle 500, colonne Apiezon L. (30% avec 0,2% de Carbowax) sur Chromosorb W. (A.W.). Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN.) ont été enregistrés avec un appareil VARIAN (modèle A-60), avec des solutions dans le tétrachlorure de carbone et du tétraméthylsilane comme référence interne.

Saponification et traitements. 6,97 kg d'essence de bergamote sont mélangés à froid à 9,8 l de méthanol contenant 924 g de NaOH. Le précipité formé est dissous par adjonction d'eau (environ 500 ml), et le mélange, chauffé 1 h à reflux. Après avoir ajouté environ 3 l d'eau, on distille le méthanol et extrait le résidu à l'éther qui est ensuite lavé à neutralité avec de l'eau, séché sur sulfate de sodium et évaporé. On obtient ainsi 5,676 kg de parties neutres (sans intérêt pour cette

²⁾ E. DEMOLE, communication privée.

analyse). Après extraction des parties neutres, la phase aqueuse est acidifiée avec de l'acide sulfurique à 20% et réextraite à l'éther. L'éther est d'abord lavé à neutralité avec de l'eau puis traité deux fois avec une solution saturée d'hydrogénécarbonate de sodium en présence de glace. Finalement l'éther est de nouveau lavé à neutralité, séché sur sulfate de sodium et évaporé, livrant ainsi 206 g d'un mélange d'acides faibles et de lactones. Les extraits à l'hydrogénécarbonate sont à leur tour acidifiés et extraits: ils donnent encore 172 g d'acides inférieures plus forts, sans intérêt en l'occurrence. La perte de produit dans cette saponification est accidentelle.

Chromatographie du mélange acides-lactones. 203 g de ce mélange sont chromatographiés sur 9,5 kg de silice (contenant 10% d'eau), répartis sur 5 colonnes. On élue avec de l'hexane, des mélanges d'hexane-éther (9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 2:8), de l'éther (100%) et finalement avec du méthanol. Dans chaque chromatographie, on recueille au total 44 fractions (à 800 ml), dont 35 intéressantes, qui ont été examinées ensuite par chromatographie sur couches minces (gel de silice MERCK d'après STAHL) dans le système hexane-acétate d'éthyle (5:2 v/v) et révélées à la lumière UV. D'après les similitudes des plaques, on a pu réunir d'abord plusieurs fractions semblables de chaque chromatogramme, puis les fractions correspondantes des 5 chromatogrammes. On a ainsi obtenu finalement 8 fractions de départ: A à H, sur lesquelles l'analyse a été poursuivie.

Analyse des différentes fractions réunies des chromatogrammes sur SiO₂. - *Fraction A (Fr. 7-9 SiO₂).* Le produit brut est d'abord cristallisé dans du pentane et recristallisé trois fois dans l'éthanol. On obtient un produit F. 73,5-75,5°.

$C_{24}H_{48}O_2$ Calc. C 78,19 H 13,13% Tr. C 78,52 H 12,90%

Le spectre IR. (KBr) possède les bandes d'absorption typiques d'un acide carboxylique: 2501-2700 cm^{-1} (large), 1708 cm^{-1} (C=O) (forte). Avec le diazométhane nous avons obtenu l'ester méthylique, cristallin, F. 58-62°. Le SM. indique que le produit principal est l'ester méthylique de l'acide tétracosanoïque: ion moléculaire à *m/e* 382, en mélange avec de petites quantités d'esters méthyliques des acides docosanoïque, M 354, tricosanoïque, M 368, pentacosanoïque, M 396, et hexacosanoïque, M 410.

Fraction B I (Fr. 10-11 SiO₂). - 1. Une première distillation donne une fraction, Eb. 34-40°/0,001 Torr, qui est redistillée. La fraction bouillant à 90-98°/10 Torr est séparée en 3 composants par CPV, soumis chacun à une deuxième CPV. Les quantités obtenues, trop faibles, ne peuvent être identifiées qu'au moyen des SM., IR. et RMN.

Le *premier pic* (a) donne un spectre de masse avec l'ion moléculaire à *m/e* 126 (C₈H₁₄O) et le fragment le plus intense à *m/e* 43. Autres fragments aux *m/e* 68, 41, 55, 27, 97, 93, 126, 83, 108, 111. Spectre IR.: 1705 cm^{-1} (forte) (C=O), 1655 cm^{-1} (C=C), 965 cm^{-1} (moyenne) (C=C *trans*). Une large absorption à 690-700 cm^{-1} indique la présence d'une double liaison *cis*. Le spectre IR. est pratiquement identique au spectre d'un échantillon authentique d'octène-5-one-2 contenant env. 80% de la forme *cis* et 20% de la forme *trans*. Les *T_R* CPV étaient identiques, de même que les spectres de masse et les RMN. (Valeurs δ en ppm des bandes principales: 5,33 (*m*, 2 H); 2,34 (*m*, > 2 H); 2,06 (*s*, 3 H); 0,97 (*t*, 3 H). - Il s'agit sans doute d'un mélange des octène-5-ones-2 *cis* et *trans*.)

Le *deuxième pic* (b) du CPV donne un SM. avec l'ion moléculaire à *m/e* 144 et le fragment le plus intense à *m/e* 60. D'autres fragments (intensités décroissantes) se trouvent aux *m/e* 73, 43, 55, 29, 85, 101, 69, 115, 144, 129. Le spectre est identique à celui d'un échantillon authentique d'acide octanoïque.

Pour le *troisième pic* (c) le SM. indique la présence de l'acide nonanoïque. (Voir fraction B II, 2.)

2. Une deuxième fraction (Eb. 127-135°/10 Torr (bain)) de la redistillation (mentionnée sous 1) est purifiée par CPV. Le spectre IR. (liquide) est identique à celui du linalol. Le spectre de masse donne l'ion moléculaire à *m/e* 154 et le fragment le plus intense à *m/e* 71. D'autres fragments apparaissent aux *m/e* 41, 93, 55, 80, 27, 121, 136, 107, 139, 154. Il s'agit d'une petite quantité de linalol.

Fraction B II. - 1. Une fraction bouillant à 100-145°/0,001 Torr est redistillée; la première fraction obtenue (Eb. 80-88°/0,001 Torr) est refractionnée (Eb. 90-100°/0,1 Torr). Après estérification avec le diazométhane et distillation (Eb. 60°/0,001 Torr, bain), le mélange d'esters obtenus fournit à la CPV 6 pics (a-f); on les identifie par leur spectre de masse:

a) Le *premier pic* a l'ion moléculaire à m/e 158, le fragment le plus intense à m/e 74 et les fragments suivants (intensités décroissantes aux m/e 87, 43, 55, 127, 29, 115, 101, 158, 109, 143. Ce SM. est identique à celui d'un échantillon authentique d'octanoate de méthyle.

b) Le *deuxième pic* a l'ion moléculaire à m/e 172, le fragment le plus intense à m/e 74 et d'autres fragments aux m/e 87, 43, 55, 29, 141, 129, 101, 115, 172. Ce SM. est rigoureusement identique à celui du nonanoate de méthyle.

c) Le *troisième pic*, dont le temps de rétention est compris entre ceux des esters des acides nonanoïque et décanoïque, a d'après son SM. l'ion moléculaire à m/e 184 ($C_{11}H_{20}O_2$), le fragment le plus intense à m/e 69 et d'autres fragments aux m/e 41, 110, 95, 55, 152, 82, 27, 184, 129, 137. Nous supposons que ce produit est un dihydrogéraniate de méthyle.

d) SM. du *quatrième pic*: ion moléculaire à m/e 186, fragment le plus intense à m/e 74, autres fragments aux m/e 87, 43, 55, 143, 29, 69, 155, 107, 129, 186, 115. Ce spectre est identique à celui du décanoate de méthyle.

e) Le *cinquième pic* donne un SM. avec l'ion moléculaire à m/e 182 ($C_{11}H_{18}O_2$), le fragment le plus intense à m/e 69, et d'autres fragments aux m/e 41, 114, 83, 123, 27, 53, 139, 151, 182, 91, 167. Ce SM. est identique à celui d'un échantillon authentique du géraniate de méthyle *cis*.

f) Le *dernier pic* donne un SM. avec l'ion moléculaire à m/e 182; le fragment le plus intense est de nouveau à m/e 69 et on observe encore des fragments aux m/e suivants: 41, 114, 83, 123, 27, 53, 151, 139, 87, 59, 107, 182, 167. Nous supposons qu'il s'agit du géraniate de méthyle *trans*.

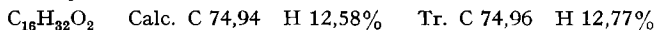
2. Une deuxième fraction (voir sous 1), Eb. 102–110°/0,1 Torr, a été estérifiée avec le diazométhane; les esters sont séparés et purifiés par CPV.

a) Le *premier pic* donne un SM. identique à celui du nonanoate de méthyle avec l'ion moléculaire à m/e 172, le fragment le plus intense à m/e 74 et d'autres fragments aux m/e 87, 43, 41, 55, 69, 29, 141, 129, 101, 109, 172, 152.

b) Le *deuxième pic* donne un SM. identique à celui d'un échantillon authentique de décanoate de méthyle avec l'ion moléculaire à m/e 186, le fragment le plus intense à m/e 74 et d'autres fragments aux m/e 87, 43, 41, 69, 55, 143, 29, 155, 101, 114, 129, 186, 123.

c) Le *troisième pic* est recueilli à l'état pur; son SM. est identique à celui d'un échantillon authentique d'undécanoate de méthyle. L'ion moléculaire se trouve à m/e 200, le fragment le plus intense à m/e 74 et d'autres fragments aux m/e 87, 43, 41, 55, 29, 69, 143, 169, 157, 101, 129, 115.

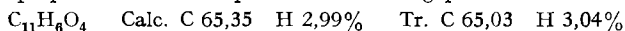
Fraction B III. Par distillation fractionnée on obtient une fraction (Eb. 160°/0,001 Torr) qui cristallise. Après 4 recristallisations dans un mélange de chlorure de méthylène et de pentane elle fond à 60–61,5°. Analyse:



Le spectre IR. montre les bandes typiques d'un acide aliphatique saturé: 2650 cm^{-1} (OH), 1710 cm^{-1} (C=O). Il est identique à celui de l'acide hexadécanoïque.

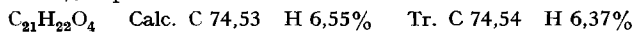
Une partie de cet acide est estérifiée avec le diazométhane, et l'ester obtenu, purifié d'abord par distillation puis par CPV. Le SM., avec l'ion moléculaire à m/e 270, le fragment le plus intense à m/e 74 et d'autres fragments aux m/e 87, 43, 55, 143, 69, 29, 227, 129, 239, 97, 185, 171, 199, 111, 157, 213, est rigoureusement identique à celui d'un échantillon authentique de palmitate de méthyle.

Fraction B IV. Après 4 cristallisations dans l'éthanol, 22 mg d'un produit pur F. 273–275° sont obtenus. Ses propriétés sont identiques à celles du bergaptol.



Spectre IR. (KBr): 3280 cm^{-1} (OH phénol), 1710 cm^{-1} (C=O α,β -insat.). Spectre UV. (EtOH): λ_{max} 221,7 (4,37), 268,8 (4,21) et 313,3 (4,09) $\text{m}\mu$ (log ϵ).

Fraction C. Les fractions 12–15 du chromatogramme sur SiO_2 donnent 34 g d'un produit cristallin. Une partie est recristallisée 3 fois dans un mélange de chlorure de méthylène et d'éther de pétrole (Eb. 30–50°); le point de fusion monte à 55,5–56°.



Spectre IR.: 1730 cm^{-1} (δ -lactone α,β -insaturée), 1625 cm^{-1} (C=C), 1122 cm^{-1} (R–O–R), 822 cm^{-1} (>C=C<). Ces résultats confirment la présence de la bergamottine.

Les eaux-mères sont estérifiées avec le diazométhane et distillées; la fraction avec Eb. 120°/0,001 Torr est finalement purifiée par CPV (250°). Le pic recueilli est, d'après le SM., un mélange d'esters aux poids moléculaires 264, 294, 296, 298 et 326, et nous supposons qu'il s'agit d'un

mélange des esters méthyliques des acides suivants: hexadécatriénoïque, octadécadiène-9,12-oïque, octadécène-9-oïque, octadécanoïque et eicosanoïque.

Fractions D et F. Les fractions 16–17 et 22–23 du chromatogramme sur SiO_2 ont le même aspect sur les chromatoplaques. Elles sont réunies et distillées: Eb. 60–130°/0,001 Torr. On sépare par filtration et recristallise 3 fois dans l'éthanol la partie cristallisée du distillat, F. 146,5–147,5°. D'après le F. et la valeur Rf sur la chromatoplaque, il s'agit de limettine. (Voir encore fraction G.) Les eaux-mères de la distillation ci-dessus sont d'abord redistillées (Eb. 90–120°/0,001 Torr) puis purifiées par CPV. Finalement, la CPV permet de les séparer en trois pics a), b) et c), recueillis purs pour l'analyse par SM.

Le SM. du pic a) a l'ion moléculaire à m/e 154. Le fragment le plus intense à m/e 69, autres fragments aux m/e 41, 93, 59, 29, 121, 55, 136, 81, 111, 154. Ce spectre est identique à celui du géranol, contenant de petites quantités d' α -terpinéol.

Le SM. du pic b) a l'ion moléculaire à m/e 164; c'est en même temps le fragment le plus intense. D'autres fragments apparaissent aux m/e 110, 79, 149, 122, 55, 135, 41, 93, 67, 27. Ce SM. est rigoureusement identique à celui d'un échantillon authentique de jasmone *cis*.

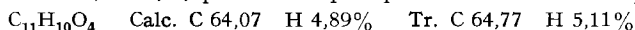
Le SM. du pic c) correspond à celui de la jasmone *trans* contenant une petite quantité de dihydrojasmone. Ion moléculaire à m/e 164 (et un peu à m/e 166, dihydro), fragment le plus intense aussi à m/e 164 et autres fragments aux m/e 110, 55, 41, 79, 149, 122, 67, 135, 93 et 27³⁾.

Le spectre IR. de la jasmone *cis* et *trans* (mélange) est identique au spectre d'un échantillon synthétique authentique de ce mélange.

Fraction E. – 1. Les fractions 18–21 sont réunies. Après 3 distillations fractionnées, on purifie finalement par CPV une première fraction avec Eb. 80°/0,5 Torr. On recueille un pic pour le SM., qui donne l'ion moléculaire et le fragment le plus intense à m/e 164. D'autres fragments sortent aux m/e 110, 79, 55, 149, 41, 122, 135, 93, 67, 27. Ce SM. est identique à celui d'un échantillon authentique de jasmone *cis* et *trans*. (Voir fractions D et F.)

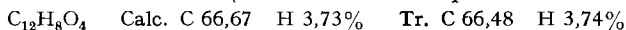
2. Une deuxième fraction, Eb. 128–135°/0,5 Torr, est purifiée par 3 CPV consécutives et on recueille finalement un pic dont le SM. donne l'ion moléculaire à m/e 182 ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$), le fragment le plus intense à m/e 68 et d'autres fragments (intensités décroissantes) aux m/e 109, 69, 99, 43, 55, 122, 27, 81, 167, 139, 149. La faible quantité de ce produit ne nous a pas permis d'en achever l'identification.

Fraction G. Les fractions 24–28 du chromatogramme sur SiO_2 sont cristallisées et identiques, d'après les chromatogrammes sur couches minces; toutes contiennent les 2 mêmes produits (dont le bergaptène). Après un essai infructueux de purification par sublimation fractionnée, on a rechromatographié 8,1 g du mélange sur 400 g de SiO_2 , mais sans obtenir la séparation voulue. Une fraction de 116 mg de ce deuxième chromatogramme est chromatographiée sur 22 feuilles de papier SCHLEICHER & SCHÜLL 2043 b mgl, dans le système diméthylformamide/cyclohexane-acétate d'éthyle (5:1) [14]. La zone correspondant au produit inconnu est extraite (chloroforme-eau 1:1) et cristallisée: F. 145–147°. Après 3 recristallisations (chlorure de méthylène-pentane) on obtient un produit F. 148,5–149,5°, qui ne donne plus qu'une seule tache sur les plaques.



Spectre IR. (KBr): 1720 cm^{-1} (lactone α, β -insat.), 1610 cm^{-1} (C=C), 1220, 1240 cm^{-1} (Ar-O-R), 815 cm^{-1} (>C=C<). Spectre UV. (éthanol): λ_{max} 209,4 (4,36), 241,1 (3,75), 255 (3,74) et 324,5 (4,09) $\text{m}\mu$ (log ϵ). Le spectre de masse donne l'ion moléculaire et le fragment le plus intense à m/e 206 et d'autres fragments aux m/e 178, 163, 135, 69, 89, 92, 63, 73, 51, 38, 120, 106, 149, 27, 216. Ce SM. ainsi que les autres résultats analytiques correspondent rigoureusement à ceux donnés par la limettine.

Fraction H. Les fractions 29–35 du chromatogramme sur SiO_2 sont cristallisées et identiques. Elles sont réunies et recristallisées 3 fois (chloroforme-éther de pétrole Eb. 80–100°): F. 189–190°.



Spectre IR.: 1722 cm^{-1} (C=O δ -lactone $\alpha\beta$ -insat.), 1210 cm^{-1} (éther arylique), 1120 cm^{-1} (R-O-R). Les résultats analytiques démontrent qu'il s'agit du bergaptène.

Les microanalyses et les mesures spectrophotométriques (IR. et UV.) ont été effectuées dans notre service de chimie physique (Dr. E. PALLUY).

³⁾ Nous remercions le Dr E. DEMOLE de notre Laboratoire de nous avoir fourni les échantillons des jasmones.

SUMMARY

Analysis of the acid-lactonic parts of bergamot oil (*Citrus bergamia*, Risso, from Calabria, Italy) by chromatographic (Column, thin-layer, paper, vapour phase) and spectrometric (mass, NMR., IR., UV.) methods has confirmed previous results and in addition revealed the presence of *cis* and *trans* jasmone, dihydrojasmone, *cis* and *trans* 5-octen-2-one, the following saturated fatty acids: octanoic, nonanoic, decanoic, undecanoic, hexadecanoic, octadecanoic, eicosanoic, tetracosanoic, small quantities of docosanoic, tricosanoic, pentacosanoic, hexacosanoic acid, and two unsaturated acids: 9-octadecenoic and 9,12-octadecadienoic. We have further identified *cis* geranic acid, possibly *trans*- and dihydrogeranic acid.

Laboratoires de Recherches FIRMENICH & CIE, Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Lit. générale consultée: E. GUENTHER, The Essential Oils, Vol. III, p. 271, New York 1949; E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, Die Ätherischen Öle, Band V, p. 566, Vierte Auflage von W. TREIBS, Berlin 1959; F. LA FACE, *Essenze Derivati Agrumari* 29, 45 (1959) (Réf. Miltitzer Berichte über Ätherische Öle, Riechst. usw., Ausgabe 1960).
- [2] F. LA FACE, *La France et ses Parfums* 3, 44 (1960).
- [3] C. POMERANZ, *Mh. Chem.* 12, 379 (1891); 14, 28 (1893).
- [4] E. SPÄTH & L. SOCIAS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 67, 59 (1934).
- [5] H. v. SODEN & W. ROJAHN, *Pharmaz. Ztg.* 46, 778 (1901).
- [6] E. SPÄTH & P. KAINRATH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 70, 2272 (1937).
- [7] A. HESSE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 32, 2616 (1899); L. RUZICKA & M. PFEIFFER, *Helv.* 76, 1208 (1933).
- [8] Bericht von SCHIMMEL & Co., Oktober 1903, 56.
- [9] F. ELZE, *Riechstoffindustrie* 7926, 181.
- [10] H. SCHMIDT, *Chem. Ber.* 80, 538 (1947).
- [11] L. CROMBIE & S. H. HARPER, *J. chem. Soc.* 1952, 869.
- [12] E. DEMOLE, E. LEDERER & D. MERCIER, *Helv.* 45, 675 (1962).
- [13] S. KATSURA, M. INDO & T. YOSHIDA, *Fruits* 77, 146 (1962) (réf. *Essenze, Derivati Agrumari* 32, 283 (1962)).
- [14] E. SUNDT, *J. Chromatography* 6, 475 (1961).

52. Odeur et constitution XXII [1]¹⁾Les *cis*- et *trans*-*p*-menthènes-8

par Alan F. Thomas et M. Stoll

(19 XII 63)

Le *p*-menthène-8 a été signalé plusieurs fois dans la littérature [2], mais sans précisions sur sa stéréochimie. Dans le présent article, nous décrirons les isomères *cis*- (I) et *trans*- (II), dont les propriétés spectrales et organoleptiques sont assez différentes.

Nous avons préparé ces menthènes à partir de l'époxyde de limonène (III). Ce dernier, traité avec l'éthérate du trifluorure de bore dans le diméthylsulfoxyde,

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 416.