

**125. Sur la présence d'un ester du décadiénol-2(E), 4(Z) et de diterpènes dans l'huile essentielle de cyprès (Cupressus sempervirens L.)<sup>1)</sup>**

par **Raffaele Tabacchi**

Institut de Chimie de l'Université, Avenue de Bellevaux 51, 2002 Neuchâtel

et **Jean Garnero et Pierre Bull**

Laboratoires de Recherches des Etablissements Robertet & Cie, Grasse/France

(23. IV. 75)

*Summary.* Decadien-2(E),4(Z)-yl isovalerate, sandaracopimara-8(14),15-diene, dehydroabietane and manoyl oxide have been isolated from the cypress essential oil. The determination of the structure and the spectral parameters of this compounds is described.

**Introduction.** – La composition chimique de l'huile essentielle de cyprès a fait l'objet de plusieurs travaux [1] qui ont permis l'identification de composés mono- et sesquiterpéniques.

Dans la résine du bois, un ensemble homogène de diterpènes appartenant au groupe du labdane, du ferruginol, du totarol et du sempervirol a été identifié [2].

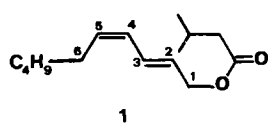
Au cours d'une étude générale sur l'essence de rameaux de cyprès [3], nous avons isolé par cristallisation, dans le résidu de distillation, une quantité importante de ( $\pm$ )-cédrol et par chromatographie sur colonne un composé responsable de l'odeur boisée et ambrée caractéristique de la fraction de queue ainsi que trois diterpènes dont la présence n'avait pas encore été mentionnée jusqu'ici.

**Identification des substances.** – Le spectre IR. du constituant odorant **1**, dont la proportion par rapport à l'essence de départ est de 0,026%, montre qu'il s'agit d'un ester ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$ ) aliphatique insaturé à longue chaîne. Le spectre RMN. de l'alcool **1a** obtenu par saponification montre la présence de 18 protons dont 4 oléfiniques, correspondant à un enchaînement diénique conjugué. Le spectre de masse de ce même alcool ( $M^+ = 154$ ), indique qu'il s'agit d'un décadiénol. L'acide **1b** provenant de la saponification a été transformé en ester méthylique et identifié par GC./MS. Cette analyse, effectuée sur deux colonnes différentes, montre une identité parfaite des spectres de masse et des indices de rétention avec l'isovalérate de méthyle.

Dans le dessein de déterminer la configuration de l'alcool, qui peut être difficilement établie par un simple examen du spectre RMN., nous avons procédé à la comparaison des spectres du décadiénol-2(E), 4(E) de l'isovalérate correspondant et du stéréoisomère 2(E), 4(Z) de synthèse. Les travaux de *Crombie* [4] nous ont permis d'écarter immédiatement les deux autres stéréoisomères, lesquels possèdent un nombre élevé de bandes d'absorption IR. dans la région entre 920 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectre IR. de l'alcool 2(E), 4(E) ne montre en effet qu'une seule bande à 986  $\text{cm}^{-1}$ , tandis

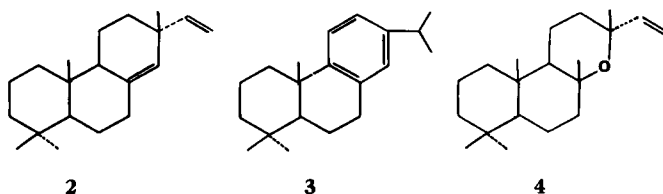
<sup>1)</sup> Partie de la communication présentée à l'Assemblée de la Société Suisse de Chimie, 12 octobre 1974, à Neuchâtel.

que l'isomère 2(*E*), 4(*Z*) ainsi que notre alcool **1a** possèdent une deuxième bande à 945 cm<sup>-1</sup>. La comparaison des spectres RMN. (90 MHz) confirme encore mieux la configuration 2(*E*), 4(*Z*) de notre ester odorant :

 <b>1</b>	déplacement chimique (ppm) <sup>2)</sup>		multiplicité et constantes de couplage (Hz)
	H-C(2)	5,70	
H-C(3)	6,57	<i>t</i> , <i>J</i> <sub>3,4</sub> = 10	
H-C(4)	5,98	<i>d</i> × <i>d</i> , <i>J</i> <sub>4,5</sub> = 10	
H-C(5)	5,48	<i>d</i> × <i>t</i> , <i>J</i> <sub>5,6</sub> = 7,5	

Le spectre RMN. du stéréoisomère 2(*E*), 4(*E*) montre un multiplet complexe entre 5,4 et 6,4 ppm dont l'analyse exacte peut être effectuée en utilisant les réactifs de déplacement (Eu(FOD)<sub>3</sub>) [5].

Dans la fraction de la chromatographie sur colonne éluee par le benzène, nous avons isolé les diterpènes **2**, **3**, **4**, dont la structure a pu être établie par <sup>1</sup>H-RMN., <sup>13</sup>C-RMN. et par SM.



Le composé **2** s'est révélé être le sandaracopimara-8(14), 15-diène. Ce diterpène possède un spectre <sup>1</sup>H-RMN. dont la partie oléfinique est presque identique à celle de l'isopimarate de méthyle [6]. En particulier H-C(14) donne un multiplet non résolu à 5,35 ppm. Le spectre de masse (*M*<sup>+</sup> = 272) montre la fragmentation caractéristique telle qu'elle a été décrite par *Audier et al.* [7].

Le spectre <sup>1</sup>H-RMN. enregistré sur du sandaracopimaradiène **2** resté en solution dans le deutériochloroforme pendant plusieurs semaines, montre la disparition du signal à 5,35 ppm ainsi qu'une légère modification de la position de quelques groupes méthyle et méthylène. Il est connu [8] que **2** s'isomérisé en présence de traces de HCl contenues dans le chloroforme pour donner le sandaracopimara-8(9), 15-diène. Le spectre <sup>13</sup>C-RMN. confirme cette isomérisation. En effet, les déplacements chimiques mesurés correspondent parfaitement à ceux observés par *Wenkert* [9]. Le spectre <sup>1</sup>H-RMN. du diterpène **3** montre que le cycle C est aromatique. Cette même conclusion peut être tirée du spectre <sup>13</sup>C-RMN. par les déplacements chimiques de C(11), C(12) et C(14), respectivement à 124,21, 124,60 et 127,38 ppm. La correspondance avec les valeurs de la littérature [9] est très bonne. Le spectre de masse montre les pics caractéristiques à *m/e* 255 (*M*<sup>+</sup> - 15), 227 (*M*<sup>+</sup> - 43), 199 (*M*<sup>+</sup> - 71), 185 (*M*<sup>+</sup> - 85),

<sup>2)</sup> Les paramètres exacts ont été tirés du spectre du produit de synthèse, aimablement fourni par *Näf et Décorzant* [5].

173 ( $M^+ - 97$ ) et 159 ( $M^+ - 111$ ). Cette succession d'ions et leur intensité sont en parfait accord avec les observations d'Audier [10].

La structure de l'oxyde de manoyle (4) a pu être confirmée surtout par  $^{13}\text{C}$ -RMN. Le spectre «noise decoupled» ne permet pas une assignation immédiate de tous les signaux, car plusieurs atomes de carbone présentent des déplacements chimiques très voisins. Par le spectre «off resonance» il a été possible d'assigner les signaux de C(18) ( $q$  à 33,41 ppm), C(4) ( $s$  à 33,33 ppm), C(20) ( $q$  à 15,43 ppm) et C(11) ( $t$  à 15,35 ppm). Dans le SM, le pic moléculaire est absent; en effet l'élimination immédiate d'un groupe méthyle suivie de celle d'une molécule d'eau conduit aux deux ions principaux à  $m/e$  275 ( $M^+ - \text{CH}_3$ ) et  $m/e$  257 ( $M^+ - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ) [10].

Nous pensons que la présence de déhydroabiétane et de l'oxyde de manoyle est liée respectivement à celle du ferruginol et du manool dans les extraits de résine de cyprès.

Nous remercions Monsieur le Professeur A. Jacot-Guillarmod de tout l'intérêt qu'il a porté à ce travail, MM. Dr. F. Näf et R. Décorzant (Firmenich, Genève) qui ont bien voulu nous communiquer les spectres de comparaison des isovalérates de décadiényle, Monsieur le Dr. T. Wirthlin (Varian, Zug) d'avoir enregistré les spectres  $^{13}\text{C}$ -RMN.

**Conditions expérimentales.** - *Isolement.* La fraction étudiée a été obtenue à partir du résidu de distillation de l'essence de cyprès d'Algérie (*Cupressus sempervirens* L., *Cupressus fastigiata* D.). Après élimination du cédrool, par cristallisation, la chromatographie sur une colonne d'alumine neutre activée a permis d'isoler dans les fractions éluées à l'hexane l'isovalérate de décadiène 2(E),4(Z)-yle et les trois diterpènes dans les fractions benzéniques.

Par chromatographie gazeuse préparative (appareil Varian 700, colonne Carbowax 20 M 15% sur Chromosorb W 80-100 mesh, L = 3 m,  $\varnothing$  = 10 mm) les diterpènes ont été séparés et isolés.

1. - UV: max (éthanol) = 235 nm ( $\log \epsilon = 4,43$ ). - IR.: 3018fa, 2960ff, 2890ff, 2860ff, 1737ff, 1660fa, 1470f, 1460f, 1415fa, 1380m, 1370m, 1355fa, 1295f, 1250f, 1180ff, 1170ff, 1120f, 1110f, 1030fa, 985fa, 950m, 850fa, 835m, 810fa, 730m. - SM.:  $m/e$  (%) 238 ( $M^+$ , 7,7), 137 (4,2), 136 (4), 95 (6,5), 85 (100), 81 (13), 80 (19,5), 79 (30), 67 (28,5), 57 (91), 55 (10,5), 43 (13,5), 41 (36), 29 (21), 28 (13,2), 27 (11,5). - RMN: partie oléfinique, v. tableau; 4,61 ( $d$ , 2 H, O- $\text{CH}_2$ ); 2,1 ( $m$ , 4 H,  $\text{CH}_2$ -CO et  $\text{CH}_2$ -C=C); 1,3 ( $m$ , 7 H, CH et ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>); 0,95 ( $d \times t$ , 9 H, 3  $\times$   $\text{CH}_3$ ).

1a. - IR.: 3330f, 3005fa, 2960ff, 2920ff, 2830f, 1660fa, 1610fa, 1460m, 1410fa, 1380fa, 1300fa, 1210fa, 1090m, 1005fa, 985ff, 950m, 890fa, 815fa, 730m. - SM.:  $m/e$  (%) 154 ( $M^+$ , 69), 137 (13), 136 (66), 123 (10), 111 (17), 110 (46), 109 (11), 107 (22), 99 (24), 98 (43), 97 (48), 96 (20), 95 (45), 94 (20), 93 (61), 92 (16), 91 (63), 85 (60), 84 (88), 83 (100), 82 (49), 81 (85), 80 (77,5), 79 (40), 78 (68), 71 (35), 70 (70,5), 69 (72), 68 (62), 67 (86,5), 66 (41), 65 (41), 57 (60), 56 (51), 55 (90,5), 54 (56), 53 (51), 43 (70), 41 (93), 29 (67), 27 (58). - RMN.: partie oléfinique sensiblement égale à celle de l'ester 1; 4,1 ( $d$ , 2 H, HO- $\text{CH}_2$ ); 2,1 ( $q$ , 2 H,  $\text{CH}_2$ -C=C); 1,3 ( $m$ , 6 H, ( $\text{CH}_2$ )<sub>3</sub>); 0,9 ( $t$ , 3 H,  $\text{CH}_3$ ).

1b. - L'acide isovalérique a été estérifié par le mélange  $\text{BF}_3$ /méthanol à 10% et analysé par GC/MS. sur deux colonnes de polarité différente: silicone SE 30 et polyéthylèneglycol 1500 K. Les temps de rétention et les spectres de masse sont identiques à ceux de l'isovalérate de méthyle.

2 et 3. - Spectres  $^1\text{H}$ -RMN. et  $^{13}\text{C}$ -RMN et de masse: identiques à ceux de la littérature [9] [10]. Spectres  $^1\text{H}$ -RMN. et de masse: identique à [11].

4. -  $^{13}\text{C}$ -RMN: atome de carbone (déplacement chimique en ppm) 1 (35, 75), 2 (18, 62), 3 (43, 39), 4 (33, 33), 5 (55, 59), 6 (20, 01), 7 (42, 24), 8 (73, 37), 9 (55, 73), 10 (37, 12), 11 (15, 35), 12 (39, 12), 13 (75, 89), 14 (25, 57), 15 (148, 28), 16 (110, 42), 17 (28, 69), 18 (33, 41), 19 (21, 40), 20 (15, 43).

Les spectres IR.,  $^1\text{H}$ -RMN. et  $^{13}\text{C}$ -RMN., masse ont été enregistrés respectivement sur les appareils Perkin-Elmer 521, Varian A60-A, Varian CFT-20 et Varian XL-100, Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6L (75 eV).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] *E. Gildemeister & F. Hoffmann*, Die Ätherischen Öle, 4. Aufl. Bd IV, 255, Akademischer Verlag, Berlin 1956; *Q. Mingoia*, Ann. Chim. appl. 24, 247 (1934); *G. Di Modica & P. F. Rossi*, Ann. Chim. 45, 354 (1955). 46, 842 (1956); *J. C. Jain, K. R. Varma & S. C. Bhattacharyya*, Perfumery and Essential Oils Rec. 52, 678 (1962); *Y. R. Naves*, Parfumerie u. Kosmetik 48, 461 (1962).
- [2] *W. F. Short & H. Wang*, J. chem. Soc. 1951, 2979; *C. Enzell & H. Erdman*, Acta chem. scand. 11, 902 (1957), 15, 1303 (1961); *C. Enzell*, Tetrahedron Letters 1965, 2633; *G. Ohloff*, Helv. 41, 845 (1958); *R. C. Cambie & L. N. Mander*, Tetrahedron 18, 469 (1962); *A. Ahond, P. Garnero & B. Gastambide*, Bull. Soc. chim. France 1964, 348; *J. W. Rowe & J. M. Scroggins*, J. org. Chemistry 29, 1554 (1964); *L. Mangoni & M. Belardini*, Gazz. chim. ital. 94, 1108 (1964); 96, 206 (1966); *L. Mangoni & M. Belardini*, Tetrahedron Letters 1964, 2643; *L. Mangoni & R. Caputo*, Tetrahedron Letters 1967, 673. Gazz. chim. ital. 97, 908 (1967); *C. W. Brandt & L. G. Neubauer*, J. chem. Soc. 1969, 1031; *G. Balansard, A. Roussey, R. Cottet & M. Lallemand*, Trav. Soc. pharm. Montpellier 33, [3] 367-373 (1973).
- [3] *R. Tabacchi, J. Garnero & P. Buil*, Rivista It. ess. et Profumi, à paraître.
- [4] *L. Crombie*, J. chem. Soc. 1955, 1007.
- [5] *F. Näf & R. Décorzant*, communication personnelle.
- [6] *E. Wenkert & P. Beak*, J. Amer. chem. Soc. 83, 998 (1961).
- [7] *H. Audier, S. Bory, M. Fétizon & N. T. Ahn*, Bull. Soc. chim. France 1966, 800.
- [8] *R. A. Laidlaw & J. W. W. Morgan*, J. chem. Soc. 1963, 644; *E. Wenkert & Z. Kumazawa*, Chem. Commun. 1968, 140.
- [9] *E. Wenkert & B. L. Buchwalder*, J. Amer. chem. Soc. 94, 4367 (1972).
- [10] *H. Audier, S. Bory, G. Dejaye, M. Fétizon & G. Moreau*, Bull. Soc. chim. France 1966, 3181.
- [11] *E. Wenkert & P. Beak*, Chemistry & Ind. 1961, 1574; *H. Audier, S. Bory & M. Fétizon*, Bull. Soc. chim. France 1964, 1381.

## 126. Dérivés C-glycosyliques

XXIII<sup>1)</sup>. Radicaux libres stables dérivés de sucreCommunication préliminaire<sup>2)</sup>par **Jean M. J. Tronchet** et **Eva Mihaly**Institut de Chimie Pharmaceutique de l'Université  
30, quai Ernest Ansermet, 1211-Genève 4 (Suisse)et **Michel Geoffroy**

Département de Chimie Physique, 30, quai Ernest Ansermet, 1211-Genève 4 (Suisse)

(26. XI. 74)

*Summary.* Treated with 2,3-dimethyl-2,3-bis-(hydroxylamino)-butane, aldehydo-dialdo-furanoses (**1**) gave a mixture of two compounds: a 1,3-dihydroxyimidazolidine (**2**) and a 1-hydroxyimidazoline (**3**). Oxidation (PbO<sub>2</sub>) of compounds **3** gave stable free radicals having the structure of 2-C-Glycosyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines 1-oxyl (**4**), whereas 2-C-Glycosyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines 3-oxide 1-oxyl (**5**) were formed by oxidation of **2**. The ESR. spectra of compounds **4** and **5** establish the structure of the imidazoline part of these radicals and provide informations on the sugar moiety.

La synthèse d'analogues radicalaires stables de composés naturels est intéressante à plusieurs titres. On peut facilement s'imaginer des substances de ce type qui

<sup>1)</sup> Pour la 22<sup>ème</sup> communication voir [1].

<sup>2)</sup> Une publication plus détaillée paraîtra ultérieurement.