

## IDENTIFICATION DE SERIES DE COMPOSES ISOPRENOIDES ISOLEES DE SOURCE GEOLOGIQUE—I HYDROCARBURES ACYCLIQUES DE C<sub>21</sub> A C<sub>25</sub> (SESTERTERPANES)

C. SPYCKERELLE, P. ARPINO et G. OURISSON

Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, Laboratoire associé au CNRS,  
67008 Strasbourg, France

(Received in the UK 9 May 1972; Accepted for publication 3 August 1972)

**Résumé**—Le mélange des hydrocarbures saturés extrait d'un shale Africain crétacé (env. 120.10<sup>6</sup> ans) contient, à côté des n-alcane et probablement du squalane, une série continue d'hydrocarbures acycliques ramifiés du type isoprénoïde ayant de 15 à 25 atomes de carbone. La présence des derniers éléments de cette série (C<sub>21</sub> à C<sub>25</sub>) et la position régulièrement espacée des ramifications (en 2, 6, 10, 14 et 18) excluent que le squalène et le lycopène puissent être leurs précurseurs, mais suggèrent qu'ils pourraient être dûs à la fossilisation et à la fragmentation soit de polyprénols, soit de sesterterpénoïdes acycliques naturels.

**Abstract**—From an African cretaceous shale (c.a. 120.10<sup>6</sup> yrs) have been isolated saturated hydrocarbons: n-alkanes, probably squalane, and a series of branched-chain acyclic isoprenoid-like hydrocarbons from C<sub>15</sub> to C<sub>25</sub>. The presence of the highest members of this series (C<sub>21</sub> to C<sub>25</sub>), and the regular arrangement of the branching methyl groups (at positions 2, 6, 10, 14, and 18) exclude squalane or lycopene as precursors. These hydrocarbons may be formed by diagenetic maturation and fragmentation either of polyprénols, or of naturally occurring acyclic sesterterpenoids.

### INTRODUCTION

LES MOLÉCULES organiques extractibles contenues dans les roches sédimentaires ne représentent qu'une partie mineure de la matière organique contenue dans la géosphère.\* Elles ont cependant l'intérêt d'être les indices, d'une part des organismes qui les ont synthétisées [les marqueurs biologiques fossiles<sup>8</sup>], ou, plus spécifiques, d'un milieu sédimentaire [les marqueurs paléocéologiques<sup>2</sup>], et d'autre part des mécanismes qui les ont soit conservées, soit affectées. Cependant la multiplicité des facteurs intervenant au cours de l'enfouissement† rendent souvent le message difficile à interpréter, difficulté accrue par l'impossibilité de réaliser, en laboratoire, les conditions d'un enfouissement géologique réel.

Parmi ces molécules fossiles, l'intérêt que présentent les hydrocarbures isoprénoïdes acycliques résulte des trois caractéristiques suivantes:

- (i) ils sont souvent présents en quantité décelable
- (ii) leur structure ordonnée, composée d'unités isopréniques, n'a pu être reproduite de façon significative par des voies totalement abiotiques‡

\* La matière organique sédimentaire est essentiellement sous forme polycondensée, insoluble dans les solvants organiques usuels. Cet insoluble est désigné sous le terme de kérogène.

† On englobe sous le terme de diagenèse, l'action des facteurs biologiques, physiques et chimiques qui accompagnent l'enfouissement et dont l'un des effets visibles est de transformer la boue sédimentaire en roche consolidée.

‡ Certains ont pu être cependant obtenus, soit par irradiation d'isoprène,<sup>26</sup> soit en utilisant des catalyseurs très spécifiques.<sup>27</sup> On considère cependant que ces conditions sont trop particulières pour avoir une signification géochimique.

- (iii) un tel ordre se trouve, au contraire, dans le produit de réactions biosynthétiques. La présence de ces hydrocarbures dans les sédiments peut donc être associée au contenu de certains éléments de la biosphère.

La littérature contient de nombreuses références rapportant la présence des hydrocarbures saturés acycliques de type isoprénoïde ayant 15 (farnésane) 16, 18, 19 (pristane) et 20 (phytane) atomes de carbone dans des sédiments d'âge et de type très divers.<sup>12,15</sup> On a rapporté moins fréquemment la présence des composés de  $C_9$  à  $C_{14}$ <sup>17</sup> ou ceux supérieurs à  $C_{20}$ . L'isoprénoïde en  $C_{21}$  a été positivement identifié dans quelques cas,<sup>1,21</sup> ceux en  $C_{21}$  et  $C_{22}$  n'ont été reconnus dans un graphite que sur la seule considération de leur spectre de masse.<sup>16</sup> C'est de cette même façon que Han et Calvin ont identifié les isoprénoïdes  $C_{22}$  à  $C_{25}$  dans un pétrole.<sup>18</sup> D'autres encore sont connus, tels le squalane ( $C_{30}$ )<sup>15</sup> et le lycopane ( $C_{40}$ ).<sup>19</sup> Avec ce dernier, on atteint les limites des conditions usuelles de chromatographie en phase gazeuse; ceci explique que  $C_{40}$  soit la limite actuelle à laquelle il semble que l'on soit parvenu.

Dans une telle série, l'importance relative de l'un des éléments, ou son absence, sont d'un grand intérêt car les réactions biologiques connues produisent des longueurs de chaîne  $(C_5)_n$ ,  $n$  allant de 1 (isoprène) à l'infini (gutta-percha), et des dégradations ne portant que sur un seul atome de carbone (par exemple la dégradation du phytol en pristane dans le zooplancton<sup>5</sup> ou la présence de nor-solanésène à côté du solanésol dans le tabac.<sup>13</sup> Par contre, il ne semble pas que l'on rencontre de méthylation en série acyclique, bien qu'elle soit fréquente dans d'autres séries (stéroïde par exemple<sup>32</sup>). La présence de tous les éléments, avec une abondance variable, d'une série d'hydrocarbures isoprénoïdes acycliques ayant de 15 à 25 atomes de carbone ne se rencontre que dans des pétroles<sup>18</sup> ou dans des roches comme nous le montrons ici, et doit de ce fait présenter une signification.

L'explication la plus simple consiste à considérer que ces chaînes sont formées par craquage homolytique de chaînes isoprénoïdes naturelles, ce que l'on peut reproduire par maturation thermique.<sup>6</sup> L'abondance des composés de  $C_{15}$  à  $C_{20}$  dans les sédiments est due probablement à la chaîne phytyle de la chlorophylle, molécule universellement répandue. Cette origine est suggérée par l'existence de phylloporphyrines fossiles;<sup>11,29</sup> d'autre part la démonstration a été apportée, par le groupe de Bristol, de corrélations stéréochimiques existant entre les acides à chaîne isoprénoïde et le pristane identifiés dans un sédiment, et d'autre part le phytol de la chlorophylle naturelle.<sup>9,10</sup> Arpino *et al.*<sup>4</sup> ont suggéré par ailleurs que le kérogène peut être un intermédiaire dans cette fragmentation; l'isoprénoïde en  $C_{16}$  par exemple se forme probablement à partir d'une chaîne phytanique liée au kérogène, et non à partir de phytol libre, indiquant que le kérogène est un réservoir potentiel de chaînes isoprénoïdes de la même façon qu'il l'est pour des chaînes linéaires.<sup>3</sup> L'identification de molécules isoprénoïdes fossiles contenant plus de 20 atomes de carbone indique que d'autres précurseurs sont à considérer.

## RÉSULTATS

Nous avons extrait un shale africain crétacé (environ  $120 \cdot 10^6$  ans), localisé au Gabon et enfoui actuellement à 865 m de profondeur. Les hydrocarbures saturés d'une part et les acides gras saturés d'autre part<sup>31</sup> ont été isolés par les méthodes

habituelles en géochimie organique. Les n-alcane présentent une distribution centrée autour de  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$  et de  $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$  : on considère généralement qu'une telle distribution indique un milieu originel marin dans lequel l'apport organique provient du plancton.<sup>1</sup> Le C.P.I. est de 2.79\*, ce qui est l'indice d'un sédiment peu mûr.

La Fig. 1 montre la répartition des hydrocarbures ramifiés et cycliques. Dans ce mélange prédominent les isoprénoïdes acycliques. Les stéranes et les triterpanes

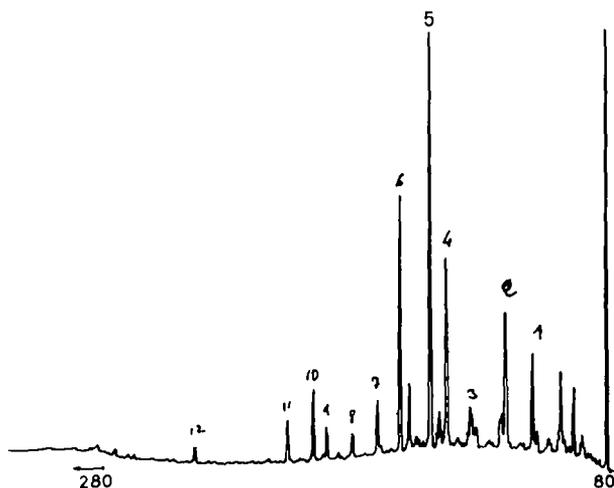


FIG 1. Chromatogramme en phase gazeuse des hydrocarbures ramifiés et cycliques : colonne capillaire 22 m  $\times$  0.25 mm D. I. Apiezon L : pression He : 50 psi : programmation temp. 80–280° à 3.12°/mn, puis isotherme 280°. (légende: 1 à 11 =  $\text{C}_{15}$  à  $\text{C}_{25}$  hydrocarbures isoprénoïdes acycliques, 12 =  $\text{C}_{30}$  hydrocarbure isoprénoïde acyclique)

polycycliques, abondants dans les sédiments d'origine continentale, sont ici inexistants : cette particularité se retrouve souvent dans des sédiments d'origine marine.

Les isoprénoïdes acycliques de  $\text{C}_{15}$  à  $\text{C}_{21}$  (1 à 7) (Fig. 3) ont été identifiés par leur spectre de masse obtenu par couplage chromatographie gazeuse-spectromètre de masse (CG-SM), et coinjection sur deux colonnes capillaires des produits de référence dont la synthèse a été réalisée, précédemment à ce travail, par P. Albrecht.<sup>1,3</sup>

Les isoprénoïdes 9 à 11 ont d'abord été reconnus par leur spectre de masse obtenu en couplage CG-SM. L'analyse en CG isotherme a permis d'extrapoler l'homologie

\* Le CPI (carbon preference index) se calcule à l'aide de la formule

$$\text{CPI} = \frac{1}{2} \left( \frac{\text{conc. n-alcane imp. } \text{C}_{17} \text{ à } \text{C}_{31}}{\text{conc. n-alcane pairs } \text{C}_{16} \text{ à } \text{C}_{30}} + \frac{\text{conc. n-alcane imp. } \text{C}_{17} \text{ à } \text{C}_{31}}{\text{conc. n-alcane pairs } \text{C}_{18} \text{ à } \text{C}_{32}} \right)$$

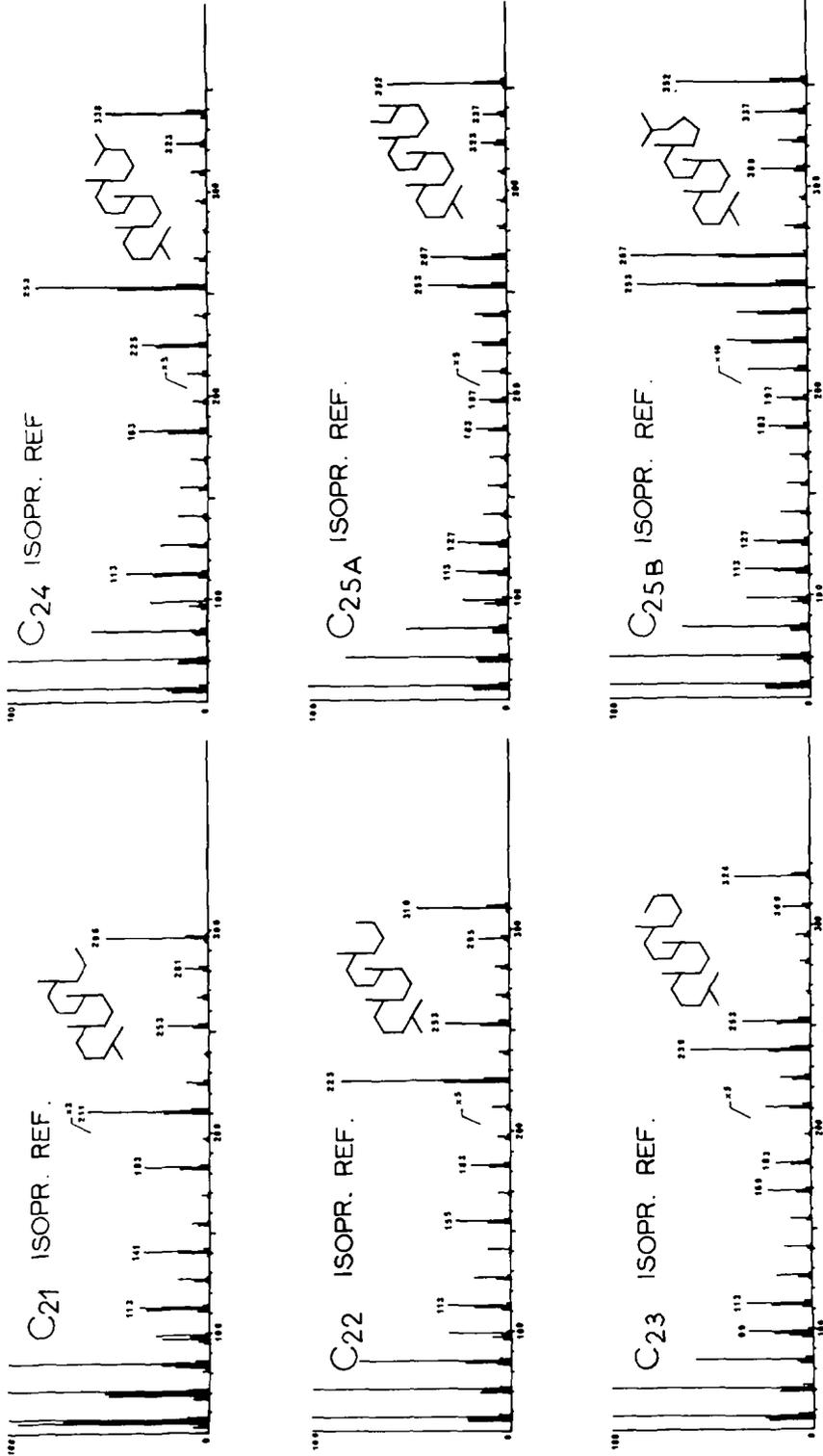


Fig 2. Spectres de masse des hydrocarbures isoprénoides de référence.

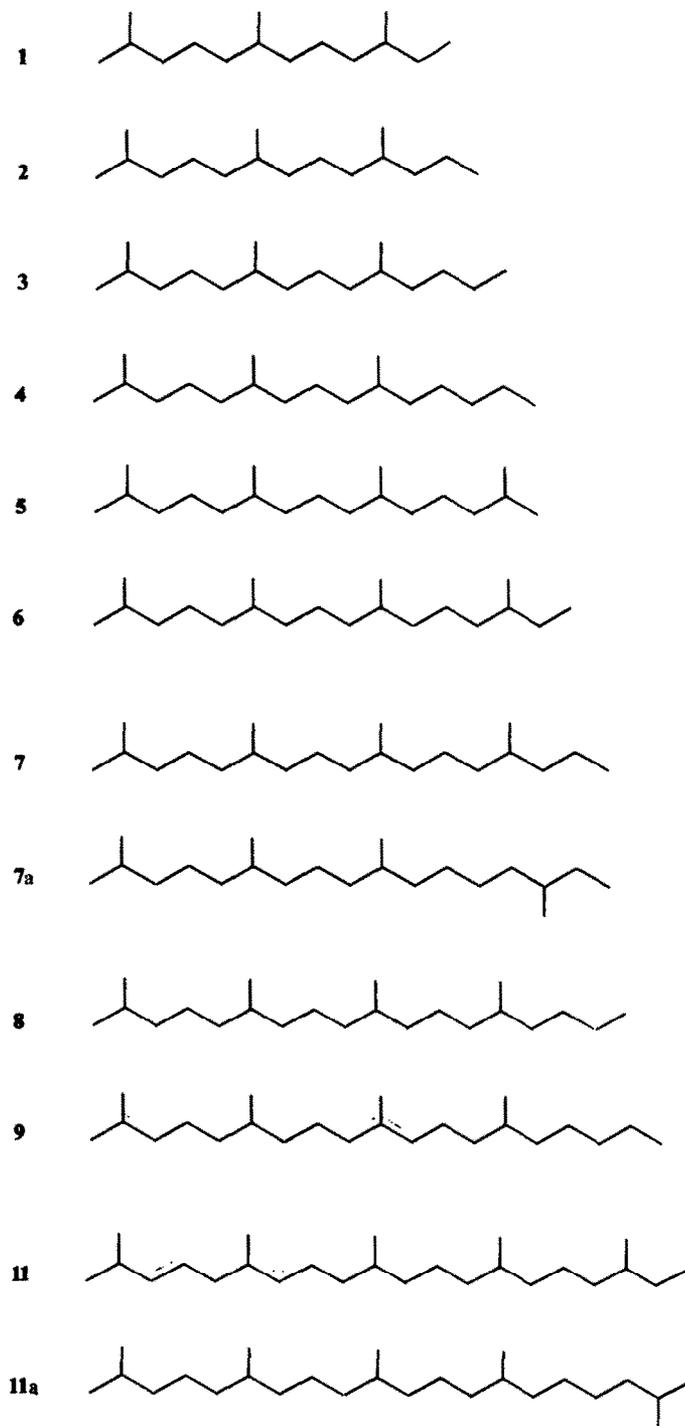


FIG 3.

de 5, 6 et 7 à 8 et 9 et donc d'attribuer à ces deux derniers une structure isoprénoïde régulière. Néanmoins les spectres de masse obtenus, quoique semblables à ceux obtenus par Han et Calvin,<sup>18</sup> ne constituent pas une preuve suffisante pour l'identification. En particulier, il est primordial pour la discussion de savoir si le C<sub>25</sub> résulte d'un enchaînement régulier tête-à-queue d'unités isopréniques ou si certaines unités y sont assemblées tête-à-tête. Une telle différenciation ne peut être faite sans risque par la spectrométrie de masse seule, comme l'ont montré McCarthy et Calvin sur des isomères en C<sub>19</sub>,<sup>20</sup> Van Hoesen *et al.* sur les isoprénoïdes 7 et 7a<sup>21</sup> et nous mêmes, sur 11 et 11a qui ont été synthétisés pour la circonstance (Fig. 3).

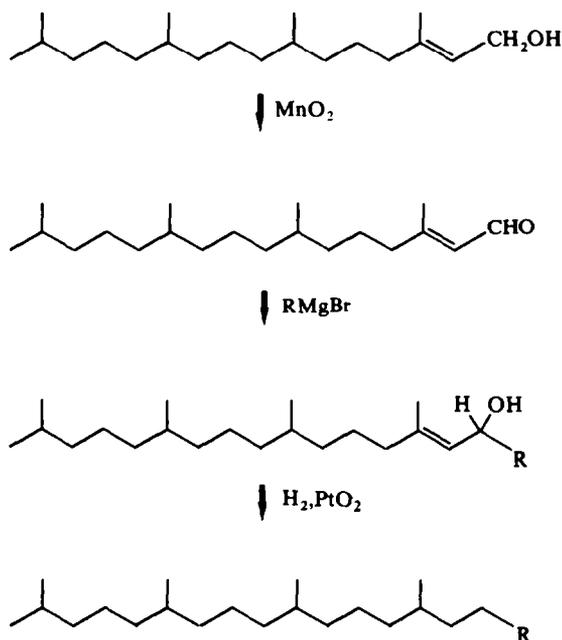


FIG. 4. R = Et - ; Pr - ; i-Bu - ; i-Am - ; ante-i-Am - .

Les isoprénoïdes 8, 9, 10, 11 et 11a ont été synthétisés par alcoylation du phytol selon la voie de synthèse déjà adoptée par Albrecht (Fig. 4).<sup>1,3</sup> La comparaison de leur spectre de masse (Fig. 2), obtenu en introduction directe, avec celui de l'isoprénoïde naturel, ne confirme que partiellement la structure présumée. Cependant la coinjection des références dans le mélange, réalisée sur plusieurs colonnes capillaires différentes, confirme sans équivoque la présence des isoprénoïdes 8 à 11 et l'absence de quantités notables de 11a.

Il n'a pas été possible d'obtenir un spectre de masse du composé 12, dont le pic est intensifié par coinjection de squalane de référence sur nos différentes colonnes capillaires. Cependant l'identification de ce pic au squalane exige quelques réserves, car

l'hypothèse de polyprénols comme précurseurs suggère qu'il puisse se former l'isoprénoïde régulier **12a**, isomère du squalane **12b**. Nous ignorons si nos colonnes sont capables de séparer ces deux isomères.

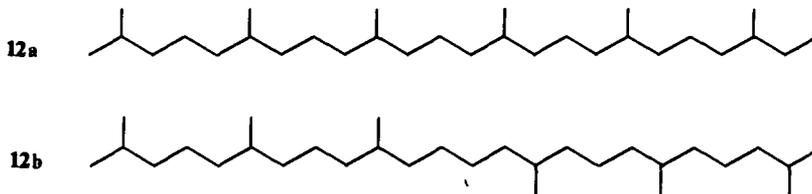


FIG 5.

Aucun isoprénoïde acyclique supérieur à **11**, à l'exception du squalane ou de son isomère, n'est présent en quantité décelable. Les chaînes acycliques supérieures à  $C_{30}$  n'ont pas été cherchées.

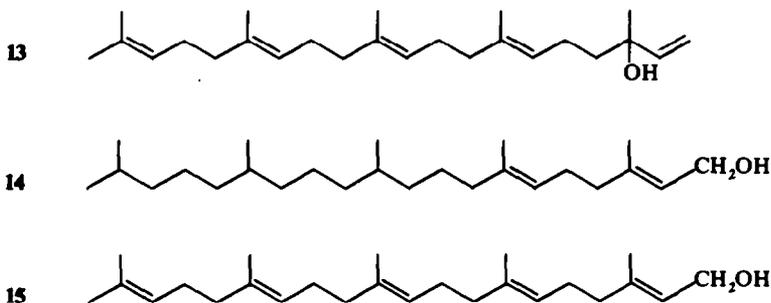


FIG. 6.

## DISCUSSION

La structure des molécules **7-11** présentes dans ce sédiment exclut le squalène ou un dérivé de même squelette comme précurseur. De même une molécule du type du lycopenène, bien que pouvant conduire à **7**, **8** et même **9** (par double fragmentation), ne peut conduire ni à **10**, ni à **11**. Deux possibilités sont envisageables :

(a) *Les polyprénols naturels.* Les polyprénols, dont le squelette se compose d'unités isopréniques toutes assemblées tête-à-queue, sont connus dans la biosphère, avec de 30 à 110 atomes de carbone<sup>25</sup> et pourraient, selon une hypothèse déjà formulée notamment par Han et Calvin,<sup>18</sup> conduire par fragmentation à nos isoprénoïdes fossiles. Le caoutchouc naturel possède des chaînes de ce type, bien plus longues. Dans cette hypothèse, l'identification de l'isoprénoïde en  $C_{30}$  au squalane ou à l'isomère régulier sera d'un grand intérêt. Néanmoins on ne s'explique pas d'une part l'absence relative d'homologues supérieurs à  $C_{25}$  et d'autre part la formation de l'isoprénoïde **8** presque aussi abondant que ses voisins (Tableau 1), bien qu'il

TABLEAU 1. ABONDANCE DES HYDROCARBURES ISOPRÉNOÏDES  
ACYCLIQUES DANS LA FRACTION DES HYDROCARBURES  
RAMIFIÉS ET CYCLIQUES

	% (poids)		% (poids)
C <sub>15</sub>	1.2 ± 0.2	C <sub>21</sub>	1.3 ± 0.2
C <sub>16</sub>	1.5 ± 0.2	C <sub>22</sub>	0.5 ± 0.2
C <sub>17</sub>	n.d.	C <sub>23</sub>	0.8 ± 0.2
C <sub>18</sub>	3.5 ± 0.3	C <sub>24</sub>	1.8 ± 0.2
C <sub>19</sub>	7.6 ± 0.7	C <sub>25</sub>	1.1 ± 0.2
C <sub>20</sub>	4.9 ± 0.5	C <sub>30</sub>	0.5 ± 0.2

Comparaison des séries C<sub>18</sub>—C<sub>20</sub> et C<sub>23</sub>—C<sub>25</sub>

abondance relative			
C <sub>18</sub>	46	C <sub>23</sub>	44
C <sub>19</sub>	100	C <sub>24</sub>	100
C <sub>20</sub>	65	C <sub>25</sub>	60

résulte d'une chaîne de polyprénoïde par deux fragmentations C—C. Or la faible abondance de l'isoprénoïde 3 dans les sédiments étudiés par nous-mêmes<sup>1-3</sup> et d'autres,<sup>20</sup> est expliquée par la double fragmentation que requiert sa formation à partir du phytol; par un raisonnement analogue, l'isoprénoïde 8 (de voisine structure de 3) devrait être pratiquement absent de notre mélange.

(b) *Les sesterterpénoïdes*. Les concentrations relatives des isoprénoïdes 9, 10 et 11 sont dans les mêmes rapports que les concentrations des isoprénoïdes 4, 5 et 6 (Tableau 1). Si du phytol a pu engendrer ces derniers composés, un sesterterpénoïde, originellement moins abondant que le phytol, a pu engendrer les premiers composés. Cet argument, qui permet d'expliquer l'absence des homologues supérieurs à C<sub>25</sub>, est étayé par la présence parmi les acides extraits de ce même shale d'un acide isoprénoïde acyclique en C<sub>25</sub> à côté d'acide phytanique.<sup>31</sup> Toutefois le problème de l'hydrocarbure isoprénoïde en C<sub>22</sub> reste entier.

Peu de sesterterpénoïdes naturels ont été isolés à ce jour; néanmoins ils existent. A l'état libre, le géranylnerolidol 13 a été isolé d'un champignon parasite (*Cochliobolus heterostrophus*);<sup>28</sup> un alcool isoprénoïde en C<sub>25</sub> 14 a été isolé à côté de solanésol dans les feuilles de pomme de terre,<sup>33</sup> le géranylfarnésol 15 est présent dans la cire d'un insecte (*Ceroplastes albolineatus*).<sup>30</sup> Le squelette sesterterpénique se retrouve encore sous forme liée, comme chaîne latérale d'ubiquinone: ubiquinone Q-5 dans *Escherichia coli* Q8.<sup>14</sup> La diversité des sources de ces quelques exemples de sesterterpénoïdes naturels acycliques montre que leur répartition est grande, donc que leurs fossiles ont une signification paléocéologique limitée.

En l'absence de données expérimentales, il ne nous est pas possible de nous étendre longuement sur d'autres hypothèses, telle la formation de certains de ces composés à partir du kérogène, bien qu'un tel mécanisme permette de donner une

explication à la présence dans les roches de séries de triterpanes pentacycliques quasi-homologues ayant de 27 à 32 atomes de carbone, à partir de triterpénoïdes naturels en  $C_{30}$  liés au kérogène.<sup>4</sup> Un mécanisme analogue a été proposé par Blumer pour l'alkylation géochimique de porphyrines.<sup>7</sup>

### CONCLUSION

La synthèse des produits de référence a permis de confirmer la présence dans ce shale des hydrocarbures isoprénoïdes acycliques réguliers de  $C_{22}$  à  $C_{25}$ , dont la présence avait déjà été détectée dans un pétrole quoique dans des rapports différents. Dans notre sédiment, l'hydrocarbure isoprénoïde en  $C_{24}$  est le plus abondant dans la série  $C_{22}$ — $C_{25}$ , mais dans le pétrole, ceux en  $C_{23}$  et  $C_{25}$  prédominent. Toutefois, dans les deux cas, le pristane est l'hydrocarbure isoprénoïde majeur.

Nos recherches ont été induites par l'abondance relative et la simplicité de la répartition des composés de masse supérieure à celle du phytane, que présentait le mélange des hydrocarbures saturés. Les acides gras présentent cette même particularité, comme nous le montrerons.<sup>31</sup> Ce caractère est-il dû à un apport organique particulier ou à des conditions particulières de diagénèse? D'autres exemple de sédiments ou de pétroles, dont l'histoire géologique soit bien connue, et qui présentent une telle distribution d'isoprénoïdes acycliques, doivent être étudiés pour reconnaître les implications de la présence de ces isoprénoïdes fossiles.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman IR8; les spectres de RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Varian A-60 à 60 MHz avec le TMS comme étalon interne, les déplacements chimiques sont donnés en  $\delta$  par référence au TMS ( $\delta = 0$ ): les conditions de chromatographie en phase gazeuse (réalisée sur Perkin-Elmer 226 et Perkin-Elmer 990) sont indiquées en regard des chromatogrammes: les colonnes capillaires 20 m  $\times$  0.25 mm D.I. ont été préparées en remplissant 1 m de la colonne par une solution de phase (4 à 10% V/V selon les cas) et en poussant par du gaz cette solution au travers de la colonne, à la vitesse de 20 cm/s. Les colonnes remplies des phases suivantes: OV 101, Dexsil 300GC et Apiezon L (moyennant un prétraitement) sont utilisables dans l'intervalle 80–290°. Les spectres de masse des produits de référence ont été obtenus en introduction directe sur un spectromètre de masse Thomson-Houston TH 206 N à 70 eV et à une température de source de 140°: le couplage CG—SM, obtenu sur un chromatographe Varian 1200 couplé au TH-206 N a été réalisé dans les conditions suivantes: inj. 250°, dét. 200°, programm. 120–240° à 6°C/Mn, débit He 7 ml/mn, temp. source 220°.

#### *Etude du sédiment*

Toutes les précautions expérimentales ont été prises pour éviter toute contamination, et des blancs des méthodes réalisés pour tester la validité des méthodes et résultats: tous les solvants sont de pureté analytique et ont été redistillés avant usage.

La matière organique soluble a été obtenue suivant les méthodes usuelles en géochimie organique: 59.4 g de shale, réduits en petits morceaux, ont été successivement lavés (pour éliminer toute contamination extérieure) par un mélange benzène-méthanol 3/1, séchés, pulvérisés et tamisés à 200 mesh: la poudre a été ensuite extraite trois fois, au moyen d'ultra-sons, par un mélange benzène méthanol 3/1, les extraits combinés ont fourni 0.285 g de résidu goudronneux.

Ce produit repris dans un peu d'éther a été placé en tête d'une colonne de silice-KOH et séparé en deux fractions: neutre et acide suivant le procédé de McCarthy et Duthie.<sup>22</sup>

La fraction neutre est rechromatographiée sur silice, les hydrocarbures totaux (12 mg) élués au cyclohexane sont séparés en n-alcane (4 mg) et en hydrocarbures ramifiés et cycliques (8 mg) selon le procédé décrit par Eglinton *et al.*<sup>12</sup>

La fraction acide a été méthylée par MeOH/BF<sub>3</sub>.<sup>24</sup> La purification sur couche mince préparative (0.75 mm) de silice, puis de silice imprégnée de nitrate d'argent a conduit à 4.8 mg d'esters méthyliques saturés.

#### Synthèse des produits de référence

*Phytol.* le phytol commercial (F. Hoffmann-La Roche et Cie) a été purifié sur colonne de silice. IR (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 3400 cm<sup>-1</sup> (OH) 1665 (C=C) 985 (C—O) RMN (CCl<sub>4</sub>): t, 5.35, J = 6.6 Hz (=CH—); d, 4.01, J = 7.8 Hz (—CH<sub>2</sub>—O); s, 1.63 (=C—CH<sub>3</sub>).

*Phytaldéhyde.* 5.14 g (0.0173 mole) de phytol dans 125 ml d'éther de pétrole ont été traités sous reflux et agitation en atmosphère d'argon par 25 g de bioxyde de manganèse (MnO<sub>2</sub> Merck) pendant 3–4 h (réaction contrôlée sur plaque analytique). Après filtration, le produit de réaction a été purifié par chromatographie sur colonne thermostatée remplie de silice, et 3.03 g (0.01 mole; rend. 59%) d'aldéhyde pur sur plaque analytique, ont été obtenus. IR (CCl<sub>4</sub>): 1680, 1635, 1615 cm<sup>-1</sup> (—C=O) RMN (CCl<sub>4</sub>): d, 9.91, J = 7.8 Hz (O=C—H); t, 5.7, J = 6 Hz (C=C—H); s, 2.12 (=C—CH<sub>3</sub>).

*Tétraméthyl-2,6,10,14 octadécène-4 ol-3.* Suivant le procédé général pour la réaction de Grignard, 1.058 g (excès) EtBr (redistillés avant usage) dans 10 ml d'éther et 0.2 g de Mg dans un peu d'éther ont donné le magnésien, sur lequel on a fait réagir 950 mg (3.2 mmole) de phytaldéhyde pour obtenir 769 mg de produit de réaction (rend. 73%). IR (film): 3340 cm<sup>-1</sup> (OH) 1665 cm<sup>-1</sup> (C=C). RMN (CDCl<sub>3</sub>): d, 5.13, J = 8.4 Hz (=CH—); t, 4.2, J = 6 Hz (—CH—O); s, 1.63 (=C—CH<sub>3</sub>).

*Tétraméthyl-2,6,10,14 octadécane 8.* L'hydrogénolyse et l'hydrogénation d'une partie du produit brut (334 mg) dans 5 ml AcOH et quelques gouttes HClO<sub>4</sub> en présence de 33 mg de PtO<sub>2</sub> comme catalyseur ont produit 304 mg d'hydrocarbures qui ont été purifiés sur plaque préparative de silice imprégnée de nitrate d'argent. Pureté en GC: >95%; Spectrométrie de masse m/e 310.

*Tétraméthyl-2,6,10,14 nonadécane 9.* Il a été obtenu de la même manière que l'hydrocarbure en C<sub>22</sub>, à partir de bromure de propyle et du phytaldéhyde. Pureté en GC: >95%; SM m/e 324.

*Pentaméthyl-2,6,10,14,18 nonadécane 10.* Il a été obtenu de la même manière que l'hydrocarbure en C<sub>22</sub>, à partir du bromure d'isobutyle et du phytaldéhyde. Pureté en GC: >90%. SM m/e 338.

*Pentaméthyl-2,6,10,14,18 eicosane 11.* Il a été obtenu de la même manière que l'hydrocarbure C<sub>22</sub> à partir du bromure d'antéisoamyle (obtenu par synthèse à partir de l'acide 2-méthyl butyrique) et du phytaldéhyde. Pureté en GC >90%. SM m/e 352.

*Pentaméthyl-2,6,10,14,19 eicosane 11a.* Il a été obtenu à partir du bromure d'isoamyle et du phytaldéhyde de la même manière que l'hydrocarbure en C<sub>22</sub>. Pureté en GC: >90%; SM m/e 352.

*Remerciements*—Ce travail a été réalisé grâce à l'aide de la Société ELF-ERAP, qui a également fourni les échantillons. Nous remercions également MM. R. Wolff et G. Teller pour la prise des spectres de masse et leur discussion, et M. P. Albrecht pour ses conseils lors de la préparation de ce travail.

#### RÉFÉRENCES

- 1 P. Albrecht, Etude de constituants organiques des séries sédimentaires de Log Baba et de Messel. Transformations diagénétiques, Mémoires du Service de la Carte Géologique d'Alsace et de Lorraine No 32 (1970)
- 2 P. Albrecht et G. Ourisson, *Angew. Chem. Intern. Ed.* 10, 209 (1971)
- 3 P. Albrecht et G. Ourisson, (en préparation)
- 4 P. Arpino, P. Albrecht et G. Ourisson, *Adv. in Org. Geochem 1971* p. 173–187, Pergamon Press (1972)
- 5 J. Avigan et M. Blumer, On the origin of pristane in marine organisms, *J. Lip. Res.* 9, 350 (1968)
- 6 G. S. Bayliss. Paper presented at the 155th Am. Chem. Soc. Nat. Meeting, San Francisco (1968)
- 7 M. Blumer et Y. Rudrum, *J. Ind. Petrol.* 56, 99 (1970)
- 8 M. Calvin, *Chemical Evolution*, Oxford University Press, London (1969)
- 9 R. E. Cox et J. R. Maxwell, *Advances in Org. Geochem. 1971*, pp. 263–277, Pergamon Press (1972)
- 10 R. E. Cox, J. R. Maxwell, G. Eglinton, C. T. Pillinger, R. G. Ackman et S. N. Hooper, *Chem. Comm.* 1639 (1970)
- 11 D. L. Dichler, R. J. Pavlick et J. Mitchell, *Science* 168, 1447 (1970)

- <sup>12</sup> G. Eglinton, P. M. Scott, T. Belsky, A. L. Burlingame, W. Richter et M. Calvin, *Adv. in Org. Geochem.* p. 41-74 (1964) ed. par G. D. Hobson et M. C. Louis, Pergamon Press (1966)
- <sup>13</sup> C. R. Enzell, B. Kimland et L. E. Gunnarsson, *Tetrahedron Letters* 1983 (1971)
- <sup>14</sup> P. Friis, G. Doyle Daves Jr., et K. Folkers, *Biochem. and Biophys. Res. Comm.* **24**, 252 (1966)
- <sup>15</sup> P. M. Gardner et E. V. Whitehead, *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 259 (1972)
- <sup>16</sup> E. Gelpi, D. W. Nooner et J. Oro, *Ibid.* **33**, 959 (1969)
- <sup>17</sup> K. E. H. Göhring, P. A. Schenck et E. D. Engelhardt, *Nature Lond.* **215**, 503 (1967)
- <sup>18</sup> J. Han et M. Calvin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 733 (1969)
- <sup>19</sup> B. D. Kimble, J. R. Maxwell, G. Eglinton, P. Albrecht, P. Arpino et G. Ourisson, en préparation.
- <sup>20</sup> E. D. McCarthy et M. Calvin, *Tetrahedron* **23**, 2609 (1967)
- <sup>21</sup> E. D. McCarthy, W. Van Hoeven et M. Calvin, *Tetrahedron Letters* 4437 (1967)
- <sup>22</sup> R. D. McCarthy et A. H. Duthie, *J. Lip. Res.* **3**, 117 (1962)
- <sup>23</sup> W. G. Meinschein, *Organic Geochemistry, Methods and Results*, Editor G. Eglinton et M. T. J. Murphy, p. 330 Springer Berlin (1969)
- <sup>24</sup> L. D. Metcalfe, A. A. Schmitz, J. R. Pelka, *Analyt. Chem.* **38**, 514 (1966)
- <sup>25</sup> R. A. Morton, *Chem. & Ind.* 1710 (1968)
- <sup>26</sup> C. Munday, K. Perin, C. Ponnampereuma, *Nature Lond.* **223**, 867 (1969)
- <sup>27</sup> G. Natta et F. Danusso, *Stereoregular Polymers and Stereospecific polymerisations*, Vol. 1, Pergamon, London (1967)
- <sup>28</sup> S. Nozoe, M. Morizaki, K. Fukushima et S. Okuda, *Tetrahedron Letters* 4457 (1968)
- <sup>29</sup> W. L. Orr, K. O. Emery et J. R. Grady, *Bull. Am. Ass. Petr. Geol.* **42**, 925 (1958)
- <sup>30</sup> T. Rios et S. Perez, *Chem. Comm.* 214 (1969)
- <sup>31</sup> C. Spyckerelle, P. Arpino et G. Ourisson, en préparation
- <sup>32</sup> Y. Tomida et A. Uomori, *Chem. Comm.* 1416 (1970)
- <sup>33</sup> M. Toyoda, M. Asahina, H. Fukuwa et T. Shimizu, *Tetrahedron Letters* 4879 (1969)