

- [6] E. V. RUDLOFF, *Canad. J. Chemistry* **43**, 2660 (1965).  
[7] J. H. RICHARDS & J. B. HENDRICKSON, «The Biosynthesis of Steroids, Terpenes and Acetogenins», W. A. Benjamin, New York 1964.  
[8] A. QUILICO, F. PIOZZI & M. PAVAN, *Rend. Ist. lombardo, Sci.* **91**, 271 (1957).  
[9] R. BERNARDI, C. CARDANI, D. GHIRINGELLI, A. SELVA, A. BAGGINI & M. PAVAN, *Tetrahedron Letters* **40**, 3893 (1967).  
[10] P. SCHMALEK, *Z. Naturforsch.* **18b**, 462 (1963).  
[11] G. M. HAPP & J. MEINWALD, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2507 (1965).  
[12] J. MEINWALD, G. M. HAPP, J. LABOWS & T. EISNER, *Science* **151**, 79 (1966).  
[13] R. B. CLAYTON, *J. Lipid Res.* **5**, 3 (1964).  
[14] A. J. CLARK & K. BLOCH, *J. biol. Chemistry* **234**, 2578 (1959).  
[15] R. L. SHRINER, R. C. FUSON & D. Y. CURTIN, «The Systematic Identification of Organic Compounds», S. 219, J. Wiley, New York 1962.

---

### 3. Sur les constituants odorants de l'essence absolue de Cassie (*Acacia farnesiana* WILLD.)<sup>1)</sup>

par E. Demole, P. Enggist et M. Stoll

FIRMENICH & CIE, Laboratoire de Recherches, Genève

(6 XI 68)

*Summary.* The absolute oil of cassie (*Acacia farnesiana* WILLD.) has been thoroughly investigated by using several combined chromatographic techniques. Among the 38 new constituents which were thus identified in this oil, four deserve a particular mention, namely, the *cis*-3-methyl-dec-3-en-1-ol (I), the related acid III, the *trans*-3-methyl-dec-4-enoic acid (IV), and the homoterpene lactone dihydroactinidiolide (II). With the exception of the last one, these unusual C<sub>11</sub> compounds play a prominent role in the characteristic fragrance of cassie oil.

*Introduction.* La cassie ancienne (*Acacia farnesiana* WILLD.) est une plante buissonnière et épineuse croissant à l'état sauvage dans de nombreux pays chauds. On la cultive dans diverses contrées du bassin méditerranéen pour en extraire un parfum agréable, particulièrement apprécié dans les compositions à odeur de violette et d'iris. Malheureusement, cette essence tend à se raréfier peu à peu dans le commerce, aussi avons-nous entrepris d'en mettre au point une *reconstitution synthétique fidèle*, offrant l'avantage d'un coût et d'une accessibilité parfaitement stables. Dans cette perspective, nous avons tout d'abord soumis l'absolue naturelle à une analyse chimique poussée, et reconnu ainsi ses constituants les plus importants sur le plan olfactif: ce travail fait l'objet de la présente publication. Il s'apparente, par le but poursuivi, à notre précédente étude de l'essence de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.) [1].

L'essence de cassie ancienne a déjà fait l'objet de plusieurs investigations chimiques [2]. Au début du siècle, les chercheurs de SCHIMMEL & Co [3] décelèrent parmi ses constituants: les aldéhydes benzoïque, anisique, décylrique et cuminique; deux cétones présentant respectivement une odeur de menthe et de violette; des traces de *p*-crésol; le salicylate de méthyle et l'alcool benzylique. Le farnésol fut en outre détecté par HAARMANN & REIMER [4] en 1904 dans les parties lourdes de l'essence. Plus récemment enfin, en 1950, LA FACE [5] découvrit, dans une absolue de cassie pro-

<sup>1)</sup> Ce travail a été commencé au M.I.T. (Cambridge, USA), lors d'un séjour de E.D. (Postdoctoral Fellow 1964–1965) dans le service du Professeur G. BÜCHT. Nous exprimons à ce dernier notre entière gratitude pour sa très aimable collaboration.

venant de Calabre, le linalol, l' $\alpha$ -terpinéol, le nérolidol ou le farnésol (partiellement estérifiés), des crésols et éthyl-phénols, une hydroxy-acétophénone, une ionone (probablement  $\alpha$ -), la coumarine, le *n*-eicosane, les acides isobutyrique, palmitique, benzoïque et salicylique. Selon LA FACE (*loc. cit.*), le parfum caractéristique de l'absolue de cassie serait en grande partie dû au complexe odorant crésols/éthyl-phénols/coumarine, mais nous ne pouvons confirmer cette hypothèse.

Dans l'ensemble, ces anciens travaux ont permis l'identification plus ou moins rigoureuse de 21 constituants de la cassie. Notre propre analyse, effectuée en 1964–1966 à l'aide des techniques modernes, a permis d'ajouter à ce total 38 nouveaux constituants univoquement caractérisés (voir le tableau 2). Parmi ceux-ci, certains jouent un rôle très important dans le parfum de la cassie, notamment les acides méthyl-3-décène-3-oïque *cis* (III) et méthyl-3-décène-4-oïque *trans* (IV).

1. *Fractionnement préliminaire de l'absolue de cassie.* L'essence absolue utilisée pour nos travaux a été préparée par délipidation classique [6] d'une concrète de cassie égyptienne. Elle possédait les propriétés suivantes, proches de celles admises [7]:

$$d_4^{20} = 0,9674; \quad n_D^{20} = 1,5068; \quad IA = 34,3; \quad IE = 73,6.$$

Un fractionnement distillatoire approximatif, réalisé dans un appareil à faible course de vapeur, nous a permis de séparer cette absolue en quatre groupes généraux de constituants, comme indiqué dans le tableau 1. L'analyse a ensuite été poursuivie indépendamment sur chacun de ces groupes.

Tableau 1. *Fractionnement préliminaire de l'absolue de cassie*

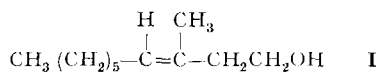
Groupes	A	B	C	D
Eb./Torr	45–65–72°/8	45–55–80°/0,001	105–108–153°/0,001	> 153°/0,001
% (de l'absolue)	1,9	14,0	9,1	75,0

2. *Analyse du groupe A.* L'étude directe de cette fraction par chromatographie en phase gazeuse sur colonne apolaire, jointe à l'examen par chromatographie sur papier des dinitro-2,4-phénylhydrazones qui ont pu en être dérivées, nous a permis d'identifier les constituants du tableau 2, rubrique A. Ce résultat ne mérite aucun commentaire particulier.

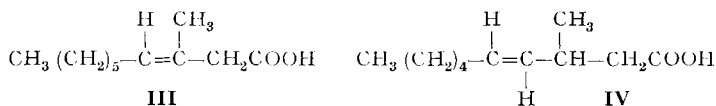
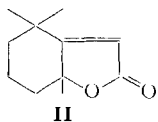
3. *Analyse du groupe B.* Relativement complexe, ce mélange a dû tout d'abord être séparé en sept sous-groupes au moyen d'une chromatographie sur silice, conduite en présence de benzène contenant une proportion croissante d'acétate d'éthyle. Chaque sous-groupe a ensuite fait l'objet d'un fractionnement particulier, réalisé par chromatographie en phase gazeuse sur colonnes polaire et apolaire. Dans l'ensemble, cette combinaison de méthodes chromatographiques a permis de résoudre le groupe B presque totalement en ses constituants individuels, identifiés ensuite par spectrométrie de masse et, pour certains, infra-rouge et de résonance magnétique nucléaire.

Nous avons ainsi trouvé, à côté de quelques constituants relevant encore du groupe A précédent, les substances du tableau 2, rubrique B. L'une d'entre elles mérite un commentaire particulier: le méthyl-3-décène-3-ol-1 *cis* (I), dont l'existence à l'état naturel était jusqu'à présent ignorée. La structure de ce nouvel alcool à odeur fleurie découle de ses propriétés spectrales: SM., ion moléculaire à *m/e* 170 correspondant à  $C_{11}H_{22}O$ ; IR.,  $\nu = 3350$  (OH) et  $1040\text{ cm}^{-1}$  (C–O, alcool primaire); RMN., signaux

(convenablement couplés) à  $\delta = 0,88$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1,28 (4  $-\text{CH}_2-$ ), 1,70 ( $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\text{=}}$ ), 1,75–2,50 (2  $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\text{=}}$ ), 3,60 ( $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ), 5,25 ( $-\text{CH}-$ ). Une comparaison directe avec les méthyl-3-décène-3-ols-1 *cis* et *trans* authentiques, synthétisés pour la circonstance [8], a démontré que l'alcool naturel possède la configuration *cis* I. Il est en effet facile de distinguer les deux stéréo-isomères par résonance magnétique nucléaire, grâce au blindage relatif et caractéristique [9] subi par le méthyle vinylique dans la forme *trans* ( $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\text{=}}\text{CH}-$ ,  $\delta$  (*cis*) -  $\delta$  (*trans*)  $\cong 0,1$  ppm).



4. *Analyse du groupe C.* Ce mélange particulièrement complexe retient le cœur de l'odeur caractéristique de la cassie. Une distillation fractionnée nous a tout d'abord permis de le séparer en deux sous-groupes principaux, dont le plus volatil a été chromatographié sur silice. Les 12 fractions résultantes ont ensuite fait chacune l'objet d'une séparation chimique élémentaire en parties acides, phénoliques et neutres, opération répétée d'autre part *directement* sur le deuxième sous-groupe de distillation. Les nombreuses fractions isolées au cours de ces traitements ont finalement été résolues par chromatographie en phase gazeuse, ce qui nous a permis d'identifier, à côté de quelques constituants appartenant encore au groupe B précédent, les substances du tableau 2, rubrique C. Trois de celles-ci appellent un commentaire particulier: le dihydroactinidiolide (II), l'acide méthyl-3-décène-3-oïque *cis* (III) et l'acide méthyl-3-décène-4-oïque *trans* (IV).



a) Le dihydroactinidiolide (II), ou lactone de l'acide triméthyl-2,6,6-hydroxy-2-cyclohexylidène-acétique, a été facilement identifié par ses caractéristiques spectrales, suggérant d'emblée une structure de  $\gamma$ -lactone  $\alpha,\beta$ -insaturée [10]: UV.,  $\lambda_{\text{max}}$  à 212 nm,  $\varepsilon = 10520$  (EtOH); IR.,  $\nu = 1740$  (C=O, bande large) et  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (C=C conj.); RMN.,  $\delta = 1,23$  et  $1,30$  (méthyles géminés),  $1,55$  ( $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\text{O}}$ ),  $1,35$ – $2,40$  (3  $-\text{CH}_2-$ ),  $5,57$  ( $=\text{CH}-\overset{\text{C}}{\text{O}}$ ); SM., ion moléculaire à *m/e* 180 correspondant à  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Une comparaison directe avec la lactone II authentique, synthétisée pour la circonstance [11], a permis de vérifier univoquement l'identité de ce nouveau constituant de la cassie. Il convient de rappeler ici que le dihydroactinidiolide paraît assez répandu dans la nature, car SAKAN *et al.* [12] l'ont trouvé dans l'huile essentielle des feuilles d'*Actinidia polygama*, BRICOUT *et al.* [13] dans l'arôme de thé noir, et BAILEY *et al.* [14] dans le tabac. L'essence absolue de cassie en contient moins de 0,05%.

b) L'acide méthyl-3-décène-3-oïque *cis* (III) est un constituant olfactivement central de l'absolue de cassie, qui en contient environ 0,8%. Sa structure se laisse déduire des propriétés spectrales de l'ester méthylique correspondant: SM., ion moléculaire à *m/e* 198 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ ), pic de base à *m/e* 124 (= *M*-74) dû à un réarrangement aisé du type McLAFFERTY [15]; RMN.,  $\delta = 0,91$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1,28 (4  $-\text{CH}_2-$ ), 1,75 ( $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\text{=}}$ ), env. 2 ( $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\text{=}}$ ), 2,92 ( $-\overset{\text{C}}{\text{=}}-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\text{O}}$ ), 3,60 ( $-\text{OCH}_3$ ), 5,25 ( $-\text{CH}-$ ). La configuration

Tableau 2. *Constituants de l'absolue de cassie*

Groupes	Constituants <sup>a)</sup>	M <sup>+</sup>	A <sup>b)</sup>	B <sup>b)</sup>
A	salicylate de méthyle	152		
	alcool benzylique	108		
	aldéhyde benzoïque	106		
	acétate de benzyle	150	+	
	benzoate de méthyle	136	+	
	caproate d'éthyle	144	+	
	aldéhyde hexylique <sup>c)</sup>			+
	aldéhyde heptylique <sup>c)</sup>			+
	aldéhyde octylique <sup>c)</sup>			+
	aldéhyde nonylique <sup>c)</sup>			+
B	méthoxy-2-benzoate de méthyle	166	+	
	géraniol	154	+	
	aldéhyde anisique	136		
	acétate de géranyle	196	+	
	dihydroxy-2,6-benzoate de méthyle	168	+	+
	hydroxy-2-méthoxy-6-benzoate de méthyle	182	+	+
	$\beta$ -ionone	192	+	
	méthyl-3-décène-3-ol <i>cis</i> (I)	170	+	+
	acétate d'anisyle <sup>d)</sup>	180	+	
	eugénol	164	+	
	$\alpha$ -ionone	192		
	alcool anisique	138	+	
	salicylate d'éthyle (artefact ?)	166	+	
	aldéhyde vératricque	166	+	
dihydro- $\beta$ -ionone <sup>e)</sup>	194	+	+	
C	nonadécane	268	+	
	acide méthyl-3-décène-3-oïque <i>cis</i> (III)	184	+	+
	triméthyl-6,10,14-pentadécane-2	268	+	
	palmitate d'éthyle	284	+	
	linoléate et linoléinate d'éthyle	308/306	++	
	vanillate de méthyle	182	+	
	acide palmitique (ester méthylique)	270		
	acide méthyl-3-décène-4-oïque <i>trans</i> (IV)	184	+	+
	acides linoléique et linoléinique (esters méthyliques)	294/292	++	
	acide anisique (ester méthylique)	166	+	
	acide salicylique (dérivé diméthylé)	166		
	vétrate de méthyle	196	+	
	(dihydroactinidiolide (11))	180	+	+
	heptadécane	240	+	
	diméthoxy-2,6-benzoate de méthyle	196	+	+
	hydroxy-2-méthoxy-3-benzoate de méthyle	182	+	+
acide myristique (ester méthylique)	242	+		
benzoate de benzyle	212	+		

<sup>a)</sup> Les constituants sont classés par ordre d'importance pondérale décroissant de haut en bas dans chaque groupe A, B et C; deux substances nouvelles sont omises dans cette liste et feront l'objet d'une communication ultérieure.

<sup>b)</sup> A, substances identifiées pour la première fois dans la cassie; B, constituants dont l'identification a nécessité l'exécution d'un travail de synthèse particulier.

<sup>c)</sup> Identifiés par chromatographie sur papier des dinitro-2,4-phénylhydrazones.

<sup>d)</sup> Significativement dénommé «cassie-cétone» dans certains recueils de parfumerie (v. p. ex. [16]).

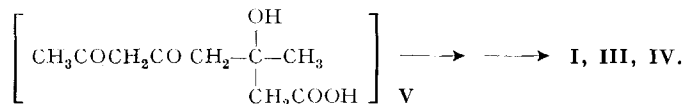
<sup>e)</sup> (triméthyl-2,6,6-cyclohexène-1-yl)-4-butanone-2

*cis* de la double liaison a été univoquement établie par comparaison directe de l'acide naturel avec les deux stéréo-isomères authentiques, synthétisés à cet effet [8]: comme dans le cas de l'alcool correspondant I, la résonance magnétique nucléaire permet de fixer facilement la géométrie moléculaire de III.

c) L'acide méthyl-3-décène-4-oïque *trans* (IV) représente moins de 0,2% de l'absolue de cassie, mais possède également une certaine importance sur le plan olfactif. Son ester méthylique est caractérisé par les propriétés suivantes: SM., ion moléculaire à *m/e* 198, même pic de base à *m/e* 124 que dans le cas de l'isomère III; RMN.,  $\delta = 0,94$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1,02 ( $\text{CH}_3\text{CH}-$ , doublet), 1,30 (3  $-\text{CH}_2-$ ), 1,7-2,9 ( $-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{=}$ ,  $-\overset{\text{C}}{=}$ ), 3,60 ( $-\text{OCH}_3$ ), 5,34 ( $-\text{CH}-\text{CH}-$ ). La configuration de la double liaison peut être déduite de l'IR. (bande  $-\text{CH}=\text{CH}-$  *trans* à  $970\text{ cm}^{-1}$ ) et a été également vérifiée par synthèse directe [8].

5. *Analyse du groupe D.* Cette fraction supérieure ne contient pratiquement plus aucun constituant odorant et échappe par conséquent au cadre de la présente étude.

6. *Conclusions.* Les acides en  $\text{C}_{11}$  de la cassie présentent la particularité d'être méthylés en  $\beta$ , fait plutôt rare chez les acides naturels non terpéniques. Selon toute vraisemblance, ce détail structural<sup>2)</sup> doit résulter d'un mécanisme de biosynthèse *discontinu*, impliquant la participation de six unités de malonyl-CoA: ces dernières pourraient par exemple se combiner sous forme d'une unité d'acétyl-CoA, de trois unités de malonyl-CoA et d'une unité d'acétylacétyl-CoA, construisant ainsi le pré-curseur *formel* V des trois constituants aliphatiques en  $\text{C}_{11}$  de la cassie (v. p. ex. [18]).



Une autre particularité des acides de la cassie tient à leurs propriétés *organoleptiques*. Il est en effet assez original, du point de vue parfumistique, de constater que ce type de constituant existe en proportion relativement élevée dans une huile essentielle, et surtout contribue d'une manière effective et importante au parfum de celle-ci. Habituellement, les acides carboxyliques *libres* ne jouissent pas d'une faveur particulière en parfumerie.

Nous remercions la Direction de la Maison FIRMENICH & CIE, Genève, de l'autorisation de publier ce travail.

### Partie Expérimentale

Les déterminations physico-chimiques ont été effectuées au moyen des appareils suivants: spectromètre IR. PERKIN-ELMER N° 125 à double faisceau; spectromètre UV. CF 4 N.I. (OPTICA, Milan); spectromètre de masse ATLAS N° CH 4 IV-58 (ATLAS-WERKE AG, Bremen); appareil VARIAN A-60 pour la RMN. [standard interne  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ , solvant  $\text{CCl}_4$ ]; chromatographes F. & M. N° 202 et PERKIN-ELMER N° 881 pour les chromatographies en phase gazeuse.

La préparation de l'absolue de cassie et son fractionnement distillatoire préliminaire en 4 groupes généraux de constituants A, B, C et D, ont été déjà décrits dans la partie théorique: voir le tableau 1.

<sup>2)</sup> Il existe également dans la molécule de l'«hormone juvénile» [17].

1. *Etude du groupe A.* L'examen chromatographique de ce groupe en phase vapeur sur silicone-rubber, avec température programmée de 75 à 150° (+ 2,3°/min), permet de déceler 6 constituants majeurs que l'on recueille, puis caractérise par SM. Il s'agit des six premières substances du tableau 2, rubrique A (partie théorique). Les cinq aldéhydes aliphatiques de C<sub>6</sub> à C<sub>10</sub>, également mentionnés dans ce tableau, sont présents en quantités relativement faibles, et doivent de préférence être détectés en traitant un échantillon du groupe A initial par la dinitro-2,4-phénylhydrazine en milieu acétique. On examine ensuite les dinitro-2,4-phénylhydrazones formées (en faible rendement) par chromatographie sur papier dans le système diméthylformamide/décaldine [19], et les identifie en comparant leurs valeurs de R<sub>f</sub> avec celles des témoins authentiques.

2. *Etude du groupe B.* Cette fraction relativement importante (14,0% de l'absolue) possède les propriétés suivantes:  $d_4^{20} = 1,0718$ ;  $n_D^{20} = 1,5174$ ;  $IA = 9,7$ ;  $JE = 224,3$ ; Tr. C 68,95, H 7,32, N 0,52, OCH<sub>3</sub> 15,32%.

En première étape, on chromatographie 7,0 g du groupe B sur une colonne de 175 g d'acide silicique MALLINCKRODT (100 mesh, analytical reagent), en présence de benzène et d'acétate d'éthyle. On réunit ensuite les diverses fractions obtenues en 7 sous-groupes B, après avoir comparé leur composition relative par chromatographies en phase gazeuse et sur couches minces (pour cette dernière: silicagel «G», benzène contenant 15% d'acétate d'éthyle; révélateurs: 1. acide phosphomolybdique, 2. *p*-nitroaniline diazotée, 3. dinitro-2,4-phénylhydrazine [20]). Le graphique 1 représente l'ensemble de la séparation ainsi réalisée.

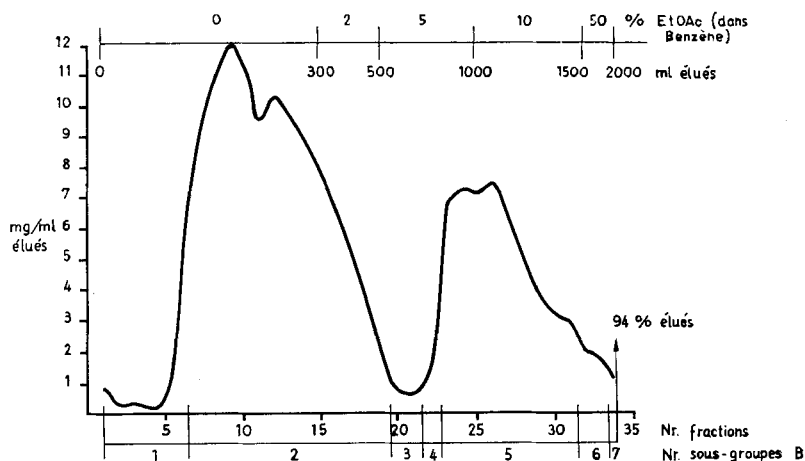


Fig. 1. Chromatographie (colonne de silice) de 7,0 g de groupe B

En seconde étape, on sépare les constituants de chacun des 7 sous-groupes B précédents par chromatographie en phase gazeuse sur deux types de colonnes, l'une chargée avec 15% de silicone-

Tableau 3. Analyse des 7 sous-groupes B (voir graphique 1) par chromatographie en phase gazeuse

Sous-groupes B	1	2	3	4	5	6	7
Nombre de constituants	4	3	7	9	14	3	4
Séparation sur	P	P	A + P		A + P		A

P = Ucon LB-1715 (phase polaire), programme 100–160° (+ 1°/min)

A = Silicone-rubber SE-30 (phase apolaire), 150°

rubber SE-30 (2 m), et l'autre avec 10% de Ucon LB-1715 (0,7 m) sur Chromosorb W 80/100. On choisit la colonne la plus efficace pour chaque cas, ou même associe les deux lorsque la complexité d'un mélange l'exige: pour les détails d'application, voir le tableau 3.

Les divers constituants des sous-groupes B, isolés en quantités de l'ordre du milligramme, sont ensuite identifiés par voie spectrométrique (SM., éventuellement IR. et RMN.). Voici les résultats obtenus, déjà intégrés dans le tableau 2, rubriques B et, partiellement, A (partie théorique): le sous-groupe B1 se compose de salicylate de méthyle, salicylate d'éthyle et de deux constituants mineurs non identifiés; le sous-groupe B2 est constitué à 98,5% de salicylate de méthyle, accompagné de traces de deux autres produits non identifiés; le sous-groupe B3 contient l'aldéhyde benzoïque, le benzoate de méthyle, le salicylate de méthyle, l'acétate de géranyle, l'eugénol, le dihydroxy-2,6-benzoate de méthyle et un constituant mineur inconnu; le sous-groupe B4 contient l'aldéhyde benzoïque, le benzoate de méthyle, l'acétate de benzyle, le salicylate de méthyle, la dihydro- $\beta$ -ionone, l'acétate de géranyle, l'eugénol, le dihydroxy-2,6-benzoate de méthyle, et un constituant mineur inconnu; le sous-groupe B5 contient l'acétate de benzyle, le géraniol, l'aldéhyde anisique, le méthyl-3-décène-3-ol-1 *cis* (I), le méthoxy-2-benzoate de méthyle, l'acétate de géranyle, l'eugénol, le dihydroxy-2,6-benzoate de méthyle, l'acétate d'anisyle, l' $\alpha$ -ionone, l'hydroxy-2-méthoxy-6-benzoate de méthyle, la  $\beta$ -ionone, et deux constituants mineurs inconnus; le sous-groupe B6 contient l'alcool benzylique, le géraniol et le méthoxy-2-benzoate de méthyle; le sous-groupe B7, enfin, est un mélange d'alcool benzylique, de géraniol, d'alcool anisique et d'aldéhyde vératrique.

3. *Etude du groupe C.* Cette fraction organoleptiquement importante présente les propriétés suivantes:  $d_4^{20} = 0,9395$ ;  $n_D^{20} = 1,4826$ ; Tr. C 75,58, H 11,09, N 1,09, OCH<sub>3</sub> 4,83%. On la redistille tout d'abord sous 0,001 Torr en fractionnant comme suit (% de l'absolue initiale): fr. C1, Eb. 65 à 76°, 0,97%; fr. C2, Eb. 76-95°, 5,1%; fr. C3, Eb. 95-135°, 2,7%; résidu 0,33%.

a) La fraction C1 possède une composition analogue à celle du groupe B vu précédemment, et ne nécessite pas d'autre analyse.

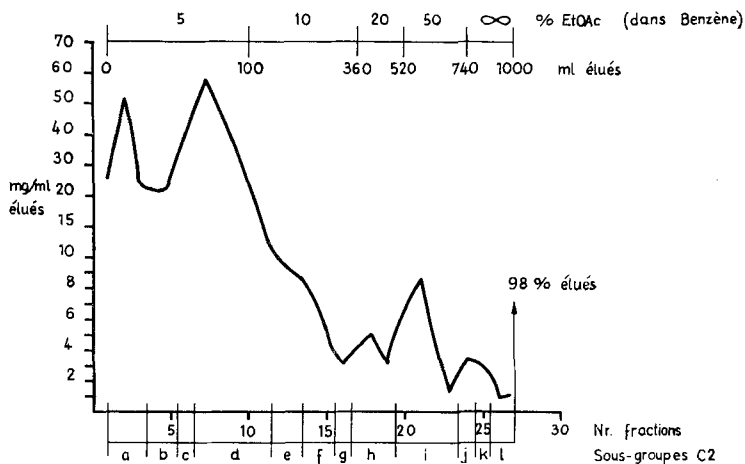


Fig. 2. Chromatographie (colonne de silice) de 6,7 g de fraction C2

b) La fraction C2 (6,7 g) est chromatographiée sur une colonne de 130 g d'acide silicique MALINCKRODT (100 mesh, analytical reagent) en présence de benzène et d'acétate d'éthyle. Après avoir comparé leur composition relative de la même manière que dans le cas du groupe B précédent, on réunit les 27 fractions chromatographiques obtenues, en 12 sous-groupes numérotés de C2a à C2l. Le graphique 2 représente l'ensemble de la séparation ainsi réalisée.

On poursuit ensuite l'analyse en soumettant chaque sous-groupe C2a-l, préalablement dissous dans l'éther, à un fractionnement classique en parties «acides» (extraites par le carbonate de sodium aqueux), «phénoliques» (extraites par la soude caustique aqueuse), et «neutres». Ces trois classes chimiques de fractions sont alors examinées par chromatographie en phase gazeuse dans des conditions analogues à celles utilisées précédemment pour l'étude des sous-groupes B: le tableau 4 résume les séparations observées.

L'identification finale des divers constituants mis en évidence dans ce tableau s'effectue par la voie spectrométrique habituelle (SM., éventuellement IR., UV. et RMN.). Certaines substances étant disséminées dans plusieurs sous-groupes C2, nous ne donnerons pas ici la composition détaillée de ces derniers, afin d'éviter de fastidieuses répétitions. Nous nous contenterons de signaler que l'on trouve le méthyl-3-décène-3-ol-1 *cis* (I) dans le sous-groupe C2g (parties «neutres»), le dihydroactinidiolide (II) dans le sous-groupe C2i (parties «neutres»), les acides méthyl-3-décène-3-oïque *cis* (III) et méthyl-3-décène-4-oïque *trans* (IV) dans les parties «acides» et «phénoliques» des sous-groupes C2c, C2d, C2e, C2f, C2g.

c) *La fraction C3*, partiellement solidifiée et relativement peu odorante est lavée à la soude caustique aqueuse à 2% en présence d'éther, de manière à en retirer les parties «acides». On

Tableau 4. Analyse des 12 sous-groupes C2 (voir graphique 2) par chromatographie en phase gazeuse

Sous-groupes C2	Nombre de constituants			Conditions de séparation <sup>a)</sup>		
	«acides»	«phénoliques»	«neutres»			
a	–	–	3	–	–	Λ
b	–	–	4	–	–	Λ
c	2	3	3	P	P	Λ
d	2	2	5	P	P	Λ
e	2	3	2	P	P	P
f	2	4	3	P	A	Λ
g	2	2	5	P	A	Λ
h	mélange complexe	2	3	A	Λ	Λ
i	1 <sup>b)</sup>	1	3	A	Λ	Λ
j	–	2	2	–	Λ	Λ
k	–	2	6	–	Λ	Λ
l	–	2	6	–	Λ	P

<sup>a)</sup> De gauche à droite, pour les fractions respectivement «acides», «phénoliques» et «neutres»: P = phase polaire (carbowax), 160 ou 175°; A = phase apolaire (silicone-rubber), programme 150–250° (+2,3°/min).

<sup>b)</sup> examiné après estérification par CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>

estérifie celles-ci par l'action de CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> en solution étherée, puis les examine par chromatographie en phase vapeur sur huile de silicone avec un programme de température de 200 à 300° (+4°/min, colonne de 5 m). Le chromatogramme obtenu comprend quatre pics principaux que l'on recueille et identifie par SM.: il s'agit du palmitate de méthyle, d'un mélange de méthyl-3-décène-3-oate de méthyle avec le méthoxy-2-benzoate de méthyle, du myristate de méthyle et d'un mélange de linoléate et de linoléate de méthyle. Les acides correspondant à ces esters existent à l'état libre dans la fraction C3 initiale.

Dans les parties «neutres» de la fraction C3, la chromatographie en phase vapeur sur huile de silicone avec programme de température de 220 à 300° (+2°/min, colonne de 5 m) permet de déceler les constituants principaux suivants: un mélange de linoléate et de linoléate d'éthyle, le palmitate d'éthyle, le nonadécane et la triméthyl-6,10,14-pentadécane-2.



Le résultat d'ensemble de l'analyse des fractions C2 et C3, expurgé des constituants déjà découverts précédemment dans le groupe B, se trouve indiqué dans le tableau 2, rubrique C (partie théorique).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. DEMOLE, B. WILLHALM & M. STOLL, *Helv.* 47, 1152 (1964), et travaux antérieurs cités dans cette publication.
- [2] E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, «Die ätherischen Öle», Vol. V, p. 298–300, Akademischer Verlag, Berlin 1959.
- [3] SCHIMMEL, *Berichte*: octobre 1899 p. 58; avril 1901 p. 16; avril 1903, p. 16; avril 1904, p. 21; voir aussi H. WALBAUM, *J. prakt. Chem.* [2] 68, 249 (1903).
- [4] l'firme HAARMANN & REIMER, *Chem. Zbl.* 1904, 1, 975.
- [5] D. LA FACE, *Helv.* 33, 249 (1950).
- [6] Voir p. ex.: Y.-R. NAVES & G. MAZUYER, «Les parfums naturels», p. 198, Edit. Gauthier-Villars, Paris 1939.
- [7] Réf. [6], pp. 139, 141.
- [8] E. DEMOLE & P. ENGGIST, «Synthèses dans la série des constituants odorants caractéristiques de l'absolu de cassie (*Acacia farnesiana* WILLD.): les acides méthyl-3-décène-3-oïque (*cis/trans*), méthyl-3-décène-4-oïque (*cis/trans*), et les quatre méthyl-3-décénols-1 correspondants», en préparation.
- [9] R. B. BATES & D. M. GALE, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5749 (1960); W. S. JOHNSON, A. VAN DER GEN & J. J. SWOBODA, *ibid.* 89, 170 (1967).
- [10] K. NAKANISHI, «Infrared Absorption Spectroscopy», pp. 44, 45, Holden-Day, Inc., San Francisco 1962.
- [11] E. DEMOLE & P. ENGGIST, *Helv.* 51, 481 (1968).
- [12] TAKEO SAKAN, SACHIIHIKO ISOE & SUONG BE HYEON, *Tetrahedron Letters* 1967, 1623.
- [13] J. BRICOUT, R. VIANI, F. MÜGGLER-CHAVAN, J. P. MARION, D. REYMOND & R. H. EGLI, *Helv.* 50, 1517 (1967); KAZUO INA *et al.*, *Tetrahedron Letters* 1968, 2777.
- [14] W. C. BAILEY, JR., A. K. BOSE, R. M. IKEDA, R. H. NEWMAN, H. V. SECOR & C. VARSEL, *J. org. Chemistry* 33, 2819 (1968).
- [15] F. W. McLAFFERTY, «Interpretation of Mass Spectra», p. 123 et suiv., W. A. Benjamin, Inc., New-York 1966.
- [16] A. MÜLLER, «Internationaler Riechstoff-Kodex», pp. 176, 184, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg 1968; W. A. POUCHER, «Perfumes, Cosmetics & Soaps», Vol. 1, 4<sup>me</sup> edit. p. 45, Chapman & Hall, Ltd., Londres 1936.
- [17] H. RÖLLER, K. H. DAHM, C. C. SWEeley & B. M. TROST, *Angew. Chem.* 79, 190 (1967).
- [18] P. BERNFELD, «Biogenesis of Natural Compounds», 2<sup>nd</sup> Edit., p. 106, Pergamon Press, Oxford 1967.
- [19] L. HORNER & W. KIRMSE, *Liebigs Ann. Chem.* 597, 50 (1955).
- [20] D. WALDI, article de contribution dans: E. STAHL, «Dünnschicht-Chromatographie», Springer-Verlag, Berlin 1962, p. 497; réactifs n° 38, 52 et 120.
-