

32. Etudes sur les matières végétales volatiles. XLIV<sup>1</sup>).

## Présence de nérolidol dans les huiles essentielles de papilionacées

(2ème communication)

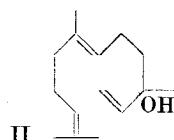
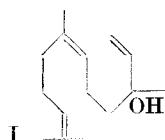
par Y.-R. NAVES.

(30 XI 46)

Dans la communication précédente, déposée depuis cinq mois, j'ai annoncé que les huiles essentielles de bois de diverses légumineuses-papilionacées de la série des sophorées, tels que ceux du *Myroxylon Pereirae* (Royle) Klotzsch., d'où l'on tire le baume du Pérou, des *Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus* Allem. d'où l'on obtient les baumes de Cabreuva ou Cabureicica, renferment une proportion majeure de *d*-nérolidol et constituent aujourd'hui les plus intéressantes parmi les matières premières de cet alcool.

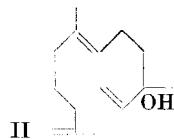
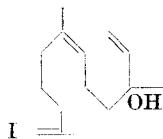
J'ai pu examiner dans l'intervalle un échantillon de l'essence de bois rouge (Pao Vehermilho ou Vermelho) du Brésil, que l'on rapporte au *Myrospermum erythroxylon* Allem.<sup>2</sup>); sa composition est analogue.

Le nérolidol peut exister sous les formes isomères I et II:



correspondant à la structure isopropylidénique dite  $\beta$ .

De la même manière que le linalol, le géraniol, le nérol, il peut encore se présenter sous les formes isomères à structure isopropénique dite  $\alpha$ :



On n'a rencontré toutefois aucun indice de la présence dans des préparations de nérolidol des diméthyl-2,10-méthène-6-dodécadiène-1 (ou 2),11-ols-(10).

<sup>1</sup>) XLIIIème communication: Helv. **30**, 275 (1947).

<sup>2</sup>) Cfr. Howard, Timbers of the World, p. 201, Londres 1920; égal. *Bentham*, in Martii, Flora Brasiliensis, Vol. XV, pars 1, p. 310, Munich 1858—1862, qui le donnait comme *Myroxylon peruiferum* Linn. fil. = *Myrospermum peruiferum* D.C.. Allemão l'aurait rencontré dans les forêts de la province de Rio de Janeiro.

Le nérololidol isolé de l'essence de Cabreuva et que j'ai purifié très attentivement atteint  $[\alpha]_D = +14,12^\circ$ , cette valeur est inférieure à celles mesurées par divers auteurs sur des préparations de nérololidol provenant d'essence de néroli ( $+14,54^\circ$ <sup>1</sup>);  $+15,74^\circ$ <sup>2</sup>); d'essence de petit-grain ( $+15,30^\circ$ ;  $+15,35^\circ$ <sup>3</sup>) et d'essence de baume du Pérou ( $+15,49^\circ$ <sup>4</sup>);  $+15,5^\circ$ <sup>5</sup>); les autres caractères physiques ( $d$ ;  $n_D$ ; dispersion de la réfraction) sont analogues sinon identiques à ceux du nérololidol isolé de l'essence de petit-grain ou fabriqué synthétiquement à partir de la géranylacétone<sup>6</sup>.

L'hydrogénéation de l'alcool isolé de l'essence de Cabreuva et de l'alcool isolé de l'essence de petit-grain, qui fait disparaître les isoméries, a livré des préparations d'hexahydro-nérololidol identiques, ayant  $[\alpha]_D = +0,47^\circ$  et  $+0,49^\circ$ . Il apparaît donc peu probable que la différence de 7 à 8 % dans les pouvoirs rotatoires du nérololidol soit due à une racémisation partielle, elle serait liée aux insaturations.

La dispersion du pouvoir rotatoire dans le visible est la même pour les préparations des deux origines: on sait toutefois que ce caractère ne différencie pas non plus le  $\beta$ -citronellol des mélanges de  $\beta$ -citronellol et d' $\alpha$ -citronellol<sup>7</sup>). L'identité des dispersions ne saurait donc exclure l'isomérie isopropylidénique-isopropénique terminale.

L'ozonolyse devrait, théoriquement, permettre de reconnaître cette isomérie, les isomères  $\alpha$  devant donner deux molécules de produits formiques et les isomères  $\beta$  une seule molécule. Mais l'on sait que l'ozonolyse du linalol ne livre, et dans des proportions variables, qu'une fractions de produits formiques escomptés<sup>8</sup>). Il est donc difficile d'évaluer avec quelque sécurité les isomères  $\alpha$  du nérololidol dans leurs mélanges avec les isomères  $\beta$ .

En vue de surmonter cette difficulté, j'ai hydrogéné les préparations de nérololidol en dihydro-nérololidol, faisant ainsi disparaître la liaison éthylidénique terminale, voisine de l'hydroxyle<sup>9</sup>). L'ozonolyse des préparations de dihydro-nérololidol a livré des produits formiques dans des proportions qui témoignent que le nérololidol de l'essence de Cabreuva renferme des isomères  $\alpha$  tandis que celui extrait de l'essence de petit-grain et le nérololidol synthétique en sont pratiquement exempts.

<sup>1)</sup> Schimmel, Ber. Apr. 1914, 75.

<sup>2)</sup> Hesse, Zeitschel, J. pr. [2] 66, 504 (1902).

<sup>3)</sup> Naves, Helv. 29, 1090 (1946).

<sup>4)</sup> Schimmel, loc. cit.

<sup>5)</sup> Ruzicka, Capato, Helv. 6, 501 (1923).

<sup>6)</sup> Le nérololidol synthétique commercial renferme fréquemment et en proportions variées du dihydro-nérololidol (triméthyl-2,6,10-dodécadiène-1(ou 2),6-ol(10)).

<sup>7)</sup> Naves, Perfumery Record 37, 121 (1946).

<sup>8)</sup> Doeuvre, Bl. [5] 3, 616 (1936); Cfr. Adams, Wolff, Cain, Clark, Am. Soc. 62, 2218 (1940); Naves, Bachmann, Helv. 28, 1229 (1945) et partie expérimentale.

<sup>9)</sup> Les conditions de cette opération correspondent aux moindres risques de déplacement de liaisons éthénoïdiques.

L'évaluation de l'acétone résultant de l'ozonolyse du nérolidol et du dihydro-nérolidol a donné des résultats déficitaires et qui sont trop irréguliers pour supporter une interprétation des structures.

L'étude de l'effet *Raman* chez le nérolidol et le dihydro-nérolidol s'est révélée fort instructive, quoique moins probante que celle de cet effet dans la série citronellique<sup>1)</sup>.

L'effet *Raman* du groupe éthylidène terminal du linalol est 1636—1638 cm<sup>-1</sup><sup>2)</sup>. Celui de la liaison éthénoïdique du nérolidol qui entraîne l'isomérisation cis-trans devrait être de 1670—1674 cm<sup>-1</sup>, *Grédy* ayant montré que les corps à liaison éthénoïdique tertiaire pouvant exister sous des formes isomères cis et trans ne présentent jamais qu'un seul effet, de fréquence 1671 pour les hydrocarbures<sup>3)</sup>; de fait, *Dupont*, *Dulou* et *Desreux* n'ont pas décelé de différence appréciable entre le géranol et le nérol<sup>4)</sup>. Enfin, la fréquence caractéristique du groupe isopropylidène avoisine 1674—1678, tandis que celle du groupe isopropényle est de l'ordre de 1645.

Les fréquences suivantes ont été observées (les intensités relatives figurent entre parenthèses):

<i>d</i> -nérolidol (ex ess. de Cabreuva) . . .	1642(8); 1656(1); 1670(20)
<i>d</i> -nérolidol (ex ess. de petit-grain) . . .	1644(6); 1656(2); 1670(20)
<i>d, l</i> -nérolidol synthétique . . . . .	1643(6); 1656(1); 1672(20)
Dihydro-nérolidol d'ess. de Cabreuva. .	1642(3); 1670(20)
Dihydro-nérolidol d'ess. de petit-grain .	1670(20)

L'effet de fréquence 1656 est inattendu, il pourrait être dû à «l'enroulement» de la chaîne en des systèmes pseudo-bicycliques, explicités dans les formules figurant en tête de la présence communication. Il disparaît avec l'insaturation en 11.

Cette étude confirme donc les indications que l'on pouvait apercevoir dans les résultats des ozonolyses: contrairement au nérolidol de l'essence de petit-grain et au nérolidol synthétique, le nérolidol de l'essence de Cabreuva renferme quelque proportion d'un ou des stéréoisomères à liaison isopropényle (α).

Les préparations de *d*-nérolidol des deux essences possèdent des viscosités du même ordre de grandeur tandis que le nérolidol synthétique est moins visqueux, ceci semble dû à l'existence du racémique dont nous trouvons d'autres preuves dans les altérations du pouvoir rotatoire du *d*-nérolidol lorsqu'on le dissout dans le *d, l*-nérolidol. Il est possible que l'effet de l'isomérisation α/β compense celui de répartitions différentes des stéréoisomères dans les préparations de *d*-nérolidol.

<sup>1)</sup> *Naves, Brus, Allard*, C. r. **200**, 1112 (1935); Cfr. *Doeuvre*, Bl. [5] **3**, 615 (1936); *Naves, Angla*, Ann. Chim. Anal. **23**, 230 (1941).

<sup>2)</sup> 1634 cm<sup>-1</sup> chez l'époxylinalol (*Naves, Bachmann, Helv.* **28**, 1229 (1945)); entre 1630 et 1650 cm<sup>-1</sup> d'après *Dupont, Dulou, Desreux* (Bl. [5] **4**, 2023 (1937)) et à 1638 cm<sup>-1</sup> (Voy. partie exp.) chez le linalol.

<sup>3)</sup> Bl. [5] **2**, 1038 (1935); voy. égal. *Chiurdoglu, Guillemonat*, Bl. [5] **5**, 1328 (1938).

<sup>4)</sup> Loc. cit.; voy. égal. *Hayashi*, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. **27**, 99 (1935).

<i>d,l</i> -nérolidol <sup>1)</sup> . . . . .	à 20°: 14,89 centipoises; 16,96 centistokes.
<i>d</i> -nérolidol (ess. de Cabreuva) <sup>1)</sup> <sup>2)</sup> . . .	16,15 centipoises; 18,4 centistokes;
<i>d</i> -nérolidol (ess. de petit-grain) . . .	16,22 centipoises; 18,5 centistokes.

La constante diélectrique du *d,l*-nérolidol  $\epsilon_{150\text{m}}^{23,2^\circ} = 3,10$  diffère peu de celle du *d*-nérolidol des deux autres sources, qui est 3,16. L'effet de stéréoisométrie peut être compensé par celui de l'«enroulement» invoqué plus haut.

De semblables enroulements permettraient, selon Müller<sup>3)</sup>, la formation de liaisons dites chélatiques et seraient en relation avec des anomalies du parachor. Or, si les valeurs des parachors des préparations de nérolidol sont plus basses que la valeur déduite des incrément de Sugden ou de Sippel<sup>4)</sup>, ceux des préparations de dihydro-nérolidol et d'hexahydro-nérolidol présentent des anomalies négatives du même ordre de grandeur tandis que le parachor expérimental concorde avec le parachor théorique pour le farnésane. L'anomalie est liée avant tout à l'oxygène alcoolique, non aux insaturations<sup>5)</sup>.

	Tensions superficielles à 20° en dynes/cm.	Parachors	
		Trouvés	Calculés (Sippel)
<i>d</i> -nérolidol (ess. Cabreuva) . . .	30,45	594,1	599,9
<i>d</i> -nérolidol (ess. petit-grain) . . .	30,51	594,7	599,9
<i>d,l</i> -nérolidol (synthétique) . . .	30,16	592,8	599,9
<i>d</i> -dihydro-nérolidol . . . . .	29,71	600,8	610,5
<i>d,l</i> -hexahydro-nérolidol . . . . .	27,15	621,7	632,5
farnésane . . . . .	25,40	618,3	619,2

Il est intéressant de comparer les valeurs du pouvoir rotatoire du nérolidol et de ses produits d'hydrogénéation à celles du linalol et de ses dérivés:

$[\alpha]_D^{20}$	1. Nérolidol (ess. Cabreuva)	+ 14,12°	Linalol <sup>6)</sup>	- 21,46°
	Nérolidol (ess. petit-grain)	+ 15,50°		
	2. Dihydro-nérolidol	+ 1,44°	Dihydro-linalol	- 2,33°
	3. Hexahydro-nérolidol	+ 0,48°	Tétrahydro-lin. <sup>7)</sup>	- 0,78°
	Rapports $\frac{1}{2}$	9,78—10,76		9,21
	$\frac{1}{3}$	29,3 — 32,3		27,5

<sup>1)</sup> Ces deux déterminations ont été effectuées au Laboratoire d'essais des matériaux de l'Ecole polytechnique fédérale, la suivante par comparaison des deux préparations de nérolidol au viscosimètre de Höppler.

<sup>2)</sup> Müller a trouvé pour le *d*-nérolidol ( $d_{20} = 0,8762$ ;  $[\alpha]_D = + 13,10^\circ$ ): 18,71 centipoises (Fette u. Seifen, **49**, 574 (1942)).

<sup>3)</sup> B. **74**, 1748 (1941); Fette u. Seifen **49**, 572, 577 (1941).

<sup>4)</sup> Z. angew. Ch. **42**, 851 (1929).

<sup>5)</sup> Voy. les cas des ionols et des tétrahydro-ionols: Naves, Bachmann, Helv. **26**, 2158 (1943). <sup>6)</sup> Voy. part. exper. <sup>7)</sup> Helv. **29**, 1453 (1946).

Les comparaisons des constantes du pouvoir rotatoire:  $K_0$  (*Drude*); P.R.D. (*Rupe*) du nérolidol et du linalol témoignent bien des parentés de structure de ces alcools.

La teneur de l'essence de Cabreuva en nérolidol est de 75 à 80 %. Cet alcool est accompagné de 4 à 4,5 % d'autres alcools sesquiterpéniques.

La fraction alcoolique renfermant le farnésol ayant été soumise à la phtalisation, il est demeuré dans la fraction non estérifiée un mélange d'alcools tertiaires  $C_{15}H_{26}O$ , monocycliques ou bicycliques, inséparables par distillation.

Traité en solution éthérrée par l'acide chlorhydrique, ce mélange a donné 32,5 % de trichlorhydrate de bisabolène. Déshydrogéné au contact de sélénium, il a fourni du cadalène, du  $\gamma$ -bisabolène et des traces d'un azulène.

Hydrogénée en solution dans l'acétate d'éthyle, au contact du catalyseur  $Pt(O_2)$  *Adams*, la fraction renfermant du farnésol a donné du farnésane (en proportion correspondant au farnésol évalué par phtalisation<sup>1</sup>), un alcool  $C_{15}H_{28}O$  saturé et bicyclique et des fractions riches en un alcool  $C_{15}H_{30}O$ , vraisemblablement un tétrahydro-bisabolol.

### Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*, M. *G. Reymond* m'a assisté dans les mesures physiques, M. *A. Bopp* dans l'étude des effets *Raman*. Les dispersions du pouvoir rotatoire du nérolidol d'essence de Cabreuva ont été mesurées par M. *W. Thommen* sous la direction de M. le Prof. *H. Rupe* à qui j'adresse mes remerciements.

Les points de fusion sont corrigés.

*Huile essentielle attribuée au Myrospermum erythroxylon Allem.* — Le produit, jaune clair, possédant une odeur rosée faible mais tenace, avait pour caractères:

$d_4^{20} = 0,9046$ ;  $n_C^{20} = 1,48609$ ;  $n_D^{20} = 1,48945$ ;  $n_F^{20} = 1,49761$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 115,2$ ;  $\alpha_D = +4,34^\circ$ ; alcools, en  $C_{15}H_{26}O$  % = 64,5 (par formylation à froid).

4 gr. ont été fractionnés dans un appareil de *Widmer*, donnant 2,4 gr. de fraction riche en *d*-nérolidol:

p. d'eb. = 115—116°/1,8 mm.;  $d_4^{20} = 0,8806$ ;  $n_C^{20} = 1,47753$ ;  $n_D^{20} = 1,48082$ ;  $n_F^{20} = 1,48879$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 112,6$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +12,94^\circ$ ;

exempte d'alcools primaires (essai par phtalisation pyridinée) et donnant du farnésal par oxydation chromique; semicarbazone: p. de f. = 133—133,5° (essai de mélange).

*Nérolidol de l'essence de Cabreuva.* Le produit, purifié par distillations systématiques, a pour caractères:

p. d'eb. = 113—114°/1,5 mm.;  $d_4^{20} = 0,8782$ ;  $n_C^{20} = 1,47690$ ;  $n_D^{20} = 1,48018$ ;  $n_F^{20} = 1,48814$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 112,4$ ;  $\delta = 128,0$ ;  $RM_D = 71,90$  (Calculée = 71,59).

La dispersion rotatoire a été étudiée avec un monochromateur à deux prismes de *Schmidt* et *Haensch*:

$[\alpha]_D^{20}$	$C(H_2)$	6563 $U\AA = +11,07^\circ$	$Hg$	5460 $U\AA = +16,80^\circ$
	Ca	6162 $U\AA = +12,72^\circ$	Cu	5105 $U\AA = +20,10^\circ$
	$D_1, D_2$	5983 $U\AA = +14,12^\circ$	$F(H_2)$	4861 $U\AA = +22,82^\circ$
	Hg	5780 $U\AA = +14,79^\circ$	Hg	4341 $U\AA = +30,71^\circ$

<sup>1)</sup> *Helv.* **29**, 1454 (1946).

d'où l'on déduit:  $\alpha_{4341}/\alpha_{5460} = 1,82_7$ ;  $\alpha_{4341}/\alpha_{5780} = 2,07_6$ .

$K_0$ (Drude)	= 4,20	(linalol <sup>2</sup> ) = 6,545
$\lambda_0^2$ (Akermann <sup>1</sup> )	= 0,05045	(linalol <sup>2</sup> ) = 0,0484
$\lambda_\alpha$	= 6115	(linalol <sup>2</sup> ) = 6730
PRD ( $\lambda_0$ , $\lambda_\alpha$ ) (Rupe)	= 137,4	(linalol <sup>2</sup> ) = 148,1

Les caractères  $\alpha_{4361}/\alpha_{5460}$ ;  $\alpha_{4341}/\alpha_{5780}$  et PRD du *d*-nérololidol de l'essence de petit-grain sont identiques, aux erreurs de mesure près ( $1,81_8$ ;  $2,07_6$ ;  $140,6$ ).

*d,l*-nérololidol a partir de la géranylacétone. Ses caractères sont les suivants:

p. d'eb. =  $114-114,5^\circ/1,6$  mm.;  $d_4^{20} = 0,8784$ ;  $n_C^{20} = 1,47682$ ;  $n_D^{20} = 1,48012$ ;  $n_F^{20} = 1,48804$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 112,2$ ;  $\delta = 127,7$ ;  $RM_D = 71,88$ .

*Hexahydro-nérololidol*. 24 gr. de nérololidol d'essence de Cabreuva dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, ont absorbé à 60%, en présence de Pt(O<sub>2</sub>) Adams, en 195 min., 8530 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ( $20^\circ$ ; 733 mm.), dont 50% en 40 min.; 75% en 65 min. et 90% en 105 min.

p. d'eb. =  $117-117,5^\circ/2$  mm.;  $d_4^{20} = 0,8381^3$ ;  $n_C^{20} = 1,44454$ ;  $n_D^{20} = 1,44682$ ;  $n_F^{20} = 1,45240$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 78,6$ ;  $\delta = 93,8$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +0,49^\circ$ ;  $RM_D = 72,75$  (Calculée = 72,99).

$C_{15}H_{32}O$  (228,376) Calculé C 78,86 H 14,13%  
Trouvé ,, 79,00 ,, 14,14%

Lorsqu'on prolonge l'action de l'hydrogène, l'hexahydro-nérololidol est lentement converti en farnésane. L'absorption est régulière (5 cm<sup>3</sup> par min.). L'hydrocarbure a été rectifié sur du sodium :

p. d'eb. =  $83-83,5^\circ/2,9$  mm.;  $d_4^{20} = 0,7707$ ;  $n_C^{20} = 1,42989$ ;  $n_D^{20} = 1,43203$ ;  $n_F^{20} = 1,43722$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 73,3$ ;  $\delta = 95,2$ ;  $RM_D = 71,47$  (Calculée = 71,47);  $[\alpha]_D^{20} = -0,63^\circ$ .

$C_{15}H_{32}$  (212,406) Calculé C 84,80 H 15,20%  
Trouvé ,, 84,82 ,, 15,07%

Les caractères de l'hexahydro-nérololidol préparé à partir du nérololidol extrait de l'essence de petit-grain sont identiques :

p. d'eb. =  $116-116,5^\circ/1,9$  mm.;  $d_4^{20} = 0,8383$ ;  $n_C^{20} = 1,44461$ ;  $n_D^{20} = 1,44690$ ;  $n_F^{20} = 1,45249$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 78,4$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +0,47^\circ$ .

*Dihydro-nérololidol*<sup>4</sup>. 22 gr. de nérololidol d'essence de Cabreuva et 50 cm<sup>3</sup> d'alcool, agités à la température du laboratoire avec 5 gr. de nickel Raney, ont absorbé en 60 min. 2627 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ( $20^\circ$ ; 728 mm.) dont 50% en 22 min.; 75% en 35 min. et 90% en 45 min.

p. d'eb. =  $116-117^\circ/1,5$  mm.;  $d_4^{20} = 0,8714$ ;  $n_C^{20} = 1,47107$ ;  $n_D^{20} = 1,47408$ ;  $n_F^{20} = 1,48145$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 103,8$ ;  $\delta = 119,1$ ;  $RM_D = 72,32$  (Calculée = 72,06);  $[\alpha]_D^{20} = +1,44^\circ$ .

$C_{15}H_{28}O$  (224,374) Calculé C 80,28 H 12,59%  
Trouvé ,, 80,40 ,, 12,39%

Le *d*-nérololidol d'essence de petit-grain s'est comporté identiquement et le produit obtenu avait pour  $[\alpha]_D^{20} = +1,46^\circ$ .

*Dihydro-linalol*. (*Diméthyl-2,6-octyne-2-ol-(6)*). (Pour comparaison.) 19,5 gr. de linalol, 5 gr. de nickel Raney et 50 cm<sup>3</sup> d'alcool ont absorbé en 85 min., à la température du laboratoire, 3225 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> ( $20^\circ$ ; 727 mm.) dont 50% en 35 min.; 75% en 52 min. et 90% en 67 min.

<sup>1)</sup> A. 420, 8 (1920). <sup>2)</sup> Helv. 29, 561 (1946).

<sup>3)</sup> La valeur  $d_4^{20}$  rapportée dans Helv. 29, 1454 (1946): 0,8319, est inexacte. Il faut lire 0,8391, d'où  $\delta = 93,3$  et  $RM_D = 72,77$ .

<sup>4)</sup> Cfr. Farmer, Sutton, Soc. 1942, 119.

p. d'éb. = 65°/3 mm.;  $d_4^{20} = 0,8551$ ;  $n_C^{20} = 1,45043$ ;  $n_D^{20} = 1,45313$ ;  $n_F^{20} = 1,45966$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 92,3$ ;  $\delta = 108,0$ ;  $RM_D = 49,37$  (Calculée = 49,44);  $[\alpha]_D^{20} = -2,33^\circ$  (linalol:  $-21,46^\circ$ ).

*Dihydro-linalol.* (*Diméthyl-2,6-octène-7-ol-(6)*). (Pour comparaison.) 20 gr. de diméthyl-2,6-octyne-7-ol-(6), obtenu par la réaction de l'acétylène sur le dérivé sodé de l'isohexyl-méthyl-cétone, 5 gr. de nickel *Raney* et 50 cm<sup>3</sup> d'alcool ont absorbé en 88 min., à la température du laboratoire, 3220 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (20°; 731 mm.), dont 50% en 37 min.; 75% en 60 min. et 90% en 77 min.

p. d'éb. = 63°/2,4 mm.;  $d_4^{20} = 0,8394$ ;  $n_C^{20} = 1,43655$ ;  $n_D^{20} = 1,43980$ ;  $n_F^{20} = 1,44459$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 80,4$ ;  $\delta = 95,8$ ;  $RM_D = 48,93$  (Calculée = 49,44).

*Ozonolyses.* — Les ozonolyses ont été effectuées selon la technique de *Doeuvre*<sup>1)</sup>, en utilisant un courant d'oxygène ozoné à 6,75%, en excès de 50% sur la quantité théoriquement nécessaire pour le nérolidol. L'excès a été reporté sur le dihydro-nérolidol et sur l'hexahydro-nérolidol; il correspondait à 4 minutes de barbotage. Les essais pour l'isolation de l'acétone ont été conduits selon *Kuhn, Roth*<sup>2)</sup>.

Produit dégradé:	Forme (CH <sub>2</sub> = C <)
1. <i>d</i> -nérolidol (ess. de Cabreuva) . . .	49—62%
2. <i>d</i> -nérolidol (ess. de petit-grain) . . .	48—53%
3. <i>d, l</i> -nérolidol (synth.) . . . . .	42—46%
4. Dihydro-nérolidol (de 1, 2, 3) . . .	resp. 12—14; 4—8; 4—8%
5. Hexahydro-nérolidol . . . . .	4—8%
6. Diméthyl-2,6-octène-2-ol-(6) . . .	2—4%
7. Diméthyl-2,6-octène-7-ol-(6) . . .	54—58%

*Effet Raman.* — Les spectres ont été étudiés avec un spectrographe de *Steinheil* à trois prismes, ouvert à F/4, dans les conditions exposées précédemment<sup>3)</sup>. Ceux des préparations de *d*-nérolidol d'ess. de Cabreuva et d'ess. de petit-grain sont identiques, aux erreurs de mesures près. Il en est de même de ceux des deux préparations correspondantes de dihydro-nérolidol, à la fréquence figurée en gros caractères près. Les valeurs ci-dessous représentent des moyennes des mesures.

1. *d*-Nérolidol. — 362 (3); 387 (2); 455 (2); 535 (2); 577 (3); 636 (1); 696 (1); 816—840 (bd., 6); 865 (2); 912—935 (bd., 2); 1005—1032 (bd., 4); 1078 (2); 1108 (1); 1155 (5); 1240 (2); 1323—1330 (bd., 5); 1390 (8); 1440—1452 (bd., 9); 1643 (7); 1656 (1,5); 1670 (20); 2917 (24); 2978 (25).

2. *d, l*-Nérolidol. — 362 (1); 440 (2); 465—480 (bd., 2); 535 (2); 580 (3); 636 (1); 815—843 (bd., 4); 867 (1); 908—955 (bd., 2); 1006—1032 (bd., 4); 1078—1108 (bd., 2); 1155 (3); 1242 (2); 1330 (3); 1392 (7); 1440—1456 (bd., 10); 1643 (6); 1656 (1); 1672 (20); 2915—2925 (bd., 25); 2978 (18).

3. Dihydro-nérolidol. — 406 (3); 440 (2); 465—477 (bd., 3); 540 (2); 635 (1); 753 (2); 800—813—843 (bd., 5); 866 (1); 902—923 (bd., 2); 935 (3); 1007—1018 (bd., 4); 1062—1080 (bd., 3); 1110 (2); 1153 (4); 1252 (2); 1322 (4); 1330 (7); 1392 (8); 1445—1456 (bd., 13); 1642 (3); 1670 (20); 2900—2925 (bd., 35).

<sup>1)</sup> Bl. [4] 45, 140 (1929); [5] 3, 613 (1936); voy. également *Naves, Perrottet, Helv.* **24**, 23 (1941) et, au sujet de la formation d'aldéhyde formique à partir de CH<sub>3</sub>, *Blair, Wheeler, J. Soc. chem. Ind.* **41**, 303 (1922); **43**, 289 (1924); *Briner, Meier, Helv.* **12**, 529 (1929); *Clemo, McDonald, Soc.* **1935**, 1294; *Stoll, Rouvé, Helv.* **27**, 950 (1944).

<sup>2)</sup> B. **65**, 1291 (1932).

<sup>3)</sup> *Naves et Perrottet, Helv.* **23**, 940 (1940). Les intensités sont rapportées à celle de l'effet éthénoidique le plus marqué ou, pour les produits saturés, à celle des effets de CH<sub>2</sub> de fréquence voisine de 1450 cm<sup>-1</sup>.

4. *d-Hexahydro-nérolidol*. — 390 (2); 465 (1); 570 (2); 754 (2); 816–846 (3); 866 (1); 910–955 (bd., 2); 1050 (2); 1128 (1); 1157–1167 (bd., 6); 1287–1306 (bd., 8); 1390 (1); 1445–1456 (bd., 20); 2880–2906 (bd., 35); 2960 (30).

5. *d,l-hexahydro-nérolidol*. — 390 (2); 457 (2); 568 (2); 756 (2); 815–846 (bd., 2); 866 (1); 913–955 (bd., 2); 1050 (2); 1142–1178 (bd., 2); 1295–1306 (bd., 8); 1377 (2); 1445–1456 (bd., 20); 2880–2906 (bd., 35); 2955 (25).

6. *Farnésane*. — 390 (1); 456 (4); 577 (1); 785–800–846 (bd., 3); 857 (1); 895–907–953 (bd., 4); 1077 (4); 1140 (6); 1173 (6); 1290–1308 (bd., 2); 1353 (2); 1440–1456–1470 (bd., 20); 2897 (35); 2940 (25).

7. *Linalol* (Pour comparaison). — 292 (1); 463–477 (bd., 3); 550–575 (bd., 4); 612 (4); 700 (3); 738 (4); 773 (6); 813 (6); 848 (4); 889 (1); 920–938 (bd., 5); 990 (3); 1023–1032 (bd., 4); 1080–1096 (max.)–1126 (bd., 3); 1168 (2); 1209 (3); 1237 (1); 1292 (8); 1328–1335 (bd., 2); 1377 (7); 1406 (3); 1451 (14); 1638 (14); 1665 (20); 2865 (16); 2910 (16); 2962 (10)<sup>1</sup>.

*Alcools satellites du nérolidol*. — Les fractions distillant après le nérolidol avaient pour caractères:

p. d'eb. = 130–134°/3 mm.;  $d_4^{20} = 0,9350$  à 0,9417;  $n_D^{20} = 1,4969$  à 1,4977;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 106$ –110;  $\alpha_D = -18,40^\circ$  à –26,80°

35 gr. ont été traités durant 36 heures, à la température du laboratoire, par 30 gr. d'anhydride phtalique additionnés de 20 gr. de pyridine. Il a été isolé 12,5 gr. d'alcools phtalisables et 19,3 gr. d'alcools tertiaires (d'indice de phtalisation nul).

*Farnésol*. — La fraction phtalisable était composée en majeure partie de farnésol:

p. d'eb. = 135–136°/4 mm.;  $d_4^{20} = 0,9000$  à 0,8960;  $n_D^{20} = 1,4931$  à 1,4910;  $\alpha_D = -1,04^\circ$  à –0,35°.

$C_{15}H_{26}O$  (222,358) Calculé C 81,00 H 11,80%  
Trouvé „ 80,93 „ 11,98%

et cet alcool a été identifié par la préparation de l'allophanate p. de f. = 78–79° (essai de mélange).

*Alcools tertiaires hydrogénés*. — 10 gr. des fractions non traitées par phtalisation, hydrogénés sur  $Pt(O_2)$  *Adams*, à 60°, en présence de 50 cm<sup>3</sup> d'acétate d'éthyle, ont absorbé en 140 min. 2595 cm<sup>3</sup>  $H_2$  (20°; 732 mm.), dont 50% en 15 min.; 75% en 26 min. et 90% en 45 min. Par distillations, il a été isolé:

2,8 gr. de fractions riches en farnésane, distillant entre 94 et 98°/2 mm.;

6,2 gr. de fractions alcooliques, distillant entre 118 et 125°/2 mm.;  $n_D^{20} = 1,4732$  à 1,4748; en partie solidifiées à froid.

L'ensemble de ces fractions alcooliques a été chromatographié en solution cyclohexanique, sur de l'alumine standardisée suivant *Brockmann*. Le chromatogramme a été développé par le même solvant.

Il a été obtenu 2,1 gr. de fractions liquides<sup>2</sup>:

p. d'eb. = 116–120°/2 mm.;  $d_4^{20} = 0,8704$  à 0,8765;  $n_D^{20} = 1,4642$  à 1,4668;  $\alpha_D = -1,12^\circ$ ;  $RM_D = 71,7$  à 71,6 (Calculée = 70,79).

$C_{15}H_{30}O$  (226,390) Calculé C 79,56 H 13,37%  
Trouvé „ 79,40 „ 13,28%

<sup>1</sup>) Déterminé en collaboration avec *P. Bachmann*. Prélevé sur une communication du 19 juin 1944 dont la publication est différée.

<sup>2</sup>) Note à la correction (6 I 1947): L'Etude, reprise sur plus de matière, a donné du tétrahydro-bisabolol pur:

p. d'eb. = 115–116°/2,2 mm.;  $d_4^{20} = 0,8694$ ;  $n_C^{20} = 1,45504$ ;  $n_D^{20} = 1,45734$ ;  $n_F^{20} = 1,46293$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 78,9$ ;  $\delta = 90,7$ ;  $RM_D = 70,92$  (Calculée = 70,79);  $[\alpha]_D^{20} = +2,42^\circ$ ;

$C_{15}H_{30}O$  (226,390) Calculé C 79,56 H 13,37%  
Trouvé „ 79,64 „ 13,30%.

Les fractions solides, les plus énergiquement retenues par l'alumine, ont été recristallisées dans la pyridine aqueuse. Le produit (1,7 gr.) est cireux, graisseux, et fond vers 123—125°.

p. d'eb. = 120—121°/2,1 mm.;  $d_4^{20}$  (surfusion) = 0,9059;  $n_C^{20}$  = 1,46506;  $n_D^{20}$  = 1,46752;  $n_F^{20}$  = 1,47349;  $(n_F - n_C) \times 10^4$  = 84,3;  $\delta$  = 93,1;  $RM_D$  = 68,55 (Calculée = 68,59).

$C_{15}H_{28}O$  (224,374) Calculé C 80,28 H 12,59%  
Trouvé , , 80,21 , , 12,51%

*Alcools tertiaires purifiés par phthalisation.*

p. d'eb. = 126—128°/1,5 mm.;  $d_4^{20}$  = 0,9465 à 0,9470;  $n_C^{20}$  = 1,49638 à 1,49661;  $n_D^{20}$  = 1,49940 à 1,49966;  $n_F^{20}$  = 1,50670 à 1,50699;  $(n_F - n_C) \times 10^4$  = 103,6 à 103,8;  $[\alpha]_D^{20}$  = —34,80° à —35,65°.

La dispersion de réfraction et la réfraction moléculaire indiquent un mélange d'alcools monocycliques et bicycliques.

$C_{15}H_{26}O$  (222,358) Calculé C 81,00 H 11,80%  
Trouvé , , 81,17 , , 11,68%

*Chlorhydratation des alcools tertiaires.* — 7 gr. du mélange des alcools tertiaires dissous dans 50 cm<sup>3</sup> d'éther ont été saturés de gaz chlorhydrique. Après 48 heures de contact à 0°, l'éther a été évaporé à 20—25° et le produit recristallisé dans l'alcool méthylique a livré 3,5 gr. de trichlorhydrate de bisabolène, p. de f. = 79,5—80° (essai de mélange);  $[\alpha]_D^{20}$  = 0° (CHCl<sub>3</sub>; c = 10).

$C_{16}H_{27}Cl_3$  (313,137) Calculé Cl 33,92 Trouvé Cl 34,66—34,51%

*Déshydrogénéation.* — 8 gr. du mélange des alcools tertiaires et 12 gr. de sélénium ont été chauffés en atmosphère d'anhydride carbonique, au reflux, durant 20 heures, la température s'élargissant de 240 à 280°. Il a été obtenu:

1° 4,3 gr. de bisabolène brut:

p. d'eb. = 91—93°/1,9 mm.;  $d_4^{20}$  = 0,8740 à 0,8713;  $n_D^{20}$  = 1,4982 à 1,4960.

2 gr. traités par l'acide chlorhydrique à 0°, dans l'éther, ont donné 1,7 gr. de trichlorhydrate de bisabolène, p. de f. = 79,5—80° (essai de mélange).

2° 1,6 gr. colorés en bleu, de cadalène brut, p. de f. = 110—112°/2 mm.;  $n_D^{20}$  = 1,5641, dont 0,5 gr. ont donné 0,7 gr. de stypnate de cadalène, p. de f. = 142—143° (essai de mélange)<sup>1)</sup>.

RÉSUMÉ.

L'essence du bois rouge (vraisemblablement *Myrospermum erythroxylon* Fr. Allem.) possède une composition analogue à celle des huiles essentielles de bois d'autres sophorées, elle est constituée en majeure partie de *d*-nérolidol.

Le nérolidol de l'essence de Cabreuva est un mélange de triméthyl-2,6,10-dodécatriène-1,6,11-ol-(10) et de triméthyl-2,6,10-dodécatriène-2,6,11-ol-(10), sans préjudice de stéréoisométrie sur le chaînon 6,7. Il est accompagné de farnésol et d'un mélange lévogyre d'alcools  $C_{15}H_{26}O$  dont un bisabolol, un alcool bicyclique du groupe du cadalène et des traces d'un alcool azulénogène.

*Laboratoires Scientifiques de L. Givaudan & Cie., S. A.,  
Vernier-Genève.*

*Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'Electro-chimie de l'Université, Genève.*

<sup>1)</sup> Naves, *Helv.* **29**, 1092 (1946).