

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES COMPOSÉS SESQUITERPÉNIQUES—II

ÉTUDE DE LA STRUCTURE DU BICYCLOVÉTIVÉNOL ET DU TRICYCLOVÉTIVÉNOL, ALCOOLS PRIMAIRES DE L'ESSENCE DE VETIVER*

G. CHIURDOGLU et J. DECOT

Université Libre de Bruxelles (Belgique). Faculté des Sciences, Service de Chimie Générale II

(Received 20 July 1957)

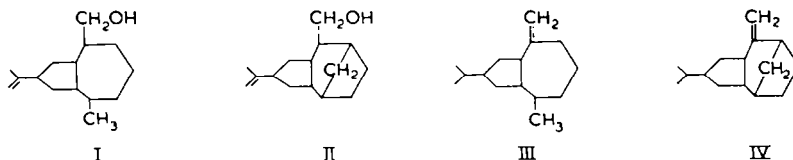
Résumé—Les structures du bicyclovétivénol (I) et du tricyclovétivénol (II), alcools primaires de l'essence de vetiver séparés précédemment par Ruzicka et par Semmler, ont été déterminées conjointement par des méthodes chimiques classiques et par spectroscopie infra-rouge, au niveau des hydrocarbures éthyléniques provenant de la pyrolyse des acétates des dihydroalcools correspondants: le bicyclovétivène (III) et le tricyclovétivène (IV).

Les structures de ces alcools sont celles des: 6-hydroxyméthyl-2-méthyl-9-isopropényl-(0,3,5)-bicyclodécane (I) et 2-hydroxyméthyl-9-isopropényl-3,6,endométhylène-(0,3,5)-bicyclodécane (II).

Abstract—The structures of bicyclovetivenol (I) and tricyclovetivenol (II), two primary alcohols isolated earlier by Ruzicka and Semmler, have been determined using classical chemical methods and infra-red spectroscopy.

The determinations are based on the study of the corresponding unsaturated hydrocarbons bicyclovetivene (III) and tricyclovetivene (IV), obtained by pyrolysis of the acetates of the corresponding dihydroalcohols.

The structures of the alcohols are, respectively: 6-hydroxymethyl-2-methyl-9-isopropenyl-(0:3:5)-bicyclodecane (I) and 2-hydroxymethyl-9-isopropenyl-3:6-endomethylene-(0:3:5)-bicyclodecane (II).



L'HUILE de vetiver, signalée pour la première fois en 1901,¹ est très riche en substances sesquiterpéniques. Elle comprend, outre des cétones (α - et β -vétivones) et un hydrocarbure tricyclique $C_{15}H_{24}$, dont les structures ont été établies respectivement par Pfau et Plattner^{2,3} et par Chiurdoglu et Tullen⁴, des alcools dont les structures sont restées indéterminées. Parmi ces derniers, il existe deux alcools primaires. L'un, $C_{15}H_{26}O$, est bicyclique, l'autre, $C_{16}H_{24}O$, est tricyclique. Nous les appellerons respectivement *bicyclovétivénol primaire* (I) et *tricyclovétivénol primaire* (II). Semmler⁵

*Communication précédente⁴

¹ E. Theulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **25**, 454 (1901).

² A. S. Pfau et P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **22**, 640 (1934).

³ A. S. Pfau et P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta* **23**, 768 (1940).

⁴ G. Chiurdoglu et P. Tullen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **66**, 169 (1957).

⁵ F. W. Semmler, F. Risse et F. Schröter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **45**, 2347 (1912).

et Ruzicka⁶ ont isolé des échantillons de ces alcools au départ d'huiles de Java et de La Réunion et en ont décrit les constantes physiques. Ruzicka a, de plus, signalé la formation de l'eudalène et du cadalène par déshydrogénation sur soufre du bicyclovétivénol.

L'objet de ce travail était d'étudier les structures du bicyclovétivénol (I) et du tricyclovétivénol (II). En fait, étant donné les difficultés d'isolement de chacun d'eux—l'essence de vétiver renferme également des alcools tertiaires*—nous avons préféré réaliser cette étude au niveau des hydrocarbures éthyléniques correspondants. Convenablement formés, ceux-ci sont en effet faciles à séparer.

I. OBTENTION ET SÉPARATION DU BICYCLOVÉTIVÈNE (III) ET DU TRICYCLOVÉTIVÈNE (IV). APPROCHES STRUCTURALES

1. Séparation du mélange de bicyclovétivénol et de tricyclovétivénol par acétylation

L'essence de départ provient du Congo Belge. Elle contient 45% d'alcools primaires. Les constantes physiques de cette essence sont: $d^{20/4}$: 1,001; n_D^{20} : 1,525; $[\alpha]_D^{20}$: +24°3.

L'essence de vétiver, neutralisée et débarrassée de l'hydrocarbure qu'elle renferme (6%), est traitée par l'anhydride acétique. Après estérification des alcools primaires, on élimine l'excès d'anhydride en même temps que les hydrocarbures formés par déshydratation des alcools tertiaires.

Le mélange des acétates (V/VI) de bicyclovétivénol (I) et de tricyclovétivénol (II) est percolé sur silice activée puis rectifié par distillation. Le mélange accuse, alors, les valeurs des constantes physiques ci-après:

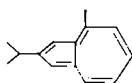
$Eb_{0,4}$: 106°–111°; $d^{20/4}$: 1,0159; n_D^{20} : 1,5050. Son spectre confirme la présence de deux alcools: ν_{C-O} : 1033 et 1038 cm^{-1} ; ν_{C-C} : 1637 et 1642 cm^{-1} .

Déshydrogénation. La pyrolyse du mélange des acétates (V/VI) de bicyclovétivénol et de tricyclovétivénol, à 500°, suivie de la déshydrogénation des diéniques formés ($Eb_{0,2}$: 66–69°; $d^{20/4}$: 0,9343; n_D^{20} : 1,5325) sur sélénium, à 280–300°, fournit le vétivazulène (VII) (trinitrobenzénate: $F = 147^{\circ}5$, épreuve de mélange sans dépression) ainsi que l'eudalène (VIII) (8%) (picrate: $F = 89-89^{\circ}5$, épreuve de mélange sans dépression, spectre infra-rouge identique à celui de Sorm.⁷ Nous n'avons pas décelé de vétivalène (IX)† dans le déshydrogénat obtenu.

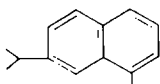
Double liaison. La détermination de la double liaison, par microhydrogénation,⁸ dans le mélange des acétates (V/VI) montre qu'elle est unique. L'examen infra-rouge

* Ceux-ci font l'objet d'un travail en cours.

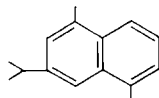
† Pfau et Plattner sont montré que la déshydrogénation des hydrocarbures dérivant des vétivones conduit au vétivazulène (VII) et à l'eudalène (VIII). Toutefois, une petite quantité de vétivalène (IX) peut également se former.



VII



VIII



IX

⁶ L. Ruzicka, E. Capato et H. Huyser, *Rec. Trav. Chim.* **47**, 370 (1928).

⁷ J. Pliva, V. Herout, B. Schneider et F. Sorm, *Coll. Czech. Com.* **18**, 500 (1953).

⁸ G. Chiurdoglu, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **50**, 31 (1941).

révèle que cette double liaison est du type $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$ ($\delta = 890 \text{ cm}^{-1}$, $2\delta = 1780 \text{ cm}^{-1}$) et peut, dès lors, être soit semicyclique: méthylénique, soit exocyclique: isopropénylique. Le fait qu'elle se transpose aisément au cours de diverses manipulations, telle la distillation, pour donner, entre autre, une double liaison biquaternaire, nous a conduit à admettre que l'on est en présence d'un groupe isopropénylique.

2. Bicyclovétivène (III) et tricyclovétivène (IV)

Par hydrogénation sur Ni-Ra, on passe du mélange des acétates V/VI de bicyclovétivénol et de tricyclovétivénol à celui de dihydrobicyclovétivénol et de dihydrotricyclovétivénol: $Eb_{0,8} = 105-111^\circ$ $n_D^{20} = 1,5050$; $d^{20/4} = 0,9290$; deux bandes ν_{C-O} : 1033 et 1038 cm^{-1}). L'hydrogénation du mélange des acétates V/VI est quantitative, ce qui confirme la présence d'une seule double liaison dans chacun des alcools.

Le mélange des acétates V/VI est pyrolysé à $500-550^\circ$, sous azote, et l'on obtient, avec un bon rendement, le mélange de bicyclovétivène (III) et de tricyclovétivène (IV):

$$Eb_{0,1} = 53-59^\circ; d^{20/4} = 0,9275; n_D^{20} = 1,5800$$

La distillation fractionnée de ce mélange de cyclooléfines au moyen d'une colonne Todd de vingt plateaux théoriques permet la séparation, après quatre tours, de deux fractions de tête représentant environ 65% du distillat. Ces fractions accusent une valeur de RM_D proche de 64,45 et contiennent, par conséquent, l'oléfine dérivant du dihydrotricyclovétivénol: le tricyclovétivène (IV). La fraction de queue de la distillation présente une valeur de $RM_D = 66,67$. Elle est composée, dès lors, de bicyclovétivène (III), hydrocarbure de déshydratation du dihydrobicyclovétivénol.

3. Hypothèse de travail

Les résultats fragmentaires obtenus permettent, d'ores et déjà, d'élaborer des hypothèses de travail: le bicyclovétivénol (I) et le tricyclovétivénol (II) posséderaient, l'un et l'autre, une structure vétivazulénique puisque la déshydrogénation de ces alcools engendre du vétivazulène et de l'eudalène.

Chez ces alcools, la double liaison serait localisée sur le groupe isopropényle.

Enfin, le bicyclovétivène (III) et le tricyclovétivène (IV) provenant de la pyrolyse des acétates des dihydroalcools présentent, nécessairement, le groupe méthylène, doublement lié au cycle, à l'endroit où se trouve, dans les alcools de départ, le chaînon $-\text{CH}_2\text{OH}$.

II. ETUDE STRUCTURALE DU BICYCLOVÉTIVÈNE (III). STRUCTURE DU BICYCLOVÉTIVÉNOL (I)

1. Constantes du bicyclovétivène (III)

Cette cyclooléfine formée à partir du dihydrobicyclovétivénol et isolée comme nous l'avons indiqué plus haut, présente les valeurs des constantes physiques suivantes:

$$Eb_{3,5} = 112^\circ 5-113^\circ; d^{20/4} = 0,9170; n_D^{20} = 1,5046; RM_D = 66,59$$

$$(\text{calculé pour } C_{15}H_{26}, I^{\prime} = 66,67); [\alpha]_D^{20} = +22^\circ 70.$$

Analyse: trouvé: C = 87,45, H, = 12,60 (calculé: C = 87,29, H = 12,71).

La mesure de l'indice de non saturation par microhydrogénation⁸ indique une seule double liaison. Pour $a = 100$ mg, V_{H_2} obs. = 11,04 ml (calculé: 10,88).

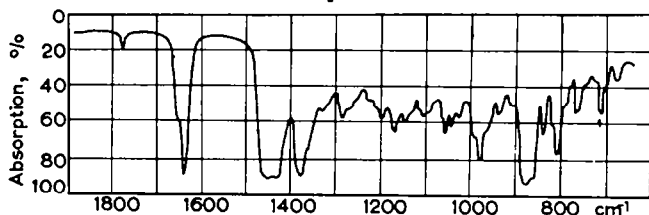


Fig. 1. Spectre infra-rouge du bicyclovetivène (III). (Spectrographe double faisceau, cellule 0,080 mm.)

2. Déshydrogénation du bicyclovetivène

Traité par du sélénium, durant deux heures à 280–300°, le bicyclovetivène fournit un déshydrogénat composé de vétivazulène (14%) et d'un naphthalénique (4%). Le vétivazulène a été identifié par l'intermédiaire de son trinitrobenzénate: $F = 150^\circ$, épreuve de mélange concluante. Le naphthalénique donne un picrate $F = 90-90^\circ 5$ accusant à l'épreuve de mélange avec le picrate de l'eudalène de référence ($F = 92^\circ$) une dépression de 15° . L'analyse infra-rouge du naphthalénique (Fig. 2) montre

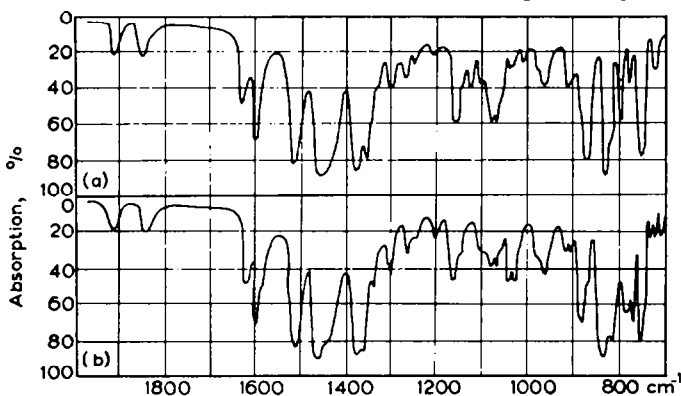


Fig. 2. Spectre I.R. du naphthalénique obtenu par déshydrogénation de III (courbe a; double beam; cell. 0,025 mm) et de l'eudalène, d'après Sorm⁷ (courbe b; cell. 0,050 mm).

toutefois, sans ambiguïté, qu'il s'agit d'eudalène (VIII) souillé d'un deuxième naphthalénique, probablement le vétivalène (IX) représenté, en particulier, par une bande assez forte en 785 cm^{-1} .

3. Emplacement du groupe hydroxyméthyle dans le bicyclovetivénol. Ozonolyse du bicyclovetivène

La pyrolyse de l'acétate du dihydrobicyclovetivénol en bicyclovetivène (III) introduit, en lieu et place du groupe hydroxyméthyle, le chaînon méthylène: bandes fortes en 1639 et 890 cm^{-1} , harmonique en 1780 cm^{-1} .

En fait, l'analyse conjointe I.R. et Raman indique, en outre, la présence de l'isomère à double liaison biquaternaire, formé par transposition du premier.

L'analyse quantitative du produit brut de pyrolyse montre qu'il est composé de 67% de la forme semicyclique III et de 33% de la forme endocyclique III'.

La fraction des produits neutres de l'ozonolyse présente les nombres d'onde

suivants: 1706, 1718 et 1742 cm^{-1} . Un traitement à l'hypobromite fait disparaître la seconde fréquence. La dernière se retrouve en solution acide. L'attribution des bandes est, dès lors, la suivante: 1706 cm^{-1} représente une cycloheptanone, 1744 cm^{-1} une cyclopentanone et 1718 cm^{-1} une méthylalcoylcétone.

4. Bicyclovétivane (X)

Le bicyclovétivène (III) a été transformé en bicyclovétivane (X) par hydrogénation sur Ni-Ra, à 100° et sous 50 atmosphères. Analyse: trouvé: C = 86,25, H = 13,77; calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$: C = 86,45, H = 13,55.

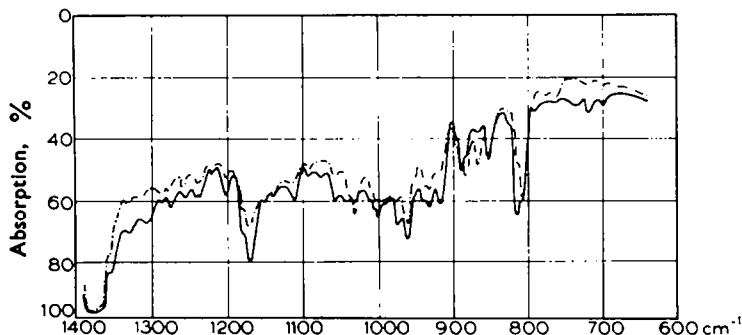


Fig. 3. Application du procédé de Sorm. Spectres du bicyclovétivane (X) (trait plein) et du 2,6-diméthyl-9-isopropyl-(0,3,5)-bicyclodécane (en pointillé) (Spectrographe double faisceau, cell. 0,10 mm.)

L'application du procédé de Sorm⁹ montre qu'il y a identité entre le bicyclovétivane et le 2,6-diméthyl-9-isopropyl-(0,3,5)-bicyclodécane* (Fig. 3) préparés, tous deux, dans les mêmes conditions. Le tableau 1 contient les valeurs des constantes physiques de notre échantillon de bicyclovétivane. A leurs côtés, nous avons indiqué les valeurs signalées par Naves et Perrotet¹⁰ pour le 2,6-diméthyl-9-isopropyl-(0,3,5)-bicyclodécane, nommé α -vétivane, obtenu par la méthode Wolff-Kishner¹ et par le procédé d'Adams.²

TABLEAU 1. COMPARISON DES CONSTANTES DU BICYCLOVÉTIVANE (X) ET DU 2,6-DIMÉTHYL-9-ISO-PROPYL-(0,3,5)-BICYCLODÉCANÉ

	Bicyclovétivane ce travail	α -vétivane ¹⁰	
		1	2
<i>E_b</i>	79°5–80°	102°–103°	106°
sous (mm)	0,3	2,2	2,4
<i>d</i> ^{20/4}	0,8906	0,8919	0,8908
<i>n_D</i> ²⁰	1,4810	1,4820	1,4812
$[\alpha]_D^{20}$	+3°12	–3°21	–3°12
<i>RM_D</i> obs.	66,52	66,54	66,54
calc.	67,17	67,17	67,17

* Echantillon préparé par M. A. Delsemme, Dissertation, Université Libre de Bruxelles.

⁹ J. Pliva et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Com.* **14**, 274 (1949).

F. Sorm, V. Herout et J. Pliva, *Usp. Khimii* **22**, 564 (1953).

¹⁰ Y. R. Naves et E. Perrotet, *Helv. Chim. Acta* **24**, 1 (1941).

La concordance, au signe du pouvoir rotatoire près, des valeurs des constantes du bicyclovétivane et de l'“ α -vétivane” est remarquable. De plus, pour l'un comme pour l'autre, on relève une même valeur, anormalement basse, de la réfraction moléculaire.

5. Discussion. Structures du bicyclovétivénol (I) et du bicyclovétivène (III)

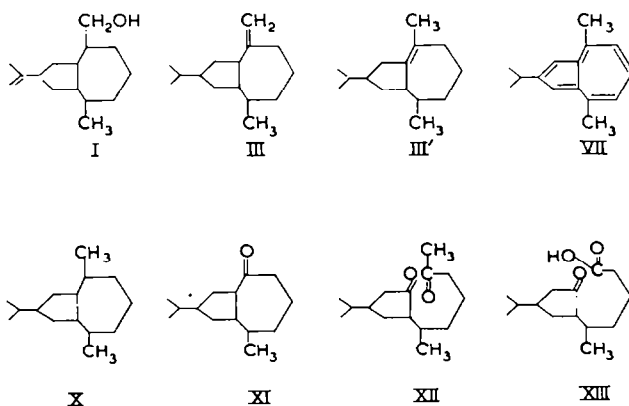
La nature des produits de déshydrogénation (VII) et de l'ozonolyse (XII et XIII) montre que le bicyclovétivène et, partant, le bicyclovétivénol (I) renferment un cycle pentanique et un cycle heptanique adjacents.⁷

L'examen des constantes physiques du bicyclovétivane (X) et l'application du procédé de Sorm à ce perhydrosesquiterpène confirment ce fait. L'emplacement des substituants est connu avec certitude: 2,6 (méthyles) et 9 (isopropyle).

Le chaînon méthylène (III), où le groupe hydroxyméthyle (I) occupent la position 2 du cycle heptacarboné.

En fait, la pyrolyse de l'acétate de dihydrobicyclovétivénol livre un éthylénique partiellement transposé: III \rightarrow III'. Par ozonolyse on obtient donc une cycloheptanone (XI) (rupture de Δ^{20-21} de III) et une dicétone (XII) (rupture de Δ^{1-2} de III'), qu'une oxydation plus poussée, par BrO^- , transforme en dérivé XIII de la cyclopentanone. La double liaison est très vraisemblablement localisée dans le groupe isopropényle. Il en résulte que le bicyclovétivénol possède la structure I, soit celle du 6-hydroxyméthyl-2-méthyl-9-isopropényl-(0,3,5)-bicyclodécane.

Le bicyclovétivène, formé par la pyrolyse de l'acétate de dihydrobicyclovétivénol est donc le 2-méthylène-9-isopropyl-(0,3,5)-bicyclodécane.



III. ÉTUDE STRUCTURALE DU TRICYCLOVÉTIVÈNE. STRUCTURE DU TRICYCLOVÉTIVÉNOL

1. Tricyclovétivène

Le tricyclovétivène obtenu par pyrolyse de l'acétate du dihydrotricyclovétivénol a été séparé sous forme de deux fractions (a) et (b) (voir §I.3).

Analyse: trouvé: Fr. (a): C = 88,44, H = 11,63; fr. (b): C = 88,37, H = 11,60. Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{24}$: C = 88,15, H = 11,15.

Ces fractions présentent les constantes indiquées ci-après. Leur spectre I.R. est reproduit dans la Fig. 4.

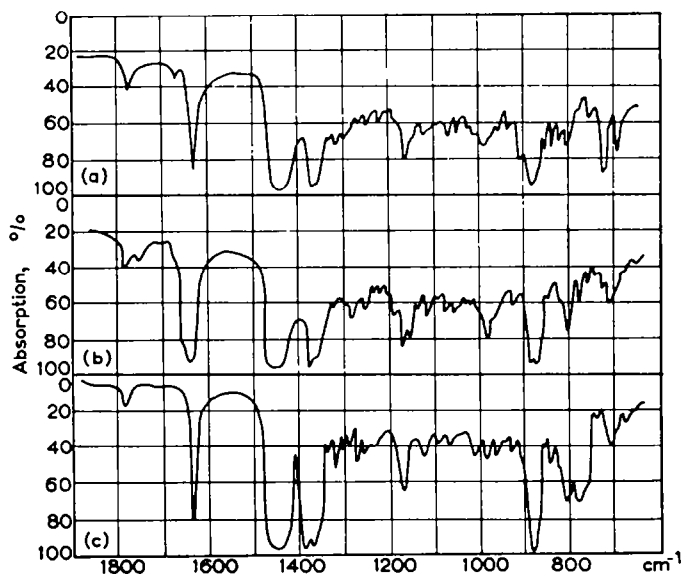


FIG. 4. Spectres I.R. des fractions (a) et (b) du tricyclovétivène (IV) (spectrographe double faisceau, cell. 0,080 mm) et du tricyclovétivène natif⁴ [courbe (c); spectrographe simple faisceau cell. 0,025 mm.].

La comparaison des constantes physiques et des spectres I.R. des fractions (a) et (b) du tricyclovétivène (IV) avec les constantes et le spectre du tricyclovétivène natif, étudié récemment,⁴ montre le lien de parenté existant entre les deux *cyclooléfines*. Seules diffèrent les valeurs du pouvoir rotatoire.

Le spectre I.R. révèle, par ailleurs, que le tricyclovétivène (IV) obtenu par pyrolyse est un mélange d'isomères Δ^{20-21} et Δ^{1-2} , fait confirmé par l'étude de la dispersion du pouvoir rotatoire.

TABLEAU 2. CONSTANTES PHYSIQUES DU TRICYCLOVÉTIVÈNE

Constantes	Tricyclovétivène (IV)		Tricyclovétivène natif ⁴ de l'essence de vetiver
	fraction (a)	fraction (b)	
$Eb_{D,5}$	$105^\circ \pm 1^\circ$	$107^\circ \pm 1^\circ$	—
d_{20}^{20}	0,9318	0,9330	0,9340
n_D^{20}	1,5036	1,5052	1,5040
RM_D obs.	64,65	64,87	64,47
calc.	64,65	64,87	64,45
$[\alpha]_D^{20}$	+47°92	-3°52	+13°11

2. Déshydrogénation du tricyclovétivène (IV)

Le traitement du tricyclovétivène (IV) par du sélénium durant deux heures, à 280–300°, conduit à un déshydrogénat dont on isole une fraction azulénique (4%) et une fraction naphthalénique.

La première est du vétivazolène (VI): trinitrobenzénate $F = 147^{\circ}5$, épreuve de mélange concluante avec un échantillon authentique de trinitrobenzénate de vétivazolène.

La fraction naphthalénique est de l'eudalène (VII): picrate $F = 90^{\circ}5$, épreuve de mélange concluante.

3. Ozonolyse du tricyclovétivène

L'ozonolyse du tricyclovétivène (mélange d'isomères IV et IV' respectivement semicyclique et endocyclique) dans le tétrachlorure de carbone à -5° fournit une fraction neutre.

Le spectre infra-rouge de celle-ci (0,006 M en solution dans le tétrachlorure) présente trois bandes fortes: 1748, 1718 et 1701 cm^{-1} . Un traitement à l'hypobromite à froid fait disparaître la dernière (méthylcycloalcoylcétone). On retrouve intactes les bandes en 1718 cm^{-1} (fraction neutre) et en 1745 cm^{-1} (fraction acide), caractéristiques des anneaux en C_6 et en C_5 respectivement.

4. Hypothèses structurales

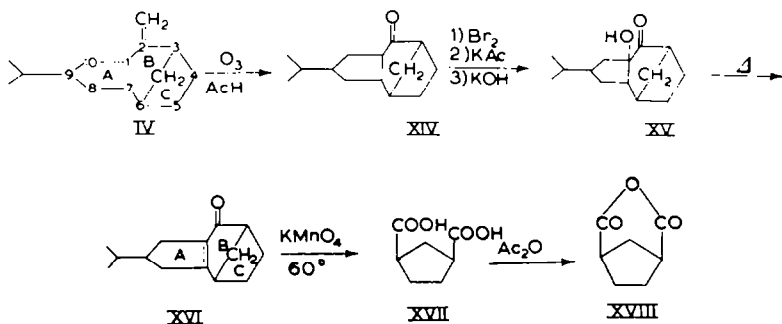
On possède, à présent, deux séries de renseignements concernant le tricyclovétivène (IV).

La déshydrogénation montre l'existence des anneaux pentacarboné et heptacarboné adjacents. Le premier (A) contient un groupe isopropyle en 9, le deuxième (B) comporte un groupe méthyle en 2 (il provient du chaînon méthylénique) et un autre en 6.

L'ozonolyse, elle, met en évidence les cycles pentanique et hexanique adjacents et, sur ce dernier, un groupe méthylène en 2. Il s'en suivrait que dans le tricyclovétivène (IV) le cycle en C_7 est non seulement fusionné au cycle en C_5 (A) mais est de plus compartimenté en deux anneaux: l'anneau hexacarboné (B) et l'anneau pentacarboné (C), par un pont endométhylénique partant du carbone n° 6 et aboutissant nécessairement* sur le carbone n° 3.

5. Démonstration

La dégradation du tricyclovétivène (IV) a été effectuée suivant le schéma ci-après:



La tricyclovétivène (IV) est ozonolysée en tricyclovétivanone (XIV)†. Celle-ci est transformée en cétone α,β -non saturée (XVII), par une suite d'opérations portant

* L'examen spectroscopique montre l'absence, dans le tricyclovétivène, d'anneau cyclopropanique.

† Comme précédemment⁴ nous n'avons pu obtenir la semicarbazone de cette cétone.

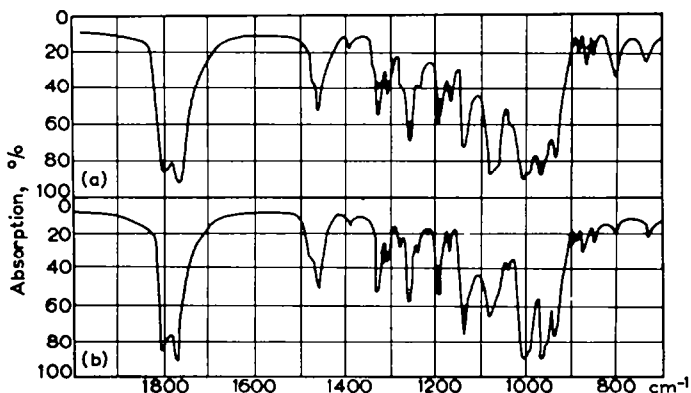


FIG. 5. Anhydride de l'acide *cis*-1,3-cyclopentanedicarboxylique Spectre I.R. de l'échantillon de dégradation (a) et de référence (b) (spectrographe simple faisceau pastille KBr à 0,5%).

en α du C=O. L'on introduit successivement un brome, un groupe acétoxy, une fonction OH, pour déshydrater finalement l'hydroxycétone XV.

La cétone, α,β -non saturée est ensuite oxydée vigoureusement par le permanganate de potassium vers 60° . L'on sépare une fraction acide contenant XVII. Cette fraction est soumise à l'action de l'anhydride acétique.

Appliquant alors la chromatographie et la cristallisation fractionnée, nous avons isolé l'anhydride XVIII. Celui-ci fond à $159^\circ 5$. Son spectre infra-rouge est identique au spectre de l'anhydride de l'acide *cis*-1,3-cyclopentanedicarboxylique fondant à $159^\circ 5$ (Fig. 5). L'épreuve de mélange entre l'anhydride formé par dégradation du tricyclovétivène et l'anhydride de l'acide *cis*-1,3-cyclopentane dicarboxylique est concluante: fusion mixte à $159^\circ 5$. Le cycle C est donc bien pentacarboné et il est lié au cycle B en méta.

6. Tricyclovétivane. Test de Sorm

L'hydrogénation du tricyclovétivène (fraction a) sur Ni-Ra à 100° et sous 50 atmosphères conduit au tricyclovétivane (XIX): $d_{20}^{20/4} = 0,9143$; $n_D^{20} = 1,4892$ $RM_D = 65,11$ (Calculé pour $C_{15}H_{28}$: 64,97); $[\alpha]_D^{20} = +15^\circ 21$. Analyse: trouvé: C = 86,95; H = 12,65; calculé: C = 87,29; H = 12,71.

L'application du procédé de Sorm (Fig. 6) montre l'identité, à quelques bandes

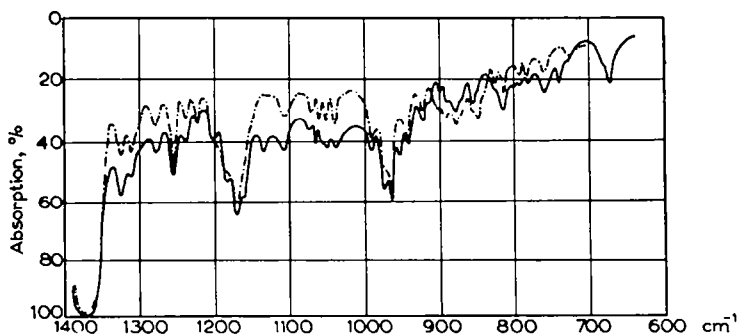
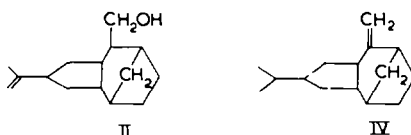


FIG. 6. Application du procédé de Sorm. Spectre I.R. du tricyclovétivane (XIX) obtenu dans ce travail (courbe en continu) (spectrographe double faisceau; cell. 0,10 mm) et du tricyclovétivane⁴ (courbe en pointillé) (spectrographe simple faisceau; cell. 0,10 mm).

faibles près, des courbes d'absorption I.R. de notre échantillon de *tricyclovétivane* et de celui formé au départ du *tricyclovétivène natif*⁴ et, partant, des deux cyclanes comparés.

7. Conclusions

Les expériences décrites plus haut permettent de conclure que la *cyclooléfine* provenant de la pyrolyse de l'acétate de dihydro*tricyclovétivénol* est bien le 2-méthylène-9-*isopropyl*-3,6-*endométhylène*-(0,3,5)-*bicyclodécane* (IV), le *tricyclovétivène*. Le *tricyclovétivénol* primaire (II) de départ est, par conséquent, le 2-hydroxyméthyl-9-*isopropényl*-3-,6-*endométhylène*-(0,3,5)-*bicyclodécane*.



8. *Tricyclovétivénol* primaire (II)

Le traitement chromatographique de la fraction alcoolique primaire de l'essence de *vetiver*, étudiée plus haut, nous a permis d'isoler un échantillon de *tricyclovétivénol* primaire pur.

Analyse: trouvé: C = 81,86; H = 11,05; calculé: 81,75, H = 10,98.

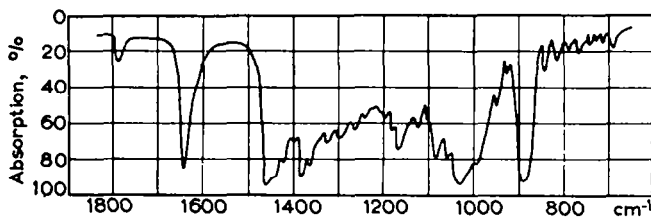


FIG. 7. *Tricyclovétivénol* primaire (II). Spectre I.R. (Spectrographe simple faisceau, cell. 0,050 mm).

Indice de non saturation (microhydrogénation): prise d'essai 177 mg, volume d'hydrogène absorbé (à 0° et 760 mm) 17,6 ml; calculé pour une double liaison: 18 ml.

L'examen du spectre I.R. de l'échantillon de *tricyclovétivénol* primaire séparé (Fig. 7) montre la présence d'une seule bande de double liaison. Elle est méthylénique: $\nu_{C=C}$: 1642 cm^{-1} et 890 cm^{-1} .

TABLEAU 3. CONSTANTES DU *TRICYCLOVÉTIVÉNOL*

	Ce travail	Semmler ⁴	Ruzicka ⁴
$Eb_{1,2}$		171°-174°	171°-172°
d_{20}^{20}	1,0105	1,0207	1,0212
n_D^{20}	1,5204	1,5252	1,5255
RM_D obs.	66,23		66,02
calc.	65,9		65,9
$[\alpha]_D$	+28°80	+34°30	+29°60

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Isolement d'un Échantillon de Tricyclovétivénol Primaire

1. Séparation

L'huile brute de vetiver (100 g), après avoir été neutralisée, est chromatographiée sur gel de silice, préparé d'après Verzele.¹¹ Les rapports substance-adsorbant sont: 1/20, 1/40, 1/100. L'éluant est du benzène additionné de 0,25 % de méthanol. On a isolé 4,4 g de tricyclovétivénol primaire. Les valeurs des constantes physiques de ce dernier sont indiquées dans le Tableau 3.

2. Indice de non saturation du tricyclovétivénol

La détermination de l'indice de non saturation a été faite par microhydrogénation d'après le procédé de Chiurdoglu.⁸ Nous avons opéré en présence de Ni-Ra-W₇, en solution dans l'éthanol absolu. Prise: 0,177 g de tricyclovétivénol; volume d'hydrogène observé, à 0° et 760 mm de pression: 17,6 ml; volume calculé, dans les mêmes conditions, pour C₁₅H₂₄O: 18,0 ml.

II. Séparation de la Fraction des Alcools Primaires de l'Essence de Vetiver

1. Séparation du mélange des acétates (V/VI) de bicyclovétivénol et de tricyclovétivénol

Deux kg d'essence de vetiver débarrassées d'hydrocarbures et neutralisées sont traitées par deux litres d'anhydride acétique, à reflux, pendant trois heures. L'anhydride, en excès, est décomposé par l'eau et le produit réactionnel, repris dans l'éther, est neutralisé au bicarbonate de soude 10%. On sèche sur sulfate de magnésium. L'éther éliminé, on distille au moyen d'un coude et on obtient ainsi 1,3 kg de substance qui subit un tour de chromatographie sur 13 kg de gel de silice. L'élution se fait au moyen d'éther de pétrole. Les fractions de tête subissent ensuite un tour de distillation et fournissent 240 g de fraction hydrocarbonée $E_{b_{0,5}} = 75^{\circ}-96^{\circ}$. Deux tours de distillation complètent, d'autre part, la purification des acétates de bicyclovétivénol et de tricyclovétivénol primaires. ($E_{b_{0,5}} = 106^{\circ}-115^{\circ}$; $d^{20/4} = 1,0159$; $n_D^{20} = 1,5050$; poids = 975 g)

2. Indice de non saturation du mélange des acétates V/VI

On procède par microhydrogénation, comme plus haut. Prise d'essai: 0,289 g; volume d'hydrogène absorbé: 25,6 ml à 0° et 760 mm; calculé: 25,6 ml.

3. Ozonolyse du mélange des acétates V/VI

Dix grammes de ce mélange en solution dans 150 ml d'acide acétique glacial sont traités par un courant d'oxygène à 0,3 % d'ozone. L'ozonide formé est détruit en reflux le produit réactionnel pendant 1 heure avec de l'eau (100 ml). Après neutralisation de l'acide acétique, on extrait la couche organique à l'éther et on sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation de l'éther, le résidu visqueux (6,8 g) est soumis, à froid, à l'action de l'eau oxygénée à 5 % (55 ml) en présence de carbonate de sodium à 10 % (50 ml). Les aldéhydes susceptibles de se former sont ainsi éliminées. Après 18 heures de traitement on sépare les fractions acide (2,0 g) et neutre (4,5 g). Dans la fraction neutre, on relève, en particulier, les bandes 1744 1737 et 1701 cm⁻¹.

¹¹ M. Verzele, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **64**, 77 (1955).

La fraction neutre est ensuite pyrolysée à 450–500°, sous courant d'azote. Elle présente alors les bandes: 1744, 1722, 1715 et 1701 cm^{-1} . La fraction acide n'a pas été examinée.

4. cycloVétivadiènes

On pyrolyse 160 g du mélange des acétates V/VI à 500–550°, sous azote. Le diénique brut (72 g) subit un tour de chromatographie sur 750 g de gel de silice (éluant: éther de pétrole, fraction 60–80°). On obtient 58 g de mélange des cyclovétivadiènes: $Eb_{0,2} = 66-69^\circ$; $d^{20/4} = 0,9343$; $n_D^{20} = 1,5325$.

5. Déshydrogénation des cyclovétivadiènes

On traite 18 g de dérivé diénique obtenu en §II.4 par du sélénium (10 g). On reprend par 50 ml d'éther de pétrole (40°–60°) et on extrait, à cinq reprises, par de l'acide phosphorique concentré (10 ml à chaque extraction). On sépare ainsi 0,4 g d'un dérivé azulénique. Celui-ci est du vétivazolène: son trinitrobenzénate fond à 147°5 sans accusé de dépression avec un échantillon authentique de trinitrobenzénate de vétivazolène*.

Le spectre U.V. de cet azulénique est le suivant: 350, 335, 293, 285, 245 $\text{m}\mu$. Du déshydrogénat on isole, de plus, un naphthalénique dont le picrate fondant à 90°5 est identique au picrate de l'eudalène de référence. Le naphthalénique, libéré de son picrate, fournit un spectre I.R. identique à celui de l'eudalène.¹⁸

III. Bicyclovétivène (III) et Tricyclovétivène (IV)

1. Mélange des acétates de dihydrobicyclovétivénol et de dihydrotricyclovétivénol

L'hydrogénation sous 100 atmosphères de pression sur Ni-Ra à 100° d'un kg du mélange des acétates V/VI fournit environ 1 kg d'un mélange des acétates de dihydrobicyclovétivénol et de dihydrotricyclovétivénol.

2. Pyrolyse du mélange des acétates des dihydroalcools

Elle s'effectue, comme indiqué plus haut, vers 550° et sous azote. On chromatographie et on rectifie par distillation. On obtient 280 g d'un mélange de bicyclovétivène (III) et de tricyclovétivène (IV): $Eb_{0,1} = 53-59^\circ$; $d^{20/4} = 0,9275$; $n_D^{20} = 1,580$.

3. Ozonolyse du mélange de bicyclovétivène et de tricyclovétivène

Dix grammes du mélange III/IV sont dissout dans 150 ml de tétrachlorure de carbone. On ozonolyse comme en II.3, à -5° . Le solvant est chassé par distillation et l'ozonide est décomposé par l'eau (2 heures) au bain-marie. Le résidu subit une oxydation par l'eau oxygénée à 5% (15 ml) en présence de carbonate de soude à 10% (48 ml) pendant 18 heures. On sépare 3,6 g de neutres se caractérisant dans l'I.R. par les nombres d'onde suivants: 1733, 1718 et 1701 cm^{-1} . On traite ensuite, durant deux heures, 2 g de neutres par une solution d'hypobromite formée comme suit: 20 ml d'eau, 3,6 ml de brome et 10 g de carbonate de soude. Après ce traitement, la fraction neutre fournit dans l'I.R. deux bandes de carbonyle: 1718 et 1701 cm^{-1} .

* Celui-ci nous a été obligeamment fourni par le Docteur I. R. Naves Directeur Scientifique de la firme Givaudan et Cie de Vernier—Genève (Suisse).

¹⁸ J. Pliva, V. Herout, B. Schneider et F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **18**, 500 (1953).

4. Séparation du bicyclovétivène (III) et du tricyclovétivène (IV)

Le mélange de *cyclooléfines* III/IV formé en III.2 est soumis à une distillation fractionnée, afin d'en séparer les constituants. On opère à la colonne Todd au moyen d'un déphlegmateur de 20 plateaux théoriques, sous 3,5 mm de pression, stabilisée à 0,1 mm près. Au troisième tour de distillation, on obtient les fractions suivantes:

Le mélange contient environ un tiers de bicyclovétivène (III), $RM_D = 66,59$, le reste étant du tricyclovétivène.

TABLEAU 4. FRACTIONNEMENT DU MELANGE III/IV, TROISIEME TOUR

Fraction n°	$E_{b,s}$	Poids (g)	Poids (%)	$d^{20/4}$	n_D^{20}	RM_D
1	80–103°	10,20	5,6	0,9337	1,5096	—
2	103–106°	40,50	22,3	0,9318	1,5036	64,65
3	106–108°	64,50	35,5	0,9330	1,5052	64,87
4	108–113°	62,40	34,3	0,9176	1,5041	66,50
Résidu		4,20	2,3			
Total		181,80	100,0			

* Comme précédemment⁴ nous n'avons pu obtenir la semicarbazone de cette cétone.

IV. Etude du Bicyclovétivène (III)

1. Bicyclovétivène (III): $C_{15}H_{26}$ ($M = 206$)

Une rectification de la fraction 4 au moyen d'un déphlegmateur de 40 plateaux théoriques fournit le bicyclovétivène répondant aux constantes physiques légèrement modifiées: $d^{20/4} = 0,9170$; $n_D^{20} = 1,5046$; $RM_D = 66,59$. Le spectre I.R. est donné dans la Fig. 1.

2. Indice de non saturation

Le mode opératoire est défini en I.2. Prise d'essai: 100 mg volume d'hydrogène observé à 0° et 760 mm: 11,04 ml; calculé pour $C_{15}H_{26}$, $1/\bar{v}$: 10,88 ml.

3. Déshydrogénation

Dix grammes d'hydrocarbures sont traités à 280–300° par 10 g de sélénium pendant 2 heures. Les procédés de séparation et de purification sont les mêmes que ceux utilisés plus haut (II.5).

(a) *Fraction azulénique*. Elle représente 14% de l'hydrocarbure de départ. Son trinitrobenzénate fond à 149°5 et ne donne pas de dépression avec un échantillon authentique de trinitrobenzénate de vétivazulène ($F = 150^\circ$).

Spectre UV: 369, 350, 335, 325, 290, 284 et 246 m μ .

(b) *Fraction naphthalénique*. Elle représente 4% du produit mis en oeuvre. Le picrate correspondant fond, après six recrystallisations dans l'éthanol, à 90–90°5. Ce picrate accuse un abaissement de 15° à l'épreuve de mélange avec le picrate de l'eudalène ($F = 90^\circ 5$). Le spectre I.R. du naphthalénique, libéré de son picrate, est reproduit

dans la Fig. 2. Son analyse indique qu'il s'agit d'eudalène accompagné de traces d'un deuxième naphthalénique.

4. Ozonolyse quantitative du chaînon méthylénique

On utilise le mode opératoire de Sorm.¹³ 350 mg de bicyclovétivène fournissent ainsi 28,7% d'acide formique (11,4 ml de NaOH 0,00108 M) et 38,3% de formaldéhyde (48 mg de complexe avec la dimédone). Pas d'acétone. Au total: 67% de méthylène doublement lié.

5. Examen I.R. du produit d'ozonolyse

On traite 4 g de III comme en III.3 et on obtient 2,5 g de fraction neutre. Dans le spectre de ceux-ci, on relève dans la région de 1700 cm^{-1} les bandes fortes suivantes 1742 , 1718 et 1706 cm^{-1} . Une partie de ces neutres (2 g) subit un traitement de 2 heures à l'hypobromite de soude (20 ml d'eau, 3,6 ml de brome, 10 g de carbonate de soude). Les fractions neutre et acide accusent, après ce traitement, les nombres d'onde $\nu_{\text{C=O}}$ que sont respectivement 1704 et 1745 cm^{-1} .

6. Bicyclovétivane (X)

L'hydrogénation sur Ni-Ra de 7 g de III, à 100° et sous 50 atmosphères, fournit après chromatographie et distillation fractionnée, 5 g de bicyclovétivane (X). Ses constantes physiques sont indiquées dans le Tableau 1 et son spectre I.R. est reproduit dans la Fig. 3.

V. Etude du Tricyclovétivène (IV)

1. Tricyclovétivène: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ ($M = 204$)

Pour les constantes physiques, consulter le Tableau 2 et pour le spectre I.R., la Fig. 4.

2. Déshydrogénation du tricyclovétivène

Dix grammes de tricyclovétivène sont traités par 10 g de sélénium. Le mode opératoire et les procédés de séparation et de purification sont ceux décrits en §II.5.

Du déshydrogénat sont isolées deux substances. Ce sont:

(a) Le vétivazulène, identifié sous forme du trinitrobenzénate correspondant ($F = 149^\circ 5$) par épreuve de mélange avec un échantillon authentique de trinitrobenzénate de vétivazulène ($F = 150^\circ$).

(b) L'eudalène, décelé par l'intermédiaire de son picrate ($F = 90-91^\circ$) épreuve de mélange sans dépression avec un échantillon de référence (91°).

3. Tricyclovétivane (XI)

Dix grammes de tricyclovétivène (fraction a) sont hydrogénés en solution dans l'éthanol absolu, sur Ni-Ra à 100° et sous 5 atmosphères. Absorption: environ une molécule d'hydrogène. Le solvant est distillé et le résidu de distillation est rectifié ($Eb_{0,3} = 66-67^\circ$) puis chromatographié sur gel de silice. On obtient 8,1 g de tricyclovétivane. Ses constantes physiques sont indiquées en § III. 6 et son spectre est reproduit dans la Fig. 6.

¹³ F. Sorm, L. Dolejs, O. Knesse et J. Pliva, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **14**, 699 (1949).

4. Ozonolyse du tricyclovétivène (IV)

L'ozonolyse a été pratiquée sur 10 g de tricyclovétivène en suivant le mode opératoire indiqué en §III.3. Dans les produits neutres (fraction a) résultant de l'ozonolyse on relève, dans la région de 1700 cm^{-1} , les bandes $\nu_{\text{C=O}}$ suivantes: 1748, 1718 et 1701 cm^{-1} . On traite la fraction (a) par une solution d'hypobromite et on obtient une nouvelle fraction neutre: $\nu_{\text{C=O}}$: 1718 cm^{-1} et une fraction acide $\nu_{\text{C=O}}$: 1748 cm^{-1} .

5. Dégradation du tricyclovétivène (IV)

(a) α -bromotricyclovétivanone. On ozonolyse 75 g de tricyclovétivène et on obtient 30 g de tricyclovétivanone (XIV) ($Eb_{0,3} = 133\text{--}138^\circ$). La cétone est dissoute dans 300 ml d'éther anhydre et la solution, placée dans un ballon à trois cols, est traitée par 8 ml de brome, à -10° . L'addition se fait goutte à goutte, en attendant chaque fois la décoloration. L'addition terminée, on agite encore pendant 15 minutes puis on verse le mélange réactionnel dans l'eau glacée. La couche organique est séparée, neutralisée par une solution de bicarbonate de soude à 2% puis séchée sur sulfate de magnésium. L'éther est éliminé par distillation et on récupère le dérivé bromé (39 g) sous forme d'une huile brune.

(b) α -hydroxytricyclovétivanone. Le dérivé bromé est traité à reflux pendant 12 heures par une solution de 15 g d'acétate de potassium anhydre dans 90 ml d'acide acétique glacial. La réaction terminée, l'acide acétique est chassé sous vide. On ajoute de l'eau puis on extrait à l'éther. L'extrait étheré est neutralisé au moyen d'une solution de carbonate de soude. Le solvant distillé, on obtient 28 g d'un produit huileux, l' α -acétoxytricyclovétivanone.

Celle-ci est chauffée à reflux pendant 7 heures avec une solution de 13 g de potasse dans 60 ml d'éthanol. L'extraction à l'éther permet finalement d'obtenir 12 g de l' α -hydroxytricyclovétivanone (XV).

(c) *Déshydratation de l' α -hydroxytricyclovétivanone.* L'hydroxycétone obtenue (12 g) est additionnée de 30 ml d'acide formique 98–100%. On laisse reposer 2 heures puis on chauffe au bain-marie durant 45 minutes. On dilue à l'eau, on neutralise au carbonate de sodium (solution 10%) et on extrait à l'éther de pétrole ($60\text{--}80^\circ$). La majeure partie du solvant est chassée sous vide et le résidu est chromatographié sur 150 g de silicagel au moyen de benzène. On élue 4 g d'une huile brunâtre, caractérisée par son spectre I.R. comme une cétone α,β -non saturée.

(d) *Oxydation permanganique de la tricyclovétivénone (XVI).* L'oxydation de la tricyclovétivénone (XVI) se fait en milieu aqueux par 18 g de permanganate de potassium pulvérisé. La fraction acide huileuse qui en résulte représente environ 1 g.

(e) *Isolement et identification de l'anhydride de l'acide cis-1,3-cyclopentanedicarboxylique (XVIII).* Cette fraction acide (1 g) est traitée pendant 1 heure par 10 ml d'anhydride acétique. Le produit de la réaction est chromatographié sur 50 g de silice, l'éluant étant du benzène. On sépare un solide jaunâtre. Celui-ci, recristallisé jusqu'à point de fusion constant, se présente comme un solide blanc fondant à $159^\circ 5 + 0^\circ 5$. Epreuve de mélange: un mélange de l'anhydride obtenu ($159^\circ 5$) avec un échantillon de l'anhydride de l'acide cis-1,3-cyclopentanedicarboxylique ($F = 159^\circ 5$) fond à $159^\circ 5 + 0^\circ 5$. Cette identité se vérifie encore au moyen de l'infrarouge. En effet, les spectres de l'anhydride de dégradation et de celui de référence sont superposables (voir Fig. 5).

6. Préparation de l'anhydride de l'acide *cis*-1,3-cyclopentanedicarboxylique

Au départ de 5 g d'ester diéthylique de l'acide *cis*-1,3-cyclopentanedicarboxylique* on forme 2,6 g d'acide *cis*-1,3-cyclopentanedicarboxylique (XVII), $F = 120^\circ$. Celui-ci est traité à reflux durant 1 heure avec 25 ml d'anhydride acétique. Il fournit après trois recristallisations dans l'anhydride acétique, 600 mg d'anhydride XVIII, $F = 159.5 + 0.5$, spectre I.R.: Fig. 5.

VI. Spectres infra-rouges

Les spectres I.R. ont été relevés à l'état liquide ou en solution, sur des spectrographes Perkin-Elmer 12 C (simple faisceau) et 21 C (double faisceau) munis d'un prisme en NaCl. Pour les cétones nous avons relevé les nombres d'onde en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone: 0,1 à 0,002 M/l.

VII. Pouvoirs rotatoires

Le pouvoir rotatoire du tricyclovétoinol a été mesuré à 20° en solution dans l'éthanol absolu: 26,425 g pour 100 g de solvant; $d^{20/4} = 0,8519$; tube: $l = 2,014$ dm, $\phi = 5$ mm.

Les autres pouvoirs rotatoires ont été pris à 20° dans un tube polarimétrique de 1,482 dm de longueur et 2,5 mm de diamètre. Les zéro de rotation ont été mesurés, dans chaque cas, à 20° , après avoir rempli les tubes polarimétriques d'eau distillée.

* Nous sommes reconnaissants envers le Docteur J. F. Birch, de la British Petroleum Co. qui a bien voulu nous procurer cet échantillon.