

## 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* 17, 146 (1962) (réf. *Essenze, Derivati Agrumari* 32, 283 (1962)).
- [14] E. SUNDT, *J. Chromatography* 6, 475 (1961).

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

par Alan F. Thomas et M. Stoll

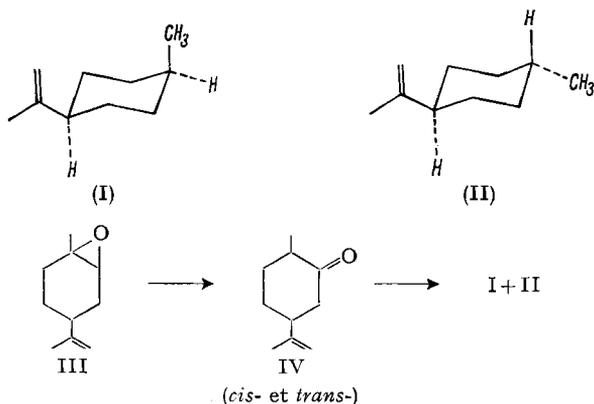
(19 XII 63)

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,

<sup>1)</sup> Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 416.

n'a pas livré, comme on aurait pu s'y attendre d'après COHEN & TSUJI [3], un cétoalcool, mais un mélange de dihydrocarvones isomères (IV). Ce mélange, soumis à une réduction de WOLFF-KISHNER, donna alors le mélange des deux menthènes-8 qui furent par la suite séparés par chromatographie en phase gazeuse.



Le *trans*-menthène-8 fut élué le premier<sup>2)</sup> d'une colonne polaire (nous avons trouvé le même ordre d'éluion pour les *trans*- et *cis*-*p*-menthanes, pour lesquels il existe une très bonne attribution de conformation [5]), et hydrogéné en un seul produit, dont le spectre de masse était identique à celui du *trans*-*p*-menthane<sup>3)</sup> (et non du *cis*-), ce qui prouve qu'il s'agissait effectivement du composé *trans*. Cette attribution est confirmée par les indices de réfraction et les densités des deux men-

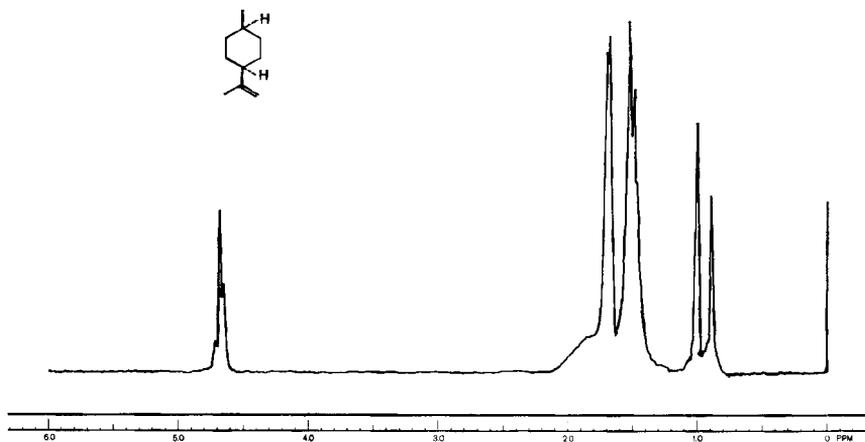


Fig. 1. Spectre de résonance magnétique nucléaire du *cis*-*p*-menthène-8

<sup>2)</sup> BARON & MAUME [4] ont fait un exposé concernant les temps de rétention des différents isomères *cis* et *trans* de quelques menthanes oxygénés.

<sup>3)</sup> THOMAS & WILLHALM [10] ont trouvé que les fragments dus à l'ion moléculaire ( $m/e$  140) et à  $C_7H_{13}$  ( $m/e$  97) sont plus importants dans le spectre de masse du *trans*- que dans celui du *cis*-*p*-menthane.

thènes. Le composé *cis*-, qui a des valeurs plus élevées [6], est donc plus polaire et plus fortement retenu sur la colonne de chromatographie gazeuse que le composé *trans*-. Les spectres de résonance magnétique nucléaire montrent (fig. 1 et 2) une augmentation assez marquée des couplages non résolus entre les hydrogènes axiaux dans le composé *trans* (II, fig. 2), comme on pouvait d'ailleurs s'y attendre d'après les travaux de LEMIEUX *et al.* [7].

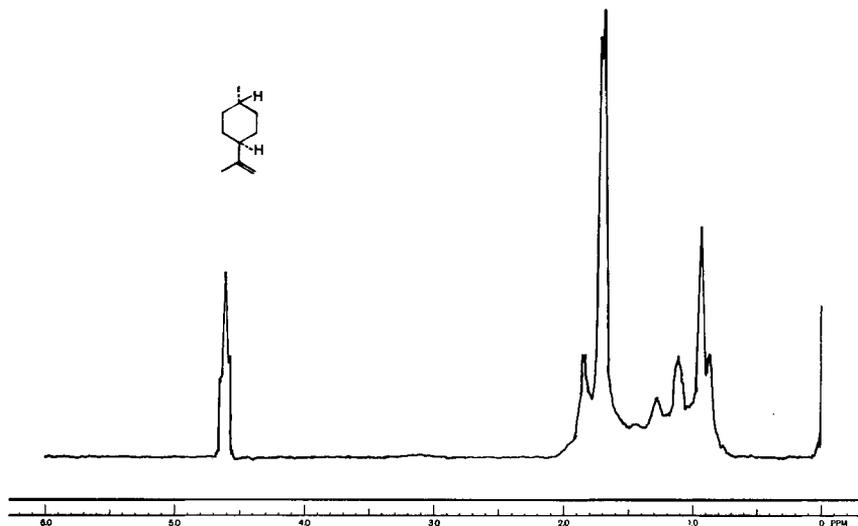


Fig. 2. Spectre de résonance magnétique nucléaire du *trans*-p-menthène-8

L'odeur du *cis*-menthène-8 (I) est typiquement «hydrocarbure» et sans grand intérêt, mais le *trans*-menthène-8 (II) possède une odeur qui le rapproche du limonène, orangée et douce, probablement par suite des dimensions moléculaires très proches de ces deux substances.

Nous tenons à remercier le Dr B. WILLHALM des discussions utiles que nous avons eues avec lui au sujet des spectres de masse et de RMN.

### Partie expérimentale

La chromatographie fut effectuée au moyen du chromatographe 59T de E. PALLUY de notre Compagnie (construit par PYROR S.A., Genève) sur une colonne de Carbowax sur Chromosorb W, de 9 mm de diamètre, qui permet l'injection de 50  $\mu$ l. Les spectres IR. furent mesurés avec l'appareil 125 de PERKIN-ELMER, les spectres de RMN. avec l'appareil A60 de VARIAN en solution  $\text{CCl}_4$  avec le tétraméthylsilane comme référence interne, et les spectres de masse, avec l'appareil CH-4 d'ATLAS.

L'époxyde de limonène fut préparé par action de l'acide peracétique sur le (+)-limonène en solution chloroformique, et purifié par distillation [8].

Dihydrocarvone (IV) [9]. On chauffe à 80° pendant 15 h 20 g d'époxyde de limonène avec 50 ml de diméthylsulfoxyde anhydre et 0,15 ml d'éthérate de trifluorure de bore. On ajoute 0,07 ml de  $\text{BF}_3$ -éthérate tout en maintenant le chauffage; après 5 h on ajoute encore 0,05 ml de  $\text{BF}_3$ -éthérate, et on chauffe encore 4 h. Le mélange refroidi est versé sur de la glace, extrait au chloroforme, lavé à l'hydrogénocarbonate et à l'eau, séché et distillé. Eb. 97–115°/12 Torr.

La chromatographie en phase gazeuse montre deux fractions principales, dont la première représente 70%, et la deuxième, 30% de la partie dihydrocarvone.

*Menthène-8*. On porte à reflux 12 g de dihydrocarvones, 6 g d'hydrate d'hydrazine et 50 ml d'éthanol pendant deux heures, puis on concentre à moitié, verse la solution dans 60 ml d'une solution éthanolique d'éthylate de sodium préparée à partir de 4 g de sodium et chauffe le tout 12 h en tube scellé à 180°. La solution est diluée à l'eau, et le produit, extrait au pentane et distillé. La fraction à Eb. 68–82°/80 Torr consiste principalement en deux substances; celles-ci sont séparées par chromatographie gaz-liquide préparative. Il s'agit de:

*Trans-menthène-8*:  $n_D^{20} = 1,4502$ ,  $d_4^{20} = 0,8140$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -55^\circ$  ( $c = 1$  dans  $\text{CHCl}_3$ ). Tr. C 86,82 H 13,05%.  $\tilde{\nu}_{\max}^{\text{liq}}$  3088, 3075, 1642, 885 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) et 1167 et 1054  $\text{cm}^{-1}$  (mais sans absorption importante à 1213, 1080 et 627  $\text{cm}^{-1}$ ).

*Cis-menthène-8*:  $n_D^{20} = 1,4594$ ,  $d_4^{20} = 0,8320$ ,  $[\alpha]_D^{22} = -55^\circ$  ( $c = 1$  dans  $\text{CHCl}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  Calc. C 86,88 H 13,12% Tr. C 87,30 H 13,05%

$\tilde{\nu}_{\max}^{\text{liq}}$  3085, 3070, 1642, 882 ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) et 1213, 1080 et 627  $\text{cm}^{-1}$  (mais sans absorption importante à 1167 et 1054  $\text{cm}^{-1}$ ).

*Hydrogénation du trans-p-menthène-8*. On agite une solution de 27 mg de *trans-p*-menthène-8 dans 10 ml d'alcool à 96% dans l'hydrogène en présence de platine sur charbon actif. 1 mol. d'hydrogène est absorbée en 12 min. On filtre et évapore le solvant. Le résidu (20 mg) est dilué, extrait au pentane, concentré avec une colonne WIDMER, et purifié par chromatographie gazeuse. Le produit possède un spectre de masse identique à celui du *trans-p*-menthane préparé par l'hydrogénation de limonène.

#### SUMMARY

Pure *cis*- and *trans-p*-menth-8-ene are described. Only *trans-p*-menth-8-ene possesses the orange odour of limonene.

FIRMENICH & CIE  
Laboratoires de Recherches, Genève

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] N° XXI: M. WINTER, *Helv.* 46, 1792 (1963).
- [2] J. COLONGE & J. CRABALONE, *Bull. Soc. chim. France* 1959, 1505; J.-F. SAUVAGE, R. H. BAKER & A. S. HUSSEY, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 6090 (1960); F. W. SEMMLER & C. RIMPEL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39, 2584 (1906); N. KISHNER, *Ж* 43, 951 (1911); F. W. SEMMLER & J. FELDSTEIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 47, 386 (1914).
- [3] T. COHEN & T. TSUJI, *J. org. Chemistry* 26, 1681 (1961).
- [4] C. BARON & B. MAUME, *Bull. Soc. chim. France* 1962, 1113.
- [5] H. VAN BEKKUM, D. MEDEMA, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 81, 269 (1962) et autre littérature citée là.
- [6] K. VON AUWERS, *Liebigs Ann. Chem.* 420, 92 (1920); voir aussi l'histoire de cette règle dans H. VAN BEKKUM, A. VAN VEEN, P. E. VERKADE & B. M. WEPSTER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 80, 1810 (1961).
- [7] R. U. LEMIEUX, R. K. KULLING, H. J. BERNSTEIN & W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 6098 (1958).
- [8] Voir par ex. A. KOETZ & T. STECHE, *J. prakt. Chem.* [2] 107, 193 (1924); H. SCHMIDT, *Chem. Ber.* 82, 11 (1949); Brev. suisse N° 360990 (FMC Corporation, 1962). Voir W. F. NEWHALL, *J. org. Chemistry* 26, 185 (1964), pour la stéréochimie de cette réaction.
- [9] Voir par ex. E. E. ROYALS & L. L. HARREL, *J. Amer. chem. Soc.* 77, 3405 (1955).
- [10] A. F. THOMAS & B. WILLHALM, *Helv.* 47, 475 (1964).