

nisse eingehalten werden, oder die Analysenlösung muss abgepuffert werden, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass keine das Komplexbildungsgleichgewicht störenden Ionen zugeführt werden und die Leitfähigkeit der Analysenlösung unter derjenigen der Elektrodenraumlösung bleibt.

Fig. 6 zeigt, dass die stöchiometrische Gleichung (3) innerhalb der Fehlergrenzen erfüllt ist (Abweichung vom Sollwert ca. 10%). Die Streuung der Methode beträgt in dieser Versuchsreihe ca. 1,5 ng (Standardabweichung).

ZUSAMMENFASSUNG

Nanogrammmengen von Kobalt und anderen Schwermetallen können komplexometrisch bestimmt werden mit ^{60}Co als radioaktivem Indikator, indem Kation und Chelat papierelektrophoretisch getrennt werden.

Zürich, Gerichtlich-Medizinisches Institut
der Universität

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. SCHUMACHER & H. J. STREIFF, *Helv.* **41**, 1771 (1958).
- [2] E. SCHUMACHER & W. FRIEDLI, *Helv.* **43**, 1013 (1960).
- [3] J. STARY & J. RUZICKA, *Talanta* **11**, 697 (1964).
- [4] W. FRIEDLI & E. SCHUMACHER, *Helv.* **44**, 1829 (1961).

120. Etudes sur les matières végétales volatiles CXCVIII [1] Contribution à la connaissance des farnésènes

par Yves-René Naves

(29 I 66)

Nous avons rencontré, au cours d'une étude des constituants de l'huile essentielle de palmarosa, étude dont il sera rendu compte ultérieurement, un mélange de sesquiterpènes hydrogénable en farnésane, mais dont la résolution en ses composants n'a pu être accomplie qu'en partie en raison d'isomérisations ou de polymérisations.

Notre connaissance de ce mélange a été toutefois grandement facilitée par l'étude des farnésènes préparés par la déshydratation de farnésols ou de nérolidols. Cette étude a mis en évidence des allofarnésènes qui sont des analogues d'allo-ocimènes et dont les mélanges d'isomères constituent, au moins en partie, ainsi que nous venons de le constater, le «sesquictronellène» de SEMMLER & SPORNITZ [2] et le «sesquiterpène aliphatique» extrait en 1932 de l'huile essentielle d'ylang-ylang des Iles Comores par GLICHITCH et nous-même [3].

Etant donné l'étroite parenté qui lie les farnésols au géraniol et au nérol, les nérolidols au linalol, on pouvait s'attendre à rencontrer parmi les produits de déshydratation de ces alcools sesquiterpéniques les analogues de ceux de la déshydratation du géraniol, du nérol ou du linalol. Cette dernière a été étudiée par divers auteurs; elle donne du β -myrcène, des *cis*- et *trans*-ocimènes, et ceux-ci sont en partie isomérisés en

Chromatographies de vapeurs et chromatographies en couche mince ont révélé la complexité de la composition des fractions sesquiterpéniques, lesquelles renfermaient plus de douze constituants. Encore que les chromatographies de vapeurs analytiques aient donné lieu à des séparations nettes, les chromatographies de vapeurs préparatives ont été beaucoup moins satisfaisantes. Quant aux distillations, elles ont entraîné des modifications notables, notamment par la production d'allofarnésènes et de triterpènes, de sorte que nous n'avons abouti qu'à l'isolement du *trans*- β -farnésène, du β -bisabolène, de l' α -curcumène et du mélange des allofarnésènes *cis* et *trans* (C-10, C-11).

L'isolement du mélange des allofarnésènes fut relativement aisé. Il fut suivi par la mesure de n_D . Il a été possible d'atteindre des fractions distillées ayant pour n_D 1,5420 à 1,5428, ne renfermant plus, d'après les chromatographies, ni farnésènes, ni bisabolènes, ni α -curcumène, et dont l'hydrogénation a conduit au farnésane chromatographiquement pur. Les caractères du farnésane ont été comparés à ceux de préparations antérieurement décrites:

Origine	Référence	d	n_D	RM _D
hydrogénation de farnésènes	[6]	0,7767/20°	1,4360/20°	71,51
hydrogénolyse de farnésols	[6]	0,7772/20°	1,4364/20°	71,56
<i>ditto</i>	[17]	0,7682/25°	1,4303/25°	71,47
<i>ditto</i>	[18]	0,7707/20°	1,4320/20°	71,47
hydrogénolyse de nérolidols	[19]	0,7721/20°	1,4325/20°	71,37
ce travail	—	0,7720/20°	1,4326/20°	71,38

L'étude des fractions successives d'allofarnésènes, à point d'ébullition croissant, par chromatographies de vapeurs, a mis en évidence la présence de deux constituants seulement, la proportion du plus rapidement élué décroissant de 60 à 40%. Il s'agit du *trans*-allofarnésène, et notre observation rejoint celle de THEIMER [14] relative à l'ordre d'éluion des allo-ocimènes, observation inexactement citée par KLOUWEN & TER HEIDE [13]; pour ceux-ci le *trans*-allo-ocimène posséderait le volume de rétention le plus élevé.

En chromatographie sur plaque de silice, dans l'hexane, les deux isomères donnent des R_f voisins (0,67–0,68): les taches sont sensiblement confondues. Et durant le trajet se produit une polymérisation qui se révèle dans une traînée sensiblement triangulaire, pointe en bas. Sur plaque d'alumine, cette traînée est insignifiante. L'adjonction de nitrate d'argent (15 et 25%) à la silice n'avantage pas sensiblement la séparation.

Des distillations répétées des fractions n'améliorent pas valablement la séparation des isomères; elles provoquent, par contre, de fortes pertes, notamment par dimérisation. Ce fut aussi le cas de tentatives effectuées par chromatographies de vapeurs préparatives.

Les écarts dans les caractères (d_4^{20} , absorption UV.) des deux fractions extrêmes par leur n_D^{20} (1,5420 et 1,5428) sont compris dans les limites des erreurs de mesure. Il ne sera donc fait état que des mélanges de fractions ayant $n_D^{20} = 1,5426 - 1,5428$; $d_4^{20} = 0,8422$. La réfraction moléculaire: 76,67, donne une exaltation spécifique de

3,46: celle-ci est un peu plus basse que celles des préparations d'allo-ocimènes, qui vont de 4,13 à 4,42.

L'absorption UV. des solutions heptaniques présente trois maximums à 267, 277 et 288 nm avec des ϵ respectifs de 31500, 42000 et 32700. Elle est parfaitement caractéristique d'un triène conjugué et très voisine de celles des allo-ocimènes [10] [12] [14] [20] [21].

L'absorption IR. est aussi très ressemblante à celle des allo-ocimènes [10] [12] [14] [20]. Elle est notamment caractérisée par les bandes de 1672, 1644, 1629 et 1598 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence dans l'édifice triénique, une bande faible de 1672 cm^{-1} ayant trait à l'insaturation sur C-2. Les vibrations gauches des C-H éthyléniques sont manifestes à 958 cm^{-1} (-CH=CH- *trans*), à 827 et 798 cm^{-1} , cette dernière bande étant relative au C-H avec C-11.

Le spectre de RMN. est d'une analyse plus difficile, en particulier dans le domaine des protons éthyléniques, car il est la superposition des spectres de deux isomères.

Les cinq protons éthyléniques donnent un ensemble complexe de résonances entre τ 3,39 et 5,37. Les quatre protons méthéniques développent un fort doublet apparent $\tau = 7,88$ et 7,92. Les protons des méthyles donnent trois pics de τ 8,23, 8,33 et 8,38.

Ces résonances des méthyles sont compatibles avec la structure des alfofarnésènes. On était en effet en droit d'attendre l'existence de signaux d'environ 8,33 et 8,40 d'après les travaux de divers auteurs [22] [23], le premier signal correspondant au méthyle *cis*, le second au méthyle *trans* géminés. Aux méthyles portés sur la chaîne triénique devaient correspondre des résonances dans des champs plus faibles (cas du lycopène, voy. [24]). Elles se trouveraient dans le pic $\tau = 8,23$ qui apparaît unique dans les conditions de nos mesures: ici une distinction entre isomères *cis* et *trans* (C-10, C-11) n'est plus perçue. Enfin la résonance du méthyle en 12, déterminée par le couplage spin-spin avec le proton sur C-11 donnerait le doublet dont l'un des pics a $\tau = 8,33$ et dont l'autre est noyé dans le signal sommé à $\tau = 8,23$, avec un $J = 5$ à 7 c/s. Effectivement, l'intégration indique des nombres presque égaux de protons par 1 e pic de $\tau = 8,23$ d'une part et par l'ensemble des pics de $\tau = 8,33$ d'autre part.

La connaissance des alfofarnésènes nous a conduit à reconsidérer, en raison de ses caractères réfractométriques, le «sesquiterpène aliphatique» isolé en 1932 [3] de l'huile essentielle d'ylang-ylang des Iles Comores. Il a pu être extrait, par distillations fractionnées, d'une huile essentielle de la même origine. Il y succédait aux cadinènes, constituants déjà reconnus [25], et aussi au *trans*- β -farnésène, au β -bisabolène et à l' α -curcumène, constituants jusqu'à présent inédits.

La réfraction du produit isolé, $n_D^{20} = 1,5428$, était voisine de la valeur déjà observée, mais la masse volumique 0,842 (20/4°) était plus basse ($d^{15} = 0,8502$, soit environ $d^{20} = 0,846$). Le produit était, cette fois, dépourvu de pouvoir rotatoire (précédemment $\alpha_D = + 1^{\circ}15'$). Il renfermait, d'après les chromatographies de vapeurs, deux constituants en proportions sensiblement égales. Il a été identifié aux mélanges d'alfofarnésènes par les volumes de rétention, les spectrométries UV., IR. et de RMN.

Il est possible que la fraction d'essence d'ylang-ylang dans laquelle HEROUT & DIMITROV [25] ont identifié un farnésène ait aussi renfermé les alfofarnésènes, hypothèse que suggère son indice de réfraction élevé (1,5178). La question est ouverte de

savoir si les allofarnésènes sont des produits biologiques ou s'ils sont des artefacts résultants par exemple de l'effet des distillations prolongées sur les α -farnésènes éventuellement préexistants. Ni les chromatographies de vapeurs, ni les absorptions UV. des fractions brutes de sesquiterpènes ne révèlent *nettement* la présence d'allofarnésènes.

Un autre sesquiterpène aliphatique demeurait mal connu. Il s'agit du sesquictronellène extrait de l'essence de citronnelle de Ceylan par les chimistes de SCHIMMEL et par SEMMLER & SPORNITZ [2], mais qui n'a pu y être retrouvé par HEROUT, KOLOŠ & PLIVA [26]. Nous l'avons extrait d'une fraction sesquiterpénique $C_{15}H_{24}$ ayant $n_D^{20} = 1,5355$ et renfermant six constituants d'après la chromatographie de vapeurs. Deux d'entre eux avaient les mêmes volumes de rétention que les allofarnésènes, et la courbe d'absorption UV. montrait le maximum de 278 nm ($\epsilon = 33000$) avec les deux inflexions à 268 nm ($\epsilon = 27000$) et 290 nm ($\epsilon = 27500$); le spectre IR. renfermait toutes les absorptions des allofarnésènes. On peut donc admettre l'identité du sesquictronellène avec les allofarnésènes.

Mais dès lors, le fait que SEMMLER & SPORNITZ aient obtenu par l'action de l'acide formique sur l'hydrocarbure un mélange de monocyclo- et de bicyclo-sesquictronellènes ayant $\alpha_D = +56^\circ$ devient énigmatique, et d'ailleurs leur octahydro-sesquictronellène, que nous identifions au farnésane, était dépourvu de pouvoir rotatoire.

Le recours à des distillations et à la chromatographie de vapeurs préparative a permis d'extraire du produit de la déshydratation des farnésols le constituant majeur; il s'agit d'un β -farnésène. Cet hydrocarbure: $d_4^{20} = 0,8346$; $n_D^{20} = 1,4891$; $RM_D = 70,64$, développe un spectre IR. sensiblement identique à celui mesuré par ŠORM et coll. [27]. Les autres caractères physiques sont du même ordre que ceux de préparations réalisées en partant de l'huile essentielle de houblon ($d_4^{20} = 0,8363$; $n_D^{20} = 1,4899$) [7] et de l'huile essentielle de camomille ($d_4^{20} = 0,8354$; $n_D^{20} = 1,4879$) [6] par les auteurs tchèques. L'ozonolyse du farnésène extrait de l'essence de houblon leur a indiqué la présence de 1,72 groupe $>C=CH_2$ par molécule, et l'hydrogénation leur a donné du farnésane.

Le spectre UV. de notre préparation de β -farnésène: $\lambda_{max}^{isooctane} = 224$ nm; $\epsilon = 15900$ est très semblable à celui du β -myrcène [28], de même que le spectre IR. [29].

Le spectre de RMN. établit qu'il s'agit du *trans*- β -farnésène. En effet, l'intégration

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C=C- \textit{trans}, \text{ avec } \tau = 8,38. \text{ Il} \\ | \\ H \end{array}$$

permet d'établir l'existence de deux groupes méthyle $-C=CH_2$ *trans*, avec $\tau = 8,38$. Il s'agit de l'un des CH_3 géminés et du groupe porté sur le C-6. Al'autre méthyle géminé (*cis*) correspond le pic de $\tau = 8,32$. Les quatre groupes CH_3 apparaissent avec τ compris entre 7,70 et 8,17; le proton $-CH=CH_2$ donne le quadruplet caractéristique de $\tau = 3,42$; 3,58; 3,70; 3,87 avec $J_{cis} = 11$ cps et $J_{trans} = 18$ cps. Les six autres protons éthyléniques se manifestent entre $\tau = 4,62$ et 5,12.

Parmi les fractions distillant avant les allofarnésènes, certaines présentaient l'absorption IR. de 1510 cm^{-1} et dans l'UV. une absorption à deux maximums 266 et 273 nm, caractéristiques d'un édifice benzénoïde. L'ensemble du spectre IR. ressemblait nettement aux spectres de l' α -curcumène déjà décrits ([27], Nos 12 et 13). Ces fractions, reprises en chromatographie sur alumine de WOELM, ont livré un produit

donnant en chromatographie de vapeurs deux pics très voisins, en partie confondus, et dont le spectre demeurerait très proche de celui de l' α -curcumène. Il s'agit d'un mélange de β -bisabolène et de cet hydrocarbure.

L'ozonolyse de ce mélange a conduit à l'aldéhyde (\pm)-*p*-tolyl- γ -isovalérianique, identifié par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 83–84°, et à l'acide correspondant, dont l'ester de phénylphénacyle F. 69–70° [30]. Ces produits ont été engendrés par l' α -curcumène isopropylidénique. Nous n'avons pas réussi dans l'obtention du nitrosate d' α -curcumène, dérivé décrit par CARTER, SIMONSEN & WILLIAMS [31].

L'hydrogénation du mélange des hydrocarbures, limitée à l'effacement aisé des insaturations éthyléniques, donne trois produits; les deux premiers, de volumes de rétention très voisins, ont été séparés du troisième par chromatographie de vapeurs. La proportion de celui-ci correspondait sensiblement à celle d' α -curcumène dans le produit de départ: il s'agit de dihydro- α -curcumène, précédé du mélange de *cis*- et *trans*-bisabolanes.

Le dihydro- α -curcumène a été identifié par ses caractères physiques, notamment par ses spectres UV., IR. et de RMN. Celui-ci met en évidence quatre protons aromatiques avec $\tau = 2,82$. Le méthyle porté sur le noyau aromatique donne un pic $\tau = 7,68$; le proton sur C-1 de la chaîne diméthyl-1,5-hexylique donne un quintuplet centré à $\tau = 7,35$ tandis qu'au groupe méthyle sur ce C-1 et au groupe CH₂ du C-2 correspondent les pics centrés à $\tau = 8,78$ avec des $J = 6,5$ c/s. Les méthyles géminés donnent un signal de $\tau = 9,17$, dédoublé, avec $J = 5,5$ c/s.

Les bisabolanes résultent de l'hydrogénation de β -bisabolène. L'existence de celui-ci dans le mélange originel est démontrée par les absorptions IR. de 1645 et 889 cm⁻¹ du groupe >C=CH_2 et 800 cm⁻¹ du groupe -CH=C  cyclohexénique (cf. spectre du limonène et [27], N° 8).

Le spectre de RMN. du mélange de *cis*- et *trans*-bisabolanes met en évidence 4 méthyles par les pics $\tau = 9,00$ et $9,17$ avec $J = 6,5$ c/s; le spectre renferme en outre les pics de $\tau = 8,63$ et $8,825$ correspondant aux protons C-H et CH₂.

La production de β -bisabolène s'explique par celle d' α -bisabolol; on aurait aussi bien pu attendre celles d' α - et γ -bisabolènes. Les chromatographies de vapeurs de l'ensemble des fractions distillant entre le β -farnésène et les allofarnésènes renferment des pics dont les temps de rétention sont les mêmes, sensiblement, que ceux des produits de la déchlorhydratation du trichlorhydrate de bisabolène, mais la proportion de β -bisabolène est beaucoup plus importante (4 fois environ) que celle des α - et γ -bisabolènes ainsi identifiés et estimés.

On peut admettre que l' α -curcumène résulte de l'oxydation de γ -curcumène qui proviendrait lui-même de l'isomérisation de γ -bisabolène. Son origine serait donc du même ordre que celle du *p*-cymène que l'on trouve associé aux produits de la déshydratation du linalol.

Nous n'avons pas, jusqu'à présent, isolé ni identifié les α -farnésènes, analogues sesquiterpéniques des ocimènes. Ils figurent vraisemblablement parmi les cinq sesquiterpènes mis en évidence par les chromatographies de vapeurs à côté du *trans*- β -farnésène, des bisabolènes, de l' α -curcumène et des allofarnésènes. L'enrichissement en allofarnésènes au fur et à mesure des redistillations de fractions succédant au β -farnésène est vraisemblablement le résultat de leur isomérisation et donc une

démonstration de leur présence, comme l'est aussi la production de triterpènes dont il va être question plus loin.

On pourrait identifier la présence des α -farnésènes par leur absorption UV. On peut admettre *a priori* qu'elle ne doit pas différer fortement de celles des ocimènes, en longueur d'onde et en intensité (ex. : *trans*- β -ocimène $\lambda_{max}^{n\text{-heptane}} = 235 \text{ nm}$; $\epsilon = 26\,500$ [4]), l'absorption du *trans*- β -farnésène étant effectivement du même ordre, ainsi que nous l'avons rapporté plus haut, que celle du β -myrcène. Elle est toutefois masquée par celle d'un autre sesquiterpène dont $\lambda_{max}^{isooctane} = 241 \text{ nm}$, relativement abondant dans les fractions intermédiaires entre celles renfermant l' α -curcumène et les fractions à allo-ocimène, à côté des bisabolènes.

Les sesquiterpènes issus des déshydratations étaient accompagnés d'une proportion importante de triterpènes monocycliques. Au cours des distillations, il s'est formé de nouvelles quantités de triterpènes de caractères très voisins.

Le mélange de triterpènes directement issu des déshydratations des farnésols sur l'hydrogénosulfate de potassium a été étudié. Il renfermait six constituants en proportions notables. Hydrogéné en dodécahydrotriterpènes, il a livré un produit dans lequel la chromatographie des vapeurs ne décelait plus que deux constituants principaux. Des essais de séparation des triterpènes ainsi que des dodécahydrotriterpènes par des distillations, des chromatographies sur colonne, sur plaque ou en phase gazeuse n'ont pas conduit à des résultats satisfaisants.

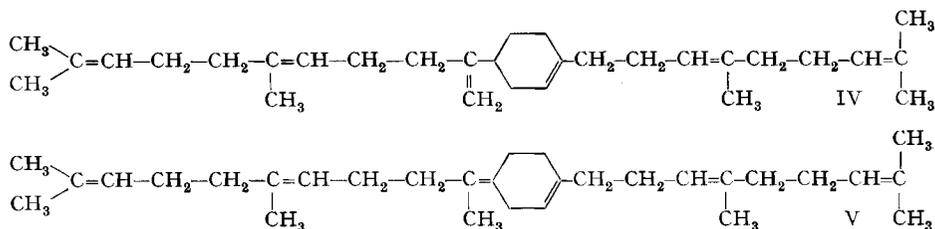
Le mélange des produits d'hydrogénation a été étudié par RMN. On a pu mettre ainsi en évidence 7 groupes CH_3 donnant deux pics $\tau = 9,10$ et $9,19$, les protons des groupes CH_2 donnant un signal $\tau = 8,78$ et ceux des groupes CH des signaux entre $\tau = 7,9$ et $8,78$.

Le mélange des triterpènes a donné par micro-ozonolyse selon DOEUVRE-NAVES [32] 0,46 équivalent moléculaire de formaldéhyde et par ozonolyse selon KUHN-ROTH [33] 1,84 équivalent moléculaire d'acétone. L'examen du spectre IR. a mis en évidence le groupe $>\text{C}=\text{CH}_2$ ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1642 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{C}-\text{H}) = 888 \text{ cm}^{-1}$). Le spectre UV. a montré une forte absorption à 194 nm ($\epsilon = 45\,000$) – ce qui correspond à cinq à six chaînons éthyléniques – et une absorption secondaire $\lambda_{max} = 242 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4\,800$).

Le spectre de RMN. a révélé, pour 48 protons, un proton donnant le signal $\tau = 5,25$. Ce proton appartient à un groupe $>\text{C}=\text{CH}_2$ et ce résultat recoupe celui de l'ozonolyse. Ainsi, le mélange des triterpènes renferme bien 50% environ de constituants possédant le groupe $>\text{C}=\text{CH}_2$. Le spectre a également indiqué la présence de 7 groupes CH_3 avec $\tau = 8,32$ et $8,38$; ils sont donc portés par des chaînons insaturés. Six protons éthyléniques ont donné des signaux entre $\tau = 4,52$ et $5,05$. Les protons des CH_2 ont donné 2 pics avec $\tau = 7,93$ et $8,00$ et, pour un des CH_2 compris entre deux chaînons éthyléniques, un signal de $\tau = 7,3$.

L'ensemble de ces constatations peut, à notre avis, être expliqué comme suit: L'absorption UV. à 242 nm correspond à l'existence de diallofarnésènes, et si nous admettons que l'absorption de ceux-ci est du même ordre que celle des diallo-ocimènes, avec $\epsilon =$ environ $30\,000$ [34], le mélange des triterpènes contiendrait environ 15% de diallofarnésènes. Le reste, soit 85%, serait constitué par des difarnésènes, analogues des α -camphorènes, représentés en IV et V. IV correspondrait à environ 50% du mélange des triterpènes et résulterait de la diénisation de β -farnésènes, tandis que V proviendrait de la diénisation entre β -farnésènes et α -farnésènes.

La déshydratation du nérolidol a donné les mêmes produits – tout au moins qualitativement – que celle du farnésol. Toutefois au lieu de l'effectuer par l'hydrogénosulfate de potassium, nous l'avons réalisée par chauffage dans le diméthylsulfoxyde, la proportion de produits volatils obtenus étant, dans ce cas, la plus élevée.



Nous espérons obtenir par cette déshydratation un rendement meilleur en α -farnésènes et pouvoir isoler ceux-ci. Cet espoir a été déçu.

Une meilleure connaissance des produits de la déshydratation résultera de progrès dans la chromatographie de vapeurs préparative.

Partie expérimentale

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. HOHL, les chromatographies de vapeurs, les spectrométries UV. et une partie des spectrométries IR. par Mlles Y. SCHMIDELY et E. SCHIRRMAYER, les chromatographies sur colonne et sur plaque par Mme J. DE BAY. L'autre partie des spectres IR. et les spectres de RMN. ont été enregistrés à Bâle dans les laboratoires de F. HOFFMANN-LA ROCHE S.A.

Les F. sont corrigés. Les spectres de RMN. ont été obtenus avec des solutions dans CDCl_3 avec un appareil VARIAN A 60; certains ont été mesurés en outre avec un appareil VARIAN H 100.

Sauf indications contraires, les chromatographies analytiques ont été effectuées sur des charges à 30% sur célite 60/80 mesh dans des tubes de verre de 0,45 cm de diamètre et de 200 cm de longueur.

Déshydratation de farnésols. Le mélange de farnésols utilisé provenait de la réduction par l'hydrure de lithium-aluminium de farnésals préparés selon SAUCY, MARBET, LINDLAR & ISLER [35] à partir de déhydronérolidol. Il s'agissait d'un mélange constitué essentiellement de *trans-trans*- et de *trans-cis*-farnésols dans le rapport de 66 à 34 (estimé par chromatographie de vapeurs). L'identité du mélange a été contrôlée par chromatographie sur couche mince selon TYIHAK *et al.* [36].

340 g de farnésols ont été chauffés avec 34 g de HKSO_4 à 160° sous 20 Torr. La majeure partie du distillat a été obtenue à 140–142° dans la vapeur. Le distillat, lavé à neutre et séché, pesait 182 g. Le résidu demeuré dans le ballon a été lavé à l'eau puis séché; il pesait 126 g.

Le premier de ces produits a été redistillé sous 4 Torr à travers une colonne de WIDMER de 180 mm de hauteur active. Les fractions obtenues ont été classées comme suit: A, $n_D^{20} = 1,4902$ à 1,4982, 136 g; B, $n_D^{20} = 1,5001$ à 1,5062, 18,8 g; C, $n_D^{20} = 1,5062$ à 1,5288, 12,8 g.

Le résidu (10 g) a été joint au second produit et l'ensemble a été distillé sous 4 Torr à travers une colonne de WIDMER de 100 mm de hauteur active. Les fractions: Eb./4 Torr 109 à 190° avaient $n_D^{20} = 1,4995$ à 1,5102.

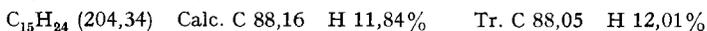
Les fractions A, B et C ont été examinées par chromatographies de vapeurs sur silicone SE 30 ou sur Carbowax 30 M à 180° [37] dans l'hélium effluant au débit de 60 ml/min.

Dix constituants ont été mis en évidence dans A, le quatrième étant le plus abondant (il s'agit du *trans-β*-farnésène) et le huitième étant le β -bisabolène (d'après la superposition avec le β -bisabolène extrait d'huile essentielle de bergamote). Dans C, outre ces mêmes constituants parmi lesquels dominait le β -bisabolène, en sont apparus trois autres, dont les deux derniers très notables. B présentait un aspect intermédiaire.

Les chromatographies sur couche mince de silice, ont été développées dans l'hexane et révélées par la vanilline dans l'acide sulfurique concentré [38]. On a constaté un très fort recouvrement

dans les valeurs de Rf, qui se sont étagées entre 0,48 et 0,90. Toutefois avec de très faibles prises, inférieures à 0,5 μ l, les taches du β -farnésène (Rf 0,68) et du β -bisabolène (Rf 0,76) ont été révélées, tandis qu'à partir du produit C on obtenait deux autres taches très voisines (Rf = 0,61-0,62).

Trans- β -farnésène. La reprise de A à travers des colonnes de WIDMER puis dans la colonne à bande tournante de HAAGE a donné 26 g de fractions de caractères presque identiques qui ont été traitées par chromatographie sur 400 g d'alumine WOELM dans l'éther de pétrole Eb. 60-80°. Il a été obtenu 18 g de produit homogène: Eb. 102-103°/3,6 Torr; $d_4^{20} = 0,8363$; $n_D^{20} = 1,4899$; $RM_D = 70,39$ (calculée = 69,60).



Spectre UV: $\lambda_{\text{isooctane}}^{\text{max}} = 224$ nm; $\epsilon = 15900$.

Spectre IR.: 3092 (*m*); 2972-2940-2865 (crén., *FF*); 2726 (*f*); 1830-1790 (crén., *f*); 1670 (*f*); 1646 (*mf*); 1636 (*f*); 1596 (*mf*); 1453 avec *sh* 1440 (*FF*); 1376 avec *sh* 1382 (*F*); 1262 (*f*); 1158 (*f*); 1110 (*m*); 990 (*mF*); 966 (*m*); 892 avec *sh* 906 (*FF*); 843-824 (crén., *m*); 762-744 (crén., *f*); 590 (*f*); env. 560 (b. large, *f*) cm^{-1} .

Spectre de RMN.: voir l'exposé général.

La chromatographie de vapeurs indiquait un taux de pureté de 97,8%.

Farnésane. 10 g de sesquiterpène, 1 g Pt(O₂) ADAMS et 60 ml d'acétate d'éthyle ont absorbé à 60° 98% de l'hydrogène théorique. Le produit distillé ne colorait pas la solution chloroformique de tétranitrométhane. Eb. 100-101°/4 Torr; $d_4^{20} = 0,7726$; $n_D^{20} = 1,4328$.



La chromatographie de vapeurs (silicone SE 30; 180°) n'a donné qu'un pic.

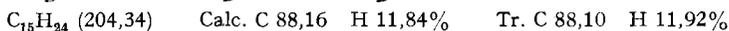
Spectre IR.: 1458 (*FF*); 1374 (*FF*); 1330 (*m*); 1269 (*f*); 1205 (*f*); 1168-1152 (crén., *m*); 1053 (*f*); 1092-1002 (crén., *f*); 965 (*m*); 936 (*f*); 917 (*mf*); 836 (*f*); 770 (*m*); 736 (*mF*) cm^{-1} .

Allofarnésènes. Un essai de distillation de l'ensemble des fractions C, dans l'azote, sous 1 Torr, à travers une colonne de WIDMER de 120 mm de hauteur active, a permis d'élever la réfraction n_D^{20} à 1,5370 au prix d'une polymérisation accusée. En conséquence, la déshydratation a été répétée sur 1100 g de farnésol. Il a été obtenu 42,3 g de fractions C qui ont été ajoutées aux 7,8 g demeurant du traitement ci-dessus, et le tout a été fractionné par distillation sur sodium, dans l'azote, à travers une colonne de WIDMER de 300 mm de hauteur active. Ceci a donné 20,4 g de fractions $n_D^{20} < 1,5208$; 10,6 g de fractions $n_D^{20} = 1,5208$ à 1,5379, 8,2 g de fractions $n_D^{20} = 1,5400$ à 1,5428 et 8 g de polymères.

Par redistillations méthodiques des fractions $n_D^{20} < 1,5400$ il a été obtenu encore 3,2 g de produits $n_D^{20} = 1,5400$ à 1,5426, mais au prix de la formation de 5,1 g de polymères.

La chromatographie de vapeurs, à 180° sur silicone SE 30, a indiqué l'existence de deux constituants: 60 et 40% dans une fraction $n_D^{20} = 1,5400$, 40 et 60% dans la fraction $n_D^{20} = 1,5428$.

Les fractions ayant $n_D^{20} = 1,5426-1,5428$ ont été réunies et étudiées: Eb. 121-122°/4,4 Torr; $d_4^{20} = 0,8422$; $n_D^{20} = 1,54276$; $RM_D = 76,67$; $ER_D = + 3,46$.

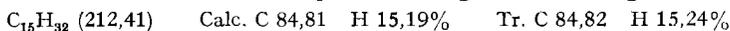


Absorption UV. (heptane): 267 nm ($\epsilon = 31500$); 277 nm ($\epsilon = 42000$); 288 nm ($\epsilon = 32700$).

Absorption IR.: 5840-5710-5625 (crén., *m*); 5300 (*f*); 4930 (*f*); 3044 (*m*); 2975-2930-2860 (crén., *FF*); 2728 (*f*); 1820 (*f*); 1672 (*f*); 1644 (*m*); 1629 (*f*); 1598 (*mf*); 1448 (*FF*); 1378 (*F*); 1328 (*f*); 1308 (*f*); 1272 (*f*); 1254 (*f*); 1236 (*f*); 1188 (*f*); 1158 (*f*); 1109 (*m*); 1088 (*f*); 1028 (*m*); 958 (*FF*); 882 (*f*); 846 (*f*); 827 (*m*); 798 (*F*); 750 (*mf*); 612 (*m*); 592-582 (crén., *f*); 550 (*f*); 514 (*f*) cm^{-1} .

Spectre de RMN.: voir l'exposé général.

Farnésane. 5 g de fractions $n_D^{20} = 1,5400$ à 1,5426, 1 g Pt(O₂) ADAMS et 50 ml d'acétate d'éthyle ont été agités dans l'hydrogène à 20° sous 730 Torr. Il a été absorbé 2600 ml du gaz. Le produit a été distillé sur sodium. Le distillat, homogène, ne colorait pas la solution chloroformique de tétranitrométhane. Eb. 101-102°/4 Torr; $d_4^{20} = 0,7720$; $n_D^{20} = 1,4326$; $RM_D = 71,38$.

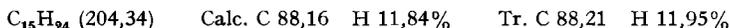


La chromatographie de vapeurs (silicone GE 30; 180°) n'a donné qu'un pic. Le spectre IR. était identique à celui du produit de l'hydrogénation du β -farnésène.

Sesquiterpènes aliphatiques de l'huile essentielle d'ylang-ylang. 2000 g d'essence d'ylang-ylang «première», des Iles Comores, ont été lavés avec une solution à 5% d'hydroxyde de sodium et

ensuite fractionnés par distillation. Les fractions Eb./3,5 Torr 80–125° ont été saponifiées par une solution alcoolique 1 N en KOH, bouillante. Les alcools (en majeure partie de l'alcool cinnamique et du néolidol) ont été éliminés des produits neutres par boratisation d'échange sur le borate de *n*-butyle. Les produits non alcooliques, traités méthodiquement par l'hexane contre le méthanol à 20% d'eau, ont livré 468 g de sesquiterpènes; $\alpha_D = -85,2^\circ$.

Ceux-ci ont été distillés à travers une colonne de WIDMER de 900 mm de hauteur active. Il a été obtenu 146,8 g de fractions ayant n_D^{20} supérieur à 1,510. Ce produit a été redistillé dans l'azote, en deux charges, dans l'appareil à bande tournante de HAAGE, ce qui a donné 30,2 g de fractions dont n_D^{20} est supérieur à 1,533. Une dernière distillation dans l'azote, sur sodium, à travers une colonne de WIDMER de 180 mm de hauteur active, a donné 10 g de sesquiterpènes à n_D^{20} supérieur à 1,540, dont 4,8 g ayant $d_4^{20} = 0,8420$, $n_D^{20} = 1,5428$. Ceux-ci ont été analysés.



La chromatographie de vapeurs (silicone SE 30; 180°) a indiqué deux constituants, en proportions sensiblement égales, ayant mêmes volumes de rétention que les allofarnésènes provenant de la déshydratation de farnésols. Les spectres UV., IR. et de RMN. sont identiques à ceux de la préparation de cette origine décrite ci-dessus.

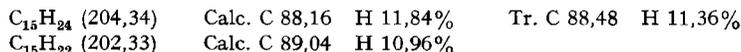
Les fractions distillées par l'appareil de HAAGE, précédant celles de $n_D^{20} = 1,533$, avaient pour $n_D^{20} = 1,503$ à 1,524. Elles ont été analysées par chromatographies de vapeurs. Elles renfermaient en tout neuf constituants, outre les allofarnésènes, dont trois avaient respectivement les volumes de rétention du *trans*- β -farnésène, du β -bisabolène et de l' α -curcumène (essai par superposition). Ces conclusions ont été atteintes en utilisant soit la silicone SE 30, soit le Reoplex 400, soit le Carbowax 30 M.

Sesquicitronellène. 120 g d'une fraction d'essence de citronnelle de Ceylan saponifiée, distillant entre 115 et 125°/4,4 Torr, ont été traités par l'hexane contre le méthanol à 20% d'eau. La fraction extraite par l'hexane (75 g) a été chromatographiée sur 900 g d'alumine WOELM dans l'éther de pétrole Eb. 60–80°. Il a été obtenu 12,5 g de fractions sesquiterpéniques ayant $n_D > 1,5100$, dont 1,85 g avec $n_D^{20} = 1,5355$.



La chromatographie de vapeurs (silicone SE 30, 180°) a indiqué cinq constituants dont les deux derniers, les plus importants, avaient les volumes de rétention des allofarnésènes. Ils représentaient 30 et 35% du total. Le spectre IR. est sensiblement celui du mélange des allofarnésènes, le spectre UV. (isooctane) montre $\lambda_{max} = 268$ nm ($\epsilon = 27000$); 278 nm ($\epsilon = 33000$); 290 nm ($\epsilon = 27500$).

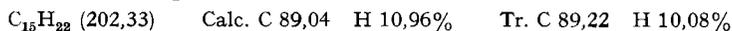
α -Curcumène. Les dernières fractions obtenues par la redistillation des fractions A et les fractions de tête de la redistillation des fractions B ont des caractères très voisins: Eb./3,8 Torr 108–109°; $d_4^{20} = 0,8766$ à 0,8722; $n_D^{20} = 1,4989$ à 1,4994. La chromatographie des vapeurs (silicone SE 30; 180°) a donné deux pics principaux avec des temps de rétention de 20,5 et 22 min. L'analyse élémentaire a indiqué qu'il s'agissait d'un mélange de sesquiterpène et de déhydrosesquiterpène.



Le spectre IR. et le spectre UV. ont montré l'existence d'un constituant aromatique. Spectre IR.: 1645 (*m*); 1510 (*m*); 1448–1434 (b. crén., *FF*); 1374 (*F*); 1310 (*f*); 1144 (*f*); 1106 (*mf*); 1044 (*f*); 1029 (*f*); 984 (*mf*); 914 (*mf*); 889 (*mf*); 817 (*mf*) avec *sh* 830; 800 (*m*); 763 (*mf*); 724 (*mf*) cm^{-1} .

Spectre UV.: $\lambda_{max}^{isooctane} = 241$ nm ($\epsilon = 5530$ à 5960); 266 nm ($\epsilon = 66$ à 72); 273 nm ($\epsilon = 66$ à 72).

44 g ont été chromatographiés sur 700 g d'alumine de WOELM, dans l'éther de pétrole Eb. 60 à 80°, avec reprise, en suivant l'enrichissement en constituant à temps de rétention 22 min. On a ainsi obtenu une fraction $d_4^{20} = 0,8755$; $n_D^{20} = 1,4993$; $\lambda_{max}^{isooctane} = 273$ nm ($\epsilon = 390$), renfermant 85 à 90% de ce constituant. Par chromatographie sur couche mince de silice chargée de 15% de nitrate d'argent, développement par un mélange de 95 vol. de benzène pour 5 vol. d'acétone et révélation par la vanilline (1%) dans l'acide sulfurique concentré, on a obtenu deux taches presque confondues, Rf compris entre 0,79 et 0,82.



Le spectre IR. était voisin de celui rapporté ci-dessus.

5,3 g ont été ozonés dans 50 ml d'acétate d'éthyle et les ozonides ont été traités par l'eau bouillante en présence de quelques copeaux de magnésium. Les produits neutres peu volatils (1,1 g), traités par le chlorhydrate de dinitro-2,4-phénylhydrazine, ont donné, après des recristallisations dans le méthanol, 0,27 g de dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 83–84°, de l'aldéhyde (\pm)-*p*-tolyl- γ -valérianique

$C_{18}H_{20}O_4 \cdot N_4$ (356,37) Calc. C 60,66 H 5,66 N 15,72% Tr. C 60,74 H 5,84 N 15,74%

Les acides insolubles dans l'eau (0,62 g) ont donné, également après des recristallisations dans le méthanol de l'ester préparé au moyen de chlorure de phénylphénacyle, 0,32 g du dérivé F. 69–70°.

$C_{26}H_{26}O_2$ (386,47) Calc. C 80,80 H 6,78% Tr. C 80,88 H 6,86%

Dihydro- α -curcumène et bisabolanes. 5 g du mélange des hydrocarbures, 1 g Pt(O₂) ADAMS et 30 ml d'acétate d'éthyle ont absorbé rapidement 720 ml H₂ (20°; 730 Torr). La chromatographie de vapeurs sur Reoplex 400, à 180°, a donné trois pics (9,40; 10,30 et 16 min), les deux premiers étant dans les rapports de 1 à 2 (hauteurs) et leur aire totale représentant 25% de l'aire du troisième.

Les deux premiers constituants du mélange ont été séparés du troisième par chromatographie préparative dans l'appareil Autoprep, sur Reoplex à 190° (injection à 220°, bloc détecteur à 225°). La colonne avait 3 m de longueur et 0,006 m de diamètre. Débit de l'hélium 60 ml/min.

Le produit principal est le *dihydro- α -curcumène*: $d_4^{20} = 0,856$; $n_D^{20} = 1,4844$; $RM_D = 68,31$ (calc. = 67,87).

$C_{15}H_{24}$ (204,34) Calc. C 88,16 H 11,84% Tr. C 88,22 H 11,92%

Spectre UV.: $\lambda_{max}^{isooctane} = 266$ nm ($\epsilon = 350$); 273 nm ($\epsilon = 375$).

Spectre IR.: 1506 (*m*); 1458 (*FF*); 1374–1362 (crén., *F*); 1299 (*f*); 1168 (*f*); 1106 (*m*); 1039 (*f*); 1029 (*m*); 976–967 (crén., *f*); 919 (*mf*); 899–888 (crén., *f*); 816 (*FF*); 736 (*f*); 723 (*m*) cm^{-1} . Spectre de RMN.: voir l'exposé général.

L'autre produit isolé est le mélange de *cis*- et *trans*-bisabolanes: $d_4^{20} = 0,8246$; $n_D^{20} = 1,4549$; $RM_D = 69,15$ (calc. = 69,26).

$C_{15}H_{20}$ (210,39) Calc. C 85,63 H 14,37% Tr. C 85,61 H 14,45%

Spectre IR.: 1456 (*FF*); 1374–1360 (crén., *F*); 1326 (*f*); 1302 (*f*); 1247–1236 (crén., *mf*); 1170 (*mF*); 1092 (*mf*); 1048–1042 (crén., *f*); 974–958 (crén., *m*); 916 (*m*); 885 (*m*); 833 (*mf*); 763 (*f*); 736 (*m*) cm^{-1} .

Spectre de RMN.: voir l'exposé général.

Triterpènes. 52,6 g de produits lourds issus de la déshydratation de 340 g de farnésols ont été distillés sur sodium à travers une colonne de WIDMER de 120 mm de hauteur active. Il a été obtenu 42 g de produits.

Eb./3,8 Torr 230–234°; $d_4^{20} = 0,8912$ à 0,8915; $n_D^{20} = 1,5098$ à 1,5119, dont l'ensemble a été analysé:

$C_{30}H_{48}$ (408,68) Calc. C 88,16 H 11,84% Tr. C 88,14 H 12,06%

La chromatographie de vapeurs sur silicone SE 30 à 230° a mis en évidence trois constituants (11, 12 et 16 min).

9,8 g ont été chromatographiés sur 200 g d'alumine WOELM dans l'éther de pétrole Eb. 60–80°. Il a été obtenu 8 g de fractions renfermant encore toutes ces trois constituants qui, redistillées, ont donné 6,6 g de produit Eb./3,8 Torr 230–231°; $d_4^{20} = 0,8903$; $n_D^{20} = 1,5101$.

$C_{30}H_{47}$ (408,68) Calc. C 88,16 H 11,84% Tr. C 88,00 H 12,01%

Micro-ozonolyse (DOEUVRE-NAVES): 0,46 éq. mol. HCHO; micro-ozonolyse (KUHN-ROTH): 1,84 éq. mol. CH₃COCH₃.

Spectre UV.: $\lambda_{max}^{n-heptane} = 194$ nm ($\epsilon = 45000$); 242 nm ($\epsilon = 4800$).

Spectre IR.: 3078 (*f*); 3015 (*f*); 2970–2925–2860–2850 (crén., *FF*); 2726 (*f*); 1672 (*mf*); 1642 (*m*); 1450–1442–1438 (crén., *FF*); 1376 (*F*); 1330 (*f*); 1227 (*mf*); 1153 (*mf*); 1110 (*m*); 1088 (*f*); 1040 (*f*); 984–968 (crén., *m*); 909 (*f*); 888 (*mF*); 833 (*F*); 742 (*mf*); 680 (*f*) cm^{-1} .

Spectre RMN.: voir l'exposé général.

Dodécahydrotriterpènes. 20 g du mélange des triterpènes, 2 g Pt(O₂) ADAMS, 50 ml d'acétate d'éthyle ont été chauffés 3 h à 100° sous 300 kg/cm² H₂. Le produit d'hydrogénation a été distillé

sur sodium à travers une colonne de WIDMER de 100 mm de hauteur active. Eb./3,5 Torr 212–213°; $d_4^{20} = 0,8484$; $n_D^{20} = 1,4694$; $RM_D = 138,1$ (calc. = 138,53).

$C_{30}H_{60}$ (420,78) Calc. C 85,63 H 14,37% Tr. C 85,67 H 14,41%

La chromatographie de vapeurs sur silicone SE 30, à 245°, a mis en évidence la présence de deux constituants.

Spectre IR.: 1742 (*f*); 1458 (*FF*); 1373–1362 (crén., *F*); 1269 (*f*); 1240 (*f*); 1207 (*f*); 1168 (*m*); 1046 (*mf*); 976 (*mf*); 936 (*f*); 919 (*f*); 859–830 (bande large, *f*); 773 (*f*); 736 (*mF*) cm^{-1} .

Spectre RMN.: voir l'exposé général.

Déshydratation de nérolidol. 160 g de nérolidol et 250 g de diméthylsulfoxyde ont été chauffés 8 h à 160–180° puis 2 h à 180–185° sous réfrigérant. Il a été obtenu 142 g de produits de déshydratation qui ont été distillés sous 4 Torr à travers une colonne de WIDMER de 180 mm de hauteur active. Après redistillations sur sodium, il a été obtenu 65 g de sesquiterpènes et 54 g de triterpènes.

Les courbes des caractères (d_4^{20} ; n_D^{20}) des fractions sesquiterpéniques étaient semblables à celles relatives aux sesquiterpènes préparés à partir des farnésols. La dernière fraction des sesquiterpènes (4,4 g) ayant $n_D^{20} = 1,5249$ renfermait des allofarnésènes [$\lambda_{\text{isooctane}}^{\text{max}} = 268$ nm ($\epsilon = 20400$); 277 nm ($\epsilon = 25200$); 288 nm ($\epsilon = 20000$)].

Les fractions triterpéniques ont montré les mêmes caractères que celles issues de la déshydratation des farnésols ($n_D^{20} = 1,5116$ à 1,5097; d_4^{20} de l'ensemble: 0,8910; spectre IR.).

SUMMARY

The dehydration of farnesols or nerolidols is similar to that of geraniol and nerol or linalool. It yields a mixture of hydrocarbons including *trans*- β -farnesene, two allofarnesenes, α -curcumene, α -, β - and γ -bisabolenes, and triterpenes. The triterpenes result from dimerisation of β -farnesenes or α -farnesenes with β -farnesenes, or dimerization of allofarnesenes.

The sesquictronellene of SEMMLER and SPORNITZ, and the aliphatic sesquiterpene encountered by GLICHITCH and NAVES in ylang-ylang oil are allofarnesenes.

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CXCVII^e comm.: Helv. 49, 617 (1966).
- [2] F. W. SEMMLER & K. E. SPORNITZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 4025 (1913).
- [3] L. S. GLICHITCH & Y. R. NAVES, Parfums de France 10, 11 (1932).
- [4] Voy. notamment Y. R. NAVES & F. BONDAVALLI, Helv. 48, 563 (1965).
- [5] L. RUZICKA & E. CAPATO, Helv. 8, 259 (1925).
- [6] F. ŠORM, J. MLEZIVA, Z. ARNOLD & J. PLIVÁ, Coll. czechoslov. chem. Commun. 14, 699 (1949).
- [7] F. ŠORM, M. ZAROAL & V. HEROUT, Coll. czechoslov. chem. Commun. 16, 626 (1951); Chem. Listy 46, 25 (1952).
- [8] V. HEROUT, V. BENEŠOVÁ & J. PLIVÁ, Chem. Listy 46, 287 (1952); Coll. czechoslov. chem. Commun. 18, 297 (1953); F. ŠORM, M. VRANY & V. HEROUT, Chem. Listy 46, 364 (1952); Coll. czechoslov. chem. Commun. 18, 364 (1953).
- [9] Y. R. NAVES & A. ODERMATT, Bull. Soc. chim. France 1958, 379.
- [10] K. ALDER, A. DREIKE, H. ERPENBACH & U. WICKLER, Liebigs Ann. Chem. 609, 1 (1957); cf. K. J. CROWLEY, Tetrahedron Letters 1965 (33), 2863.
- [11] J. J. HOPFIELD, S. A. HALL & L. A. GOLDBLATT, J. Amer. chem. Soc. 66, 115 (1944).
- [12] R. T. O'CONNOR & L. A. GOLDBLATT, Analyt. Chemistry 26, 1726 (1954).
- [13] M. H. KLOWEN & R. TER HEIDE, J. Chromatogr. 7, 307 (1962).
- [14] E. T. THEIMER, Proc. scient. Sect. Toilet Goods Assoc. 32, 39 (1959).
- [15] F. H. A. RUMMENS, Diss. Techn. Hogeschool te Eindhoven 1963, p. 123.
- [16] F. H. A. RUMMENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 84, 1003 (1965).

- [17] F. G. FISCHER, *Liebigs Ann. Chem.* **464**, 88 (1928).
 [18] Y. R. NAVES, *Helv.* **29**, 1453 (1946).
 [19] Y. R. NAVES, *Helv.* **30**, 283 (1947).
 [20] J. P. BAIN, A. H. BEST & R. L. WEBB, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4292 (1952); Y. R. NAVES & P. ARDIZIO, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 1770.
 [21] G. OHLOFF, *Chem. Ber.* **90**, 1558 (1957).
 [22] R. B. BATES & D. M. GALE, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5749 (1960); R. B. BATES, D. M. GALE & B. J. GREINER, *Chemistry & Ind.* **1961**, 1907; T. SAKAI, K. NISHIMURA & Y. HIROSE, *Bull. chem. Soc. Japan* **38**, 384 (1965).
 [23] L. M. JACKMAN & R. H. WILEY, *J. chem. Soc.* **1960**, 2881; J. B. DAVIS, L. M. JACKMAN, P. T. SIDOWS & B. C. L. WEEDON, *Proc. chem. Soc.* **1961**, 263 (les désignations *cis* et *trans* du tableau, haut de page 263, doivent être interverties).
 [24] M. S. BARBER, J. B. DAVIS, L. M. JACKMAN & B. C. L. WEEDON, *J. chem. Soc.* **1960**, 2871.
 [25] V. HEROUT & D. I. DIMITROV, *Chem. Listy* **46**, 437 (1952); *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **18**, 432 (1953).
 [26] V. HEROUT, T. KOLOŠ & J. PLIVA, *Coll. czechoslov. chem. Commun.* **18**, 886 (1953); *Chem. Listy* **47**, 440 (1953).
 [27] J. PLIVA, M. HORÁK, V. HEROUT & F. ŠORM, *Die Terpene; Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten, Teil I, Sesquiterpene*, 52, Akademie Verlag, Berlin 1960.
 [28] Y. R. NAVES & F. BONDAVALLI, *Helv.* **48**, 564 (1965).
 [29] Y. R. NAVES, *Helv.* **43**, 164 (1960).
 [30] R. D. BATT & S. N. SLATER, *J. chem. Soc.* **1949**, 838; R. E. CORBETT, G. A. JAMIESON & J. MURRAY, *J. Sci. Food Agr.* **14**, 351 (1963).
 [31] F. D. CARTER, J. L. SIMONSEN & H. A. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1940**, 451.
 [32] Y. R. NAVES, *Helv.* **32**, 1151 (1949); *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 297.
 [33] R. KUHN & H. ROTH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **65**, 1285 (1932).
 [34] J. P. BAIN, A. H. BEST & R. L. WEBB, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 4292 (1952).
 [35] G. SAUCY, R. MARBET, H. LINDLAR & O. ISLER, *Chimia* **12**, 326 (1958); *Helv.* **42**, 1954 (1959).
 [36] E. TYIHAK, D. VÁGNIFALVI & P. L. HÁGONI, *J. Chromatogr.* **11**, 145 (1963).
 [37] G. L. HUNTER & W. G. BROGDEN, *J. Food Sci.* **30**, 384 (1965).
 [38] J. A. ATTAWAY, R. W. WOLFORD & R. W. EDWARDS, *Analyt. Chemistry* **37**, 74 (1965).

121. EMILE BRINER

10 février 1879 – 11 avril 1965

(31 I 66)

On demeure confondu par l'apparente diversité des quelque 370 notes et mémoires signés par EMILE BRINER – diversité due à la variété des méthodes d'investigation mises en œuvre. Au cours d'une carrière exceptionnellement longue, servie par une curiosité scientifique toujours en éveil, une ligne directrice est cependant bien dessinée: parti d'études dans le domaine de l'électrolyse minérale, influencé aussi, sans doute, par l'intérêt de son Maître, PHILIPPE GUYE, pour les synthèses chimiques dues à l'action des décharges électriques, il s'est passionné pour ce type de réactions, sous les aspects théorique et pratique. Les oxydes de l'azote, tout d'abord, l'ozone surtout, devinrent le thème central de ses préoccupations.

Le Professeur BRINER s'est éteint en avril dernier, quelque peu affaibli par un état maladif qui avait détruit peu à peu, au cours des dernières années, l'équilibre de sa santé. Il avait conservé entière sa vive intelligence et tout son intérêt pour la recherche.