

126. Transpositions de doubles liaisons de terpènes bicycliques catalysées par des bases¹⁾

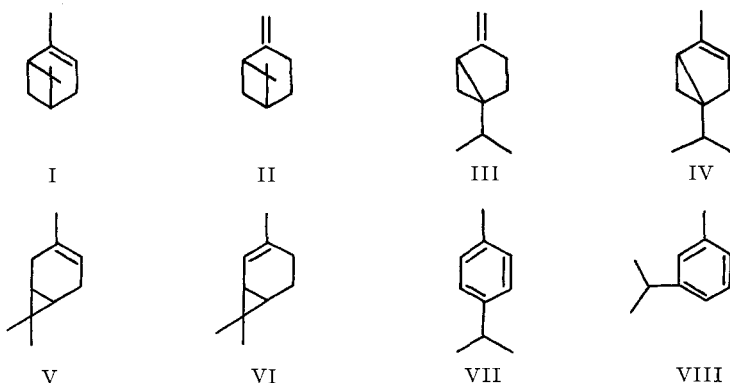
par **Alberto Ferro** et **Yves-René Naves**²⁾

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

(23. III. 74)

Summary. The displacements of double bonds and dehydrogenation by basic catalysts are examined by analogy with the preceding studies on *p*-menthènes and *p*-menthadiènes [1] with bicyclic terpenes: α - and β -pinènes, sabinène and 3-carene.

L'action des catalyseurs basiques sur les terpènes bicycliques α - et β -pinènes (I et II), sabinène (III) et α -thuyène (IV), carène-3 (V) et carène-2 (VI) conduit rapidement à l'équilibre thermodynamique. Toutefois il se produit, selon le catalyseur, la température et la durée, une déshydrogénation plus ou moins accusée en *p*-cymène (VII), accompagné, dans le cas des carènes, de *m*-cymène (VIII).



Quoique l'action de tels catalyseurs ait déjà été étudiée par divers auteurs, il nous a paru utile de la réexaminer en réalisant des conditions expérimentales uniformes. Cependant celles-ci diffèrent sensiblement de celles mises en oeuvre dans la communication précédente [1]. C'est ainsi que nous avons utilisé 3,5 équivalents moléculaires d'amine pour un de lithium dans le réactif L et 25 ml de xylène pour 2,7 g de sodium pour le réactif S. En outre, le réactif L a été appliqué à 110° au lieu de 50° exception faite pour le sabinène étudié aux deux températures.

La réversibilité de la conversion entre les pinènes (I et II) a été initialement observée, à notre connaissance, par *Rudakov et al.* en 1955 [2]. L'isomérisation de I en II présente un vif intérêt technique. Toutefois, *Joshi et al.* [3] en traitant 7 h à

¹⁾ Partie de la thèse de doctorat d'*Alberto Ferro*, Neuchâtel, 1974, qu'on consultera pour plus de détails à l'Institut de Chimie.

²⁾ A qui toute correspondance doit être adressée: 14 Chemin des Erables, 1213 Petit-Lancy, Suisse.

reflux I par le réactif L l'ont retrouvé inaltéré alors que II traité dans les mêmes conditions semblait converti en I. Nous aurions tiré des conclusions identiques en utilisant le réactif L à 110° durant 5 h, en nous basant sur l'analyse des produits de réaction par fractionnement distillatoire, par les spectres IR et même par une CPVL. sommaire, mais dans semblables conditions, la présence de 3 ou de 4% de II dans I pourrait être inapparente.

On a utilisé l'amidure de calcium à 165–170° pour la conversion de I en II [4], les alcoolates alcalins, en particulier le *t*-butylate de potassium [5]. Traité par ce dernier dans le diméthyl-sulfoxyde à 60–70°, I a livré 3,2% de II en 6 h. *Bank et al.* [6] ont atteint le rapport de 95 à 5. On a aussi mis en oeuvre les hydroxydes alcalins dans le diméthyl-sulfoxyde [7], KOH, LiOH, NaOH donnent avec une facilité décroissante, 5 à 5,1% de II. Nous avons constaté pour notre part que le réactif B réagissant à 100° mène en 1 h à l'équilibre avec la production de 3,5% de II, cet équilibre persiste 2 h sans aromatisation.

On a aussi utilisé les métaux alcalins sur support solide et sinon dispersés dans un liquide neutre [7] [8]. Mais c'est sous la forme d'organo-métalliques qu'ils ont acquis le plus de faveur [9].

Avec le réactif S, nous avons obtenu en 4 h environ 4% de II, l'équilibre persistant par la suite mais avec une production croissante de VII (10% à 68 h, 25% à 100 h).

Le sabinène (III), traité 9 h à reflux par le réactif L par *Joshi et al.* [3], s'est aromatisé quantitativement en VII. *Acharya et al.* [10] opérant à la température du laboratoire ont obtenu, après une nuit, 68% de IV et 25% de VII. Pour notre part, à 110° et en 5 h nous avons eu 5,4% de IV et 94,6% de VII et à 50° 89% de IV, 5,3% de VII, 2,5% d'un produit non identifié, alors qu'il subsistait 3,2% de III.

Avec le réactif B, *Acharya et al.* [10] ont atteint en 1 h à 90° l'équilibre entre III et IV (9/91). Nous avons obtenu le même résultat en 1 h à 100°, mais trouvé en plus 1,8% d'un produit secondaire.

Traité par le réactif S, III a livré 60,7% de IV et 39,3% de VII à 50 h, 42,7% de IV et 57,3% de VII à 100 h outre III résiduel et une petite quantité d'un produit dont l'estimation en CPVL ne fut pas possible du fait de la présence de xylène.

Dès 1962, *Tyagi et al.* [11] ont constaté la formation, à partir du carène-3 (V) traité par le réactif L de VII et de VIII dans le rapport approximatif de 1:1; elle est favorisée par l'élévation de la température et la durée de la réaction [12]. En 1965, *Ohloff et al.* [13] ont réalisé, au moyen du même réactif, en 1 h et à 110°, l'équilibration de V et de VI (60:40) avec production de 2% seulement de VII et VIII; en 12 h ils ont atteint l'aromatisation mise en évidence par *Tyagi et al.* [11].

Nous avons constaté à 110°, à 5 h, l'équilibration de V avec VI (55:45) avec production de 7,2% de VII + VIII. A 18 h nous avons eu 20,4% de VII + VIII; ainsi donc l'aromatisation était-elle moins accusée que dans les essais de nos prédécesseurs.

Traité par le réactif B, V s'équilibre avec VI selon *Acharya et al.* [10] dans le rapport 60:40, en 1 h à 75° et en 30 min à 100°, sans aromatisation. Selon *Booth* [14] l'équilibration n'est atteinte qu'à 23 h à 65°. Nous avons réalisé l'équilibration (55:45) en 30 min à 100° sans aromatisation. Avec le réactif S l'aromatisation intervient progressivement pour atteindre 75% à 110 h. Par contre *Booth* [14] n'a pas constaté d'aromatisation, que ce soit dans le toluène ou dans le xylène bouillants

alors qu'en l'absence de solvant, soit à 170–175°, il a obtenu VII et VIII à côté de *p*-menthadiène-2,4 (8) (cf. [15]).

En conclusion de nos essais, nous constatons que les catalyseurs basiques conduisent plus ou moins rapidement aux équilibres entre I et II (environ 96:4), entre III et IV (environ 9:91) et entre V et VI (environ 55:45). L'aromatisation nulle ou faible avec le réactif B et avec le réactif L à 50° devient notable à 110° avec ce dernier réactif. Elle est, de manière générale, forte avec le réactif S. Elle croît des pinènes aux sabinène et α -thuyène et plus encore aux carènes.

Partie expérimentale

Appareillage. – Voir [1]. **Produits utilisés.** – *Réactifs.* Voir [1]. (+)- α -pinène (I). Il a été obtenu par distillation à partir de l'huile essentielle de la térébenthine du pin d'Alep (*Pinus halepensis* Miller): $d_4^{20} = 0,8587$; $n_D^{20} = 1,4661$; $[\alpha]_D^{20} = +51,2^\circ$; spectre IR. identique à celui décrit [16].

(-)- β -pinène (II). Il était issu par distillation de l'huile essentielle de la térébenthine du pin maritime (*Pinus maritima* Poiret): $d_4^{20} = 0,8711$; $n_D^{20} = 1,4770$; $[\alpha]_D^{20} = -23,8^\circ$; spectre IR. comme dans [16].

(+)-sabinène (III). Il a résulté de la distillation d'huile essentielle de cubèbe (*Piper cubeba* Linné) de Ceylan: $d_4^{27} = 0,8374$; $n_D^{20} = 1,4677$ (cf. [17]); $[\alpha]_D^{20} = +88,94^\circ$; spectre IR. comme dans [16].

(+)-carène-3 (V). Il était issu de distillation d'huile essentielle de térébenthine des Indes (*Pinus longifolia* Roxburgh) et il a été décrit ailleurs [18]. Il était exempt de carène-3(10).

(\pm)-carène-2 (VI) (pour référence). Il a été obtenu par réaction *Wolf-Kishner* à partir de pipériténone [18].

Techniques d'isomérisation. – Voir [1]. Les modifications dans la composition de réactifs sont rapportées au début de la présente communication.

Techniques analytiques. – Les CPVL ont été effectuées dans l'hélium sur colonne de polyéthylèneglycol 1500 à 15% sur celite 545, à 130°. Au sujet des produits d'isomérisation de V on a aussi opéré sous azote, à 100°, sur colonne capillaire de polypropylèneglycol.

Les temps de rétention se sont ainsi ordonnés, en valeurs croissantes:

- sur colonne de polyéthylèneglycol: IV, I, III, II, VI, xylènes, V, VII et VIII;
- sur colonne de polypropylèneglycol: VI, V, VIII, VII.

Les spectres IR. ont été enregistrés soit sur film capillaire, soit à l'aide d'une cuve de 25 μ .

Nos remerciements vont à MM. les professeurs R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod, ainsi qu'à la Maison Givaudan S.A. en vertu des motifs déjà exposés [1].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Ferro & Y. R. Naves, *Helv.* 57, 1141 (1974).
- [2] G. A. Rudakov & M. M. Shestaeva, *Ž. obšč. Chim.* 25, 627 (1955).
- [3] B. N. Joshi, R. Seshadri, K. K. Chakravarti & S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron* 20, 2911 (1964).
- [4] A. F. Plate & E. Mil'vitshkaja, brevet soviét. 179 307 (1965).
- [5] J. Mentzer-Derfer (The Glidden Co), brevet amer. 3 278 623 (1966).
- [6] S. Bank, C. A. Rowe jr., A. Schriesheim & L. A. Naslund, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6897 (1967).
- [7] R. L. Webb (Union Bag-Camp Paper Co), brevet amer. 3 264 362 (1966).
- [8] J. Mentzer-Derfer (The Glidden Co), Brevet amer. 3 325 353 (1967).
- [9] L. Givaudan & Co. brevet angl. 1 097 118 (1967); M. Gut, D. Lamparsky & P. Schudel (The Givaudan Corp.), brevet amer. 3 399 244 (1968).
- [10] S. P. Acharya, H. C. Brown, A. Suzuchi, S. Nozawa & M. Itoh, *J. org. Chemistry* 34, 3015 (1969).

- [11] B. S. Tyagi, B. B. Ghatge & S. C. Bhattacharyya, J. org. Chemistry 27, 1430 (1962).
[12] S. P. Acharya & H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 89, 1925 (1967).
[13] G. Ohloff, K. H. Schulte-Elte & W. Giersch, Helv. 48, 1665 (1965).
[14] A. B. Booth, brevet amer. 3 407 242 (1968).
[15] I. J. Bardyschew, Sh. F. Kochanskaja, G. N. Bobrownitzkaja & W. I. Kulikow, Ž. obšč. Chim. 34, 3120 (1964).
[16] B. M. Mitzner, E. T. Theimer & S. K. Freeman, Applied Spectroscopy 19, 169 (1965).
[17] G. Ohloff, G. Uhde, A. F. Thomas & E. sz-Kovats, Tetrahedron 22, 309 (1966).
[18] Y. R. Naves, Bull. Soc. chim. France 1959, 555.

127. Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*. VII¹⁾ Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana verna* L. (1^{ère} communication)

par Kurt Hostettmann et André Jacot-Guillarmod

Institut de chimie de l'Université, Av. de Bellevaux 51, CH–2000 Neuchâtel

(2. V. 74)

Summary. A new xanthone-O-glycoside, the 1,7-dihydroxy-3-methoxyxanthone-8-O- β -D-glucopyranoside (**7**), has been isolated from the leaves of *Gentiana verna* L. by means of column chromatography on polyamid. Six known xanthonones: 1-hydroxy-3,7,8-trimethoxyxanthone-1-O-primeveroside (**2**); 1,7,8-trihydroxy-3-methoxyxanthone (**3**); 7-hydroxy-3,8-dimethoxyxanthone-1-O-primeveroside (**4**); 7,8-dihydroxy-3-methoxyxanthone-1-O-primeveroside (**5**); mangiferin **6** and the flavone C-glycoside isoorientin **8** have also been isolated and identified.

1. Introduction. – L'étude des composés flavoniques et xanthoniques dans les espèces de la section *Cyclostigma*, l'une des dix-neuf sections du genre *Gentiana*, n'a fait l'objet que d'un nombre restreint de travaux. Dans deux récents mémoires, nous avons décrit d'une part un O-glucoside de C-glucoside flavonique, isolé à partir de feuilles de *Gentiana nivalis* L. [2], et d'autre part, dix xanthonones en provenance de *Gentiana bavarica* L. [1]. En ce qui concerne *Gentiana verna* L., mentionnons que Lebreton & Dangy-Caye [3] ont mis en évidence l'isorientine, l'orientine, l'isovitexine et la mangiférine dans les feuilles. Enfin relevons que, selon Rivaille & Raulais [4], les racines de cette espèce contiennent la décussatine et son primevéroside. Le présent travail a trait à la détermination des structures de sept xanthonones **1–7**, dont l'une **7** est décrite pour la première fois, et d'une flavone **8**, isolées à partir des feuilles de *Gentiana verna* L. L'étude d'autres substances analogues est en cours et fera l'objet d'une communication ultérieure.

2. Résultats. – 2.1. *Isolement des composés.* Les feuilles séchées ont été extraites à chaud par des solvants de polarité croissante: ligroïne, éther, chloroforme, acétate d'éthyle, méthanol. L'extrait étheré, chromatographié sur colonne de polyamide (MeOH/H₂O/AcOH 90:5:5), fournit les composés **1** et **3** qui sont encore purifiés par filtration sur gel de Sephadex LH 20. Les hétérosides **2**, **4–8** ont été isolés à partir de l'extrait méthanolique chromatographié sur colonne de polyamide avec, comme

¹⁾ Partie VI, voir [1].