

- [22] G. FRAENKEL, R. E. CARTER & J. H. RICHARDS, J. Amer. chem. Soc. *82*, 5846 (1960); vgl. auch G. SCHEIBE, W. SEIFFERT, H. WENGENMAYR & C. JUTZ, Ber. Bunsenges. physik. Chem. *67*, 560 (1963).
- [23] Schriftl. Mitteilung von Prof. DE LA MARE (1964).
- [24] W. KOCH, Diss. ETH, Zürich 1964.
- [25] L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, J. Amer. chem. Soc. *73*, 462 (1951).
- [26] J. A. KETELAAR, J. Physique Radium *15*, 197 (1954).
- [27] R. M. KEEFER & L. J. ANDREWS, J. Amer. chem. Soc. *77*, 2164 (1955).
- [28] M. TAMRES, D. R. VIRZI & S. SEARLES, J. Amer. chem. Soc. *75*, 4358 (1953).
- [29] Persönl. Mitteilung von Prof. J. N. MURRELL (1964).

60. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCVI [1] Sur la déshydratation du linalol et la préparation de β -myrcène et de *trans*- β -ocimène

par Yves-René Naves et Francesco Bondavalli

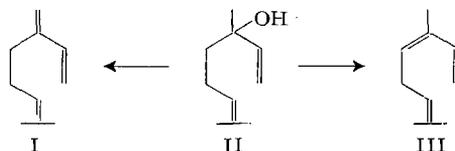
(19 II 65)

On utilise, pour préparer le β -myrcène (I) au laboratoire, la déshydratation du linalol (II) au moyen d'une faible proportion d'iode. Ce procédé, proposé par BROOKS & HUMPHREY [2], a été étudié, notamment, par ARBUSOW & ABRAMOW [3]. Ces derniers auteurs ont obtenu 33,7% de myrcène dont la formation était accompagnée de celle d'un isomère isopropénylique. HOULIHAN, LEVY & MAYER [4] ont porté le rendement à 41%.

Ayant répété à plusieurs reprises la déshydratation du linalol par l'iode selon ARBUSOW & ABRAMOW, nous avons fait cette constatation inédite et importante que le β -myrcène formé (45%) est toujours accompagné de β -ocimène (III) *cis* et *trans* (en moyenne 16%) ainsi que de faibles proportions (moins de 1%) d'autres hydrocarbures: dipentène, *p*-cymène, allo-ocimène, néo-allo-ocimène. Tous ces produits ont été caractérisés par leurs temps de rétention en chromatographie de vapeurs et par leurs spectres IR.

L'ocimène est obtenu à côté du myrcène lorsque l'on déshydrate le linalol sur l'hydrogénosulfate de potassium [5] ou en le faisant passer sur du cuivre à haute température [6], et également dans la pyrolyse de l'acétate de linalyle [7].

Le β -myrcène et le *trans*- β -ocimène étant aisément séparables par distillation à l'aide d'une colonne d'efficacité moyenne, la déshydratation du linalol selon ARBUSOW & ABRAMOW constitue un procédé pratique d'obtention de β -myrcène à 97–98% de pureté, tout comme la pyrolyse de l'acétate de linalyle. Mais elle conduit aussi au *trans*- β -ocimène mélangé de 7% au plus de son isomère, tandis que la seconde méthode livre un mélange d'environ 2/3 de *trans*- pour 1/3 de *cis*- β -ocimène.



L'un de nous (F. B.) a bénéficié du soutien financier du ROTARYCLUB d'Italie.

Partie expérimentale. — On a suivi le mode opératoire publié par ARBUSOW & ABRAMOW, en utilisant une pression réduite à 250 Torr, et du (\pm) linalol synthétique (HOFFMANN-LA ROCHE & CIE S.A.).

On a obtenu, en moyenne de trois opérations, par 1000 g de linalol chargé, 380 g de β -myrcène à 98%; 139 g de β -ocimène (7% *cis*, 91% *trans*) et récupéré 180 g de linalol non transformé. Les distillations ont été effectuées sous 20 Torr à travers des colonnes de WIDMER de 900 mm de longueur active, en présence de 0,5%₁₀₀ d'hydroquinone.

Les analyses par chromatographies de vapeurs ont été effectuées dans un appareil modèle 720 de la F. & M. SCIENTIFIC CORPORATION, à 100° et 120°, avec des colonnes de 0,45 cm de diamètre et de 200 cm de longueur, remplies de Reoplex 400 de GEIGY à 20% sur célite, dans un courant d'hélium de 60 ml/min. Les substances ont été isolées dans les mêmes conditions, sauf que la colonne avait 0,9 cm de diamètre, dans un appareil Aerograph Autoprep. A 700 de WILKENS INSTR. RES. — Les spectres IR. ont été enregistrés sur INFRACORD.

Caractères du β -myrcène: $n_D^{20} = 0,7893$; $n_D^{20} = 1,4702$; absorption UV. (*n*-heptane): $\lambda_{max} = 224 \text{ nm}^1$; $\epsilon = 17500 (\pm 800)$ [8].

Caractères du *trans*- β -ocimène (avec 3% de *cis*- β -ocimène): $n_D^{20} = 0,8018$; $n_D^{20} = 1,4880$; absorption UV. (*n*-heptane): $\lambda_{max} = 233 \text{ nm}$; $\epsilon = 26500 (\pm 800)$ [9].

SUMMARY

The linalol treated by iodine at 140–150°C loses water and yields a mixture of β -myrcene (45%) and *trans*- β -ocimene (16%).

Laboratoires de Recherches de
GIVAUDAN, SOCIETE ANONYME,
1214 Vernier (Genève)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CXCV^e comm.: Helv. 47, 1833 (1964).
- [2] B. T. BROOKS & I. HUMPHREY, J. Amer. chem. Soc. 40, 845 (1918).
- [3] B. A. ARBUSOW & W. S. ABRAMOW, Ber. deutsch, chem. Ges. 67, 1942 (1934).
- [4] W. J. HOULIHAN, J. LÉVY & J. MAYER, J. Amer. chem. Soc. 81, 4693 (1959).
- [5] M. GÜNZL-SCHUMACHER & U. WICKLER, Chem. Ber. 93, 974 (1960).
- [6] E. KLEIN & W. ROJAHN, Chem. Ber. 97, 2401 (1964); F. H. A. RUMMENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 83, 901 (1964).
- [7] G. OHLOFF, J. SEIBL & E. SZ. KOVÁTS, Liebigs Ann. Chem. 675, 83 (1964).
- [8] Y. R. NAVES & P. TULLEN, Helv. 43, 1623 (1960).
- [9] H. FARNOW & F. PORSCH, Bull. Dragoco 8, 185 (1961); E. Sz. Kováts, Helv. 46, 2720 (1963)

¹) Conformément aux règles de l'IUPAC, l'ancienne désignation $m\mu$ est remplacée par nm (= nanomètre), NDLR.