

## 126. Transpositions de doubles liaisons de terpènes bicycliques catalysées par des bases<sup>1)</sup>

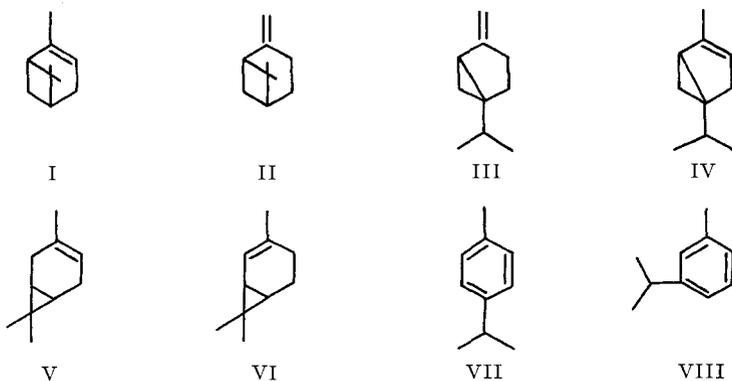
par **Alberto Ferro** et **Yves-René Naves**<sup>2)</sup>

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:  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinènes, sabinène and 3-carene.

L'action des catalyseurs basiques sur les terpènes bicycliques  $\alpha$ - et  $\beta$ -pinènes (I et II), sabinène (III) et  $\alpha$ -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

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

<sup>2)</sup> 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'aromatization 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  $\alpha$ -thuyène et plus encore aux carènes.

### Partie expérimentale

**Appareillage.** – Voir [1]. **Produits utilisés.** – *Réactifs.* Voir [1]. (+)- $\alpha$ -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].

(-)- $\beta$ -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 $\mu$ .

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*. VII<sup>1)</sup> Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana verna* L. (1<sup>ère</sup> 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- $\beta$ -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/H<sub>2</sub>O/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

<sup>1)</sup> Partie VI, voir [1].