

(4,98), 339 (4,96), 346 (5,10); min. 220 (4,87), 254 (4,52), 294 (4,73), 304 (4,77), 321 (4,65), 327 (4,69), 336 (4,84), 342 (4,87).

$C_{28}H_{20}$ (356,47) Calc. C 94,34 H 5,66% Tr. C 94,52 H 5,73%

Ce travail a bénéficié de l'aide du *Fonds national suisse de la recherche scientifique* auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens & Th. Stauner, *Helv. 57*, 839 (1974).
- [2] L. Chardonnens & G. Gamba, *Helv. 49*, 997 (1966).
- [3] L. Chardonnens & Th. Stauner, *Helv. 52*, 1023 (1969).
- [4] Th. Stauner, L. Avar & L. Chardonnens, *Helv. 53*, 1311 (1970).
- [5] L. Chardonnens & L. Avar, *Helv. 52*, 1091 (1969).
- [6] L. Chardonnens & E. Horváth, *Helv. 56*, 3039 (1973).
- [7] J. D. Dickinson & C. Eaborn, *J. chem. Soc. 1959*, 2339.
- [8] F. Ebel & W. Deuschel, *Chem. Ber. 89*, 2794 (1956).
- [9] L. Chardonnens & L. Salamin, *Helv. 51*, 1095 (1968).
- [10] L. Chardonnens, V. De Blasi & A. Rotzetter, *Helv. 56*, 3044 (1973).
- [11] M. D. Barnett, G. H. Daub, F. N. Hayes & D. G. Ott, *J. Amer. chem. Soc. 81*, 4583 (1959).

96. Isolement et identification des hydrocarbures sesquiterpéniques de l'huile essentielle de graines d'Anis

par **Raffaele Tabacchi**

Institut de Chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel

Jean Garnero et Pierre Bull

Laboratoire de Recherches des Ets. Robertet & Cie, Grasse, France

(15 III 74)

Summary. Three sesquiterpenes: β -farnesene (I), γ -himachalene (II) and ar-curcumene (III) have been isolated from the title essential oil. The determination of the structure of γ -himachalene and his ^{13}C -NMR. spectrum are described.

Introduction. – La composition de l'essence d'Anis a fait l'objet, jusqu'ici, de plusieurs travaux [1]. A part le *trans*-anéthole (80–90%), cette essence contient des hydrocarbures terpéniques, de l'alcool anisique, des composés carbonylés, des phénols et éthers de phénol, des acides et des produits sulfurés. Récemment, *Becker* [2] a signalé la présence d'un hydrocarbure sesquiterpénique de masse 204 dans l'essence de racines d'Anis d'Espagne (18,4%) et de Hongrie (20,4%). Notre travail a consisté à isoler et à identifier les hydrocarbures de la fraction sesquiterpénique de l'essence de graines d'Anis de Turquie (région d'Isparta, Sous-Préfecture de Keciporlu, Anatolie) *Pimpinella anisum* L. = *Anisum vulgare* Gartner.

Identification des substances. – L'examen en chromatographie gazeuse de cette fraction montre la présence d'au moins trois composés I, II, III, en proportions respectives de 10, 80 et 10%. Les deux constituants mineurs sont des sesquiterpènes connus: le β -farnesène (I) et l'ar-curcumène (III). Leur identification a été immédiate grâce, surtout, aux spectres infrarouges par comparaison avec des spectres de référé-

rence [3]. La troisième substance s'est révélée être un nouveau sesquiterpène, le γ -himachalène (II), dont la présence a été établie, jusqu'à présent, uniquement dans l'essence de cèdre de l'Atlas (*Cedrus Atlantica Manetti*) par *Plattier & Teisseire* [4].

Par rapport aux spectres des sesquiterpènes connus, le spectre IR. du γ -himachalène présente à 1385, 1372 et 1360 cm^{-1} trois bandes (δCH_3 sym) formant un triplet (intensité 1:2:1) caractéristique. Les fragments qu'on observe dans le spectre de masse sont aussi typiques des sesquiterpènes; cependant les intensités relatives diffèrent sensiblement de celles des 48 composés analogues étudiés par *Hirose* [5]. La forte intensité des ions à m/e 93 (C_7H_9^+), 133 ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$) et 119 ($\text{C}_9\text{H}_{11}^+$) et la faible intensité de m/e 161 ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}^+$) laissent supposer une structure bicyclique avec des cycles différents. Le spectre RMN. ^1H à 60 MHz montre les signaux de:

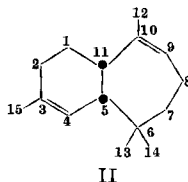
- deux protons éthyléniques: multiplet non résolu centré à $\delta = 5,52$ ppm
- deux groupes méthyle en α d'une double liaison: singulet large à $\delta = 1,68$ ppm
- deux groupes méthyle géminés: deux singulets à $\delta = 0,92$ et 1,0 ppm.

Tous les autres signaux (multiplets non résolus) se situent entre 1 et 2,5 δ . Par intégration on peut attribuer ces signaux aux dix autres protons.

Le spectre RMN. ^{13}C nous a enfin permis de confirmer la présence d'un seul carbone sp^3 quaternaire (C(6)), de deux carbones sp^2 sans protons (C(3) et C(10)) et de deux autres carbones sp^2 portant un seul proton (C(9) et C(4)). Les déplacements chimiques des différents carbones sont donnés au tableau 1.

Pour ce qui concerne la stéréochimie, rappelons enfin que d'après *Plattier et al.* [4], la jonction des cycles du γ -himachalène (II) est *cis*.

Tableau. Spectre RMN. ^{13}C du γ -himachalène



atome de carbone	déplacement chimique*)	atome de carbone	déplacement chimique*)
1	26,18	9 ^{a)}	24,61
2	39,46	10	133,99
3	137,99	11	47,47
4 ^{a)}	125,35	12 ^{b)}	30,37
5	43,06	13 ^{c)}	25,40
6	36,53	14 ^{c)}	23,83
7	24,32	15 ^{b)}	29,00
8	29,50		

*) ppm par rapport au TMS

^{a)}, ^{b)}, ^{c)}: ces déplacements chimiques peuvent être interchangés

Nous remercions M. le Prof. *A. Jacot-Guillarmod* de tout l'intérêt qu'il a accordé à ce travail ainsi que MM. Dr. *T. Wirthlin* et *T. Nishida* (*Varian AG*) pour l'enregistrement des spectres RMN. ^{13}C .

Partie expérimentale

Isolement. La fraction sesquiterpénique étudiée a été obtenue à partir de 500 g d'essence par glaçage et distillation du filtrat. Le résidu de la distillation (80 g), après séparation de l'anéthole restant, a été soumis à une chromatographie sur colonne d'alumine neutre activée *Prolabo*. Une élution à l'hexane livre le mélange contenant la totalité des hydrocarbures sesquiterpéniques (3,75 g) correspondant au 0,75% de l'essence de départ.

L'examen en chromatographie gazeuse de ce mélange montre la présence de trois constituants qui sont ensuite séparés par chromatographie gazeuse préparative (appareil *Varian Aerograph 700*) en utilisant une colonne Carbowax 20 M 15% sur Chromosorb W 80/100 mesh; L = 3 m; $\varnothing = 9,5$ mm.

Constantes physiques et données spectroscopiques du γ -himachalène (II):

$$d_{20}^{20} = 0,9258; n_D^{20} = 1,5100; [\alpha]_D^{24} = -7,4^\circ \quad (c = 0,24 \text{ dans } \text{CHCl}_3).$$

$$\text{C}_{15}\text{H}_{24} \quad (204,357) \quad \text{Calc. C } 88,16 \quad \text{H } 11,83\% \quad \text{Trouvé C } 87,90 \quad \text{H } 11,70\%$$

UV.: λ_{max} (isooctane) = 225 nm ($\log \epsilon = 4,23$). - IR.: 3060 fa, 3020 fa, 2960 ff, 2920 ff, 2880 ff, 2725 fa, 1670 m, 1630 m, 1470 ff, 1465 f, 1445 f, 1385 ff, 1372 ff, 1360 ff, 1340 fa, 1335 fa, 1270 fa, 1240 fa, 1225 fa, 1200 fa, 1180 m, 1160 m, 1145 m, 1120 fa, 1065 fa, 1020 m, 1000 m, 965 fa, 945 f, 930 m, 910 fa, 885-870 f, 860 m, 830-815-805-785 f, 775 fa, 740 m cm^{-1} .

Spectre de masse: m/e (I%) 204 M^+ (67), 189 (27), 161 (35), 148 (30), 147 (21), 133 (92), 121 (44), 119 (82), 107 (44), 106 (47), 105 (89), 95 (45), 93 (100), 91 (87), 79 (45), 55 (47), 41 (81).

Les spectres IR., NMR.- ^1H , NMR.- ^{13}C , masse, ont été enregistrés respectivement sur les appareils *Perkin-Elmer 521*, *Varian A60-A*, *Varian CFT-20* (20 MHz) et *Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L* (75 eV).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] *Gildemeister & Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. III, 507; *C. Monod & D. de Dortan*, Industries de la parfumerie, 5, 401 (1950); *Am. Perf.* 59, 187 (1952); *S. Zacsksó, S. Gy*, Herba Hungarica, 5, 91 (1966); *Fette, Siefen, Anstrichmittel*, 67, 332 (1965); *Y. R. Naves*, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 246, 1734 (1958); *Y. R. Naves, P. Ardizio, C. Favre*, Bull. Soc. chim. France, 1958, 566.
- [2] *H. Becker*, Planta Med., 1970, (4), 336.
- [3] *J. A. Wenninger & R. L. Yates*, Jour. of Association of Official Analytical Chemists, 50, 1331 (1967); 53, 949 (1970).
- [4] *M. Plattier & P. Teisseire*, Communication au Vème Congrès international des Huiles essentielles - São Paulo (1971).
- [5] *Y. Hirose*, Shitsuryo Bunseki, 75, 162 (1967).

97. Surface Chemistry of Polymers

Physical Adsorption of Nitrogen, Argon, Sulfur Dioxide and Neopentane on Polyvinylidene Fluoride

by **Jean-Philippe Houriet, Patrick Ghiste and Fritz Stoeckli¹⁾**

Institut de chimie, Université de Neuchâtel, Switzerland

(13. II. 74)

Summary. The adsorption of nitrogen, argon, sulfur dioxide and neopentane on polyvinylidene fluoride has been measured by static methods and by gas-solid chromatography. The polymer has a homogeneous surface of low energy, which is not significantly affected by heating.

¹⁾ Author to whom communications should be sent.