

platten Nadeln des (+) β -7-Methyl-bisdehydro-doisynolsäure-methylesters (VII) bei 99°. Im Gemisch mit authentischem Material¹⁾ ergab sich keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

$C_{19}H_{22}O_3$ Ber. C 76,48 H 7,43%

Gef. .. 76,49 .. 7,25%

$[\alpha]_D^{22} = +24^\circ \pm 2^\circ$

(+) β -7-Methyl-bisdehydro-doisynolsäure (V) aus seinem Methylester VII.

300 mg des (+) β -7-Methyl-bisdehydro-doisynolsäure-methylesters (VII) wurden in einem Gemisch von 1 g Kaliumhydroxyd, 1 cm³ Alkohol und 1 cm³ Wasser kurz im Bad von 140° erhitzt. Man verdünnte die Reaktionsmischung mit Wasser und fallte mit verdünnter Salzsäure die (+) β -7-Methyl-bisdehydro-doisynolsäure (V) aus. Sie schmolz aus verdünntem Methanol umkristallisiert bei 256—258° und zeigte im Gemisch mit authentischer Säure¹⁾ keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$C_{18}H_{20}O_3$ Ber. C 76,03 H 7,09%

Gef. .. 75,77 .. 7,15%

$[\alpha]_D^{23} = +26^\circ \pm 2^\circ$

Die Analysen und die Bestimmung der Drehungen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Hrn. Dr. Gysel durchgeführt.

Forschungslaboratorien der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

66. Etudes sur les matières végétales volatiles LXI²⁾.

Présence de nérolidol dans les huiles essentielles de papilionacées

3^{ème} communication³⁾,

par Yves-René Naves.

(31 I 48)

J'ai étudié récemment⁴⁾ les huiles essentielles du bois de diverses légumineuses-papilionacées de la série des Sophorées, notamment l'essence de cabreuva (provenant des *Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus* Allem. dont le baume fut longtemps décrit sous le nom de baume du Pérou brun ou rouge en coques⁵⁾) et l'essence du bois rouge (*Myrospermum erythroxylon* Allem.). J'ai montré que ces huiles essentielles sont constituées en grande partie par du *d*-nérolidol qu'accompagne une petite proportion de farnésol⁶⁾.

¹⁾ *J. Heer* und *K. Miescher*, loc. cit.

²⁾ LX, voyez *Helv.* **31**, 378 (1948).

³⁾ 2^{ème} communication: *Helv.* **30**, 278 (1947).

⁴⁾ *Helv.* **30**, 275, 278 (1947); *Perfumery Record* **38**, 191 (1947).

⁵⁾ *Schaer*, *Arch. Pharm.* **247**, 176 (1909); *Tschirch, Werdmüller*, ibid. **248**, 431 (1910).

⁶⁾ L'exploitation des matières premières comme sources de nérolidol, de farnésol et de dérivés de ces alcools a fait l'objet de mesures de protection légale au profit de *L. Givaudan & Cie, S. A.*

Etant donné que le nérololidol (péruviol) a été découvert dans le baume du Pérou véritable, qui est considéré comme une sécrétion pathologique¹⁾ d'une autre sophorée, *Myroxylon Balsamum* (L.) Harms var. *Pereirae* (Royle) Baillon ou *M. Pereirae* Klotzsch²⁾, particulièrement répandue au voisinage de la Côte du Pacifique (Costa del balsamo) du San Salvador, du Nicaragua et du Guatemala³⁾ et en dépit d'observations de *Flückiger*, de *Vögl*, de *Moeller*⁴⁾ suivant lesquelles ni le bois, ni l'écorce ne sont aromatiques, j'ai entrepris la production d'huile essentielle à partir de cette espèce.

Dorat, *Attfield*⁵⁾ ont montré que l'arbre produit une exsudation naturelle, résineuse, verdâtre, n'ayant ni l'odeur ni le goût du baume du Pérou. Le second de ces auteurs en a extrait une essence limpide, incolore, odorante. Cette gomme-résine provenant de l'écoulement primaire est probablement assez abondante dans les «balsamo de taguazonte» et «balsamo de contrapique», qui sont des écoulements d'incisions incorporés dans le baume du Pérou commercial.

Les procédés primitifs de l'isolement et de la purification du baume, encore aujourd'hui en usage⁶⁾, comportent une ébullition en présence d'eau et l'évaporation de l'eau en chaudron découvert. Ces procédés (notamment celui qu'on appelle procédé au «panal» [chiffon] ou «trapo») provoquent indubitablement la distillation — et par conséquent la perte — de la plus grande partie des constituants volatils, parmi lesquels se trouvent ceux dont il va être question, qui constituent l'huile essentielle du bois et dont le plus important est le nérololidol. La proportion de cet alcool qui a été décelée dans le baume du Pérou après saponification pourrait provenir d'esters. *Thoms* a supposé la présence d'un dihydrobenzoate de péruviol (nérololidol)⁷⁾.

*Peckolt*⁸⁾ a préparé, à partir des feuilles, de l'écorce et du bois du *Myroxylon Peruferum* L. qui peut aussi bien être l'arbre donnant le baume du Pérou qu'une espèce voisine, de petites proportions d'huiles essentielles qui ont été à peine examinées.

Ayant pu disposer d'un échantillon de bois de *M. Pereirae*, échantillon d'âge et de provenance imprécis, prélevé dans un dro-

¹⁾ *Thoms*, B. pharm. Ges. **8**, 264 (1898); *Preuss*, ibid. **10**, 306 (1907); *Tschirch*, Harze u. Harzebehälter, p. 163, Leipzig (1900); *Kronstein*, Apoth.-Ztg. **25**, 1023 (1910).

²⁾ *Klotzsch*, Bonplandia **1857**, 274; *Harms*, Notizblatt des Bot. Garten Berlin, p. 85 (1908).

³⁾ Production: *Dorat*, Am. J. Pharm. **32**, 302 (1860); *Hanbury*, Pharm. J. **5**, 241 (1863—1864); *Wiesner*, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches, I, 385, Leipzig (1914); *Poucher*, American Perfumer **19**, 427 (1924); *Guenther*, Drug & Cosmetic Industry **47**, 26 (1940).

⁴⁾ *Flückiger*, Pharmakognosie, 3e éd., p. 137 (1891); *Vögl*, Kommentar, **1892**, 461.

⁵⁾ *Dorat*, voyez *Hanbury*, Pharm. J. **5**, 242, 248 (1863—1864); *Attfield*, ibid. 248.

⁶⁾ Voyez notamment *Guenther*, Drug and Cosmetic Industry **47**, 28 (1940).

⁷⁾ *Thoms*, Arch. Pharm. **237**, 271 (1899).

⁸⁾ Z. Allg. Oesterr. Apoth. Ver. **17**, 49 (1879); Jahr. f. Pharm. **1879**, 59.

guier ancien, j'en ai préparé l'huile essentielle, avec un rendement de 0,258%; elle était constituée principalement de *d*-nérolidol¹). Je pouvais dès lors soupçonner que cet alcool n'est pas ou n'est qu'en partie le fruit de processus pathologiques. En conséquence, je me suis procuré une bille du tronc d'un arbre sain, muni de l'écorce intacte, et une bille d'un arbre traité; celle-ci portait la cicatrice profonde de la blessure d'où s'écoula le baume, et son écorce était imprégnée de baume solidifié, au voisinage de cette cicatrice. Ces bois provenaient d'abatages récents et ont été expédiés du San Salvador. Des bois des deux billes se dégageait l'odeur tenace du nérolidol. Leur étude microscopique a été effectuée et sera relatée ailleurs.

Bois et écorces ont été traités séparément. Le bois de l'arbre sain a donné 68% de la proportion d'essence obtenue du bois de l'arbre blessé. Les essences étaient constituées approximativement ainsi:

	Arbre sain	Arbre blessé
Cadinènes	28—30%	6—8 %
<i>d</i> -Nérolidol libre	50—52%	68—70%
<i>l</i> -Cadinol libre	12—14%	7—9 %
Alcools estérifiés	env. 2	env. 6

L'isolement du nérolidol par simple distillation fractionnée s'est révélé devoir être très laborieux, une fraction des sesquiterpènes accompagnant tenacement cet alcool. Cette circonstance pourrait expliquer les caractères de préparations impures de nérolidol (nérolidol (pérviol) de *Thoms*²); nérolidol du baume du Pérou de *Schimmel*³) si l'on tient pour vraisemblable que les constituants de l'huile essentielle sont entraînés dans le baume par l'écoulement primaire. On a voulu faire dépendre les différences entre les caractères de préparations de nérolidol d'origines diverses de la stéréoisomérie dépendant de la liaison éthénique médiane ou de l'existence d'isomères isopropényliques et isopropylidéniques; ceci ne serait licite, en l'absence de preuves structurales directes non influencées par les impuretés⁴), que si l'hydrogénéation des préparations conduisait à l'hexahydronérolidol pur. Disons de suite que les préparations de nérolidol que j'ai obtenues à partir du bois du *Myroxylon Pereirae* m'ont donné de l'hexahydronérolidol·pur⁵).

¹⁾ Helv. **30**, 276 (1947).

²⁾ Arch. Pharm. **237**, 274 (1899).

³⁾ *B. Schimmel*, Avril 1914, 75.

⁴⁾ Voyez Naves, Helv. **30**, 279 (1947).

⁵⁾ Ibid. 279, 283.

Voici les caractères de ces préparations et ceux de produits décrits dans la littérature chimique; d et n_D^{20} sont ramenés à 20° par le calcul ($\Delta d/\Delta t = 0,00078$; $\Delta n/\Delta t = 0,00042$):

	d_{20}	n_D^{20}	α_D
Nérolidol ex baume du Pérou, <i>Thoms</i> ¹⁾ . . .	0,884	—	env. +13°
— ex baume du Pérou, <i>Schimmel</i> ²⁾ . . .	0,8779	—	+13,66°
— ex baume du Pérou, <i>Schimmel</i> ²⁾ . . .	0,8947	1,48982	+12,37°
— ex baume du Pérou, <i>Ruzicka</i> ³⁾ . . .	0,8796	1,47944	+13,60°
— de l'ess. du bois, ce travail . . .	0,8783	1,48012	+12,44°
— ex ess. de cabreuva ⁴⁾	0,8782	1,48018	+12,40°
— ex oranger, <i>Hesse, Zeitschel</i> ⁵⁾ . . .	0,876	—	+13,53°
— ex oranger, <i>Schimmel</i> ²⁾	0,8761	1,48023	+12,80°
— ex oranger, <i>Naves</i> ⁶⁾	0,8786	1,47996	+13,62°
— de l'ess. de <i>Dalbergia parviflora</i> ⁷⁾ . . .	0,884	1,4799	- 5,75°
— de l'ess. d' <i>Amomum xanthoides</i> ⁸⁾ . . .	0,8774	1,48077	+12,20°
— de l'ess. de <i>Melaleuca viridiiflora</i> ⁹⁾ . . .	0,8773	1,4795	+12,30°
— synthétique ¹⁰⁾	0,8756	1,4784	—
— synthétique ¹¹⁾	0,8784	1,48012	—

La fraction distillant avant le nérolidol renferme une forte proportion de cadinènes. Le produit purifié par distillations répétées possède des caractères très voisins — le pouvoir rotatoire mis à part — de ceux mesurés par *Henderson* et *Robertson*¹²⁾ sur l'hydrocarbure régénéré du chlorhydrate et exempt d'isocadinène. Son identité a été affirmée en outre par la préparation du dichlorhydrate et par la déshydrogénération en cadalène. Un essai de déshydrogénération des fractions de cadinène impures a livré des traces de Se-gaiazulène. Le produit a été hydrogéné en *l*-tétrahydrocadinène.

Le dichlorhydrate de cadinène et le *l*-tétrahydrocadinène semblent être stéréochimiquement purs tandis que le pouvoir rotatoire du cadinène était plus faible que celui de la préparation de cadinène de *Henderson* et *Robertson*. Ceci n'est pas dû à la racémisation, mais

¹⁾ Arch. Pharm. **237**, 274 (1899).

²⁾ *B. Schimmel*, Avril 1914, 75.

³⁾ Helv. **6**, 484 (1923).

⁴⁾ Helv. **30**, 282 (1947).

⁵⁾ J. pr. [2] **66**, 481 (1902).

⁶⁾ Helv. **29**, 1090 (1946).

⁷⁾ Spoelstra, R. **50**, 433 (1931).

⁸⁾ Kariyone, Yoshida, J. pharm. Soc. Japan **50**, 86 (1930).

⁹⁾ Jones, Harvey, Proc. Roy. Soc. Queensland **47**, 92 (1936).

¹⁰⁾ Helv. **6**, 501 (1923).

¹¹⁾ Helv. **30**, 283 (1946). Il est très difficile d'obtenir du nérolidol synthétique exempt de dihydronérolidol, dont la présence abaisse d et n_D^{20} (voyez Helv. **30**, 279, note 6).

¹²⁾ Soc. **1924**, 1992.

à l'existence de cadinènes isomères stéréochimiquement purs dans la préparation examinée.

La fraction alcoolique qui a distillé après le nérolidol était presqu'entièrement constituée par un *l*-cadinol et ses caractères étaient pratiquement identiques à ceux de la préparation extraite par *Henderson* et *Robertson* de l'essence de faux-cubèbes¹⁾. Cet alcool a été identifié par la préparation de dichlorhydrate de cadinène, lui aussi stéréochimiquement pur, et par celle d'un dihydrocadinol F. 132—133°²⁾. Je ne sais pas encore si le cadinol, que je n'ai pu amener à cristalliser, est un α -, un β - ou un γ -cadinol ou un mélange de cadinols isomères ou stéréoisomères. Son pouvoir rotatoire est du même ordre que celui du cadinol F. 72° extrait de l'essence de citronnelle de Java par *Plattner* et *Markus*³⁾. Il est exclu que le mélange éventuel contienne appréciablement du torreyol (ou diméthyl-1,6-isopropylidène-4-hydroxy-6-décahydronaphtalène) de *Nisidi* et *Uota*⁴⁾, car l'ozonolyse n'a pas donné plus d'acétone que l'essai du dihydrocadinol (3%).

J'ai précédemment identifié dans l'essence de cabreuva⁵⁾, à côté de *d*-nérolidol, un mélange de bisabolol et d'alcools tertiaires bicycliques. La chlorhydratation de ce mélange m'a donné 32,5 % de trichlorhydrate de bisabolène, la déshydrogénération par le séléinium un mélange de cadalène, de γ -bisabolène et des traces d'un azulène tandis que l'hydrogénéation a conduit à un mélange de tétrahydrobisabolol et d'alcools saturés $C_{15}H_{28}O$, F. vers 123—125°.

Cette étude a été reprise sur une plus forte quantité de matière⁶⁾ et j'ai alors isolé, à côté de 40—42 % de trichlorhydrate de bisabolène, 21—23 % de dichlorhydrate lévogyre de cadinène et obtenu, à côté du tétrahydrobisabolol, un dihydrocadinol F. 132—133°.

Ainsi l'essence de cabreuva et l'essence de *Myroxylon Pereirae* ne se distinguent que par la présence de proportions notables de bisabolol dans la première, de cadinène dans la seconde.

L'association du nérolidol, du bisabolol, de cadinènes et du cadinol peut être considérée en rapport avec les relations génétiques de ces produits, réalisées *in vitro*⁷⁾. L'hypothèse de filiations biogéné-

¹⁾ Soc. 1926, 2811.

²⁾ *Plattner, Markus*, Helv. 25, 1674 (1942); *Markus*, Zur Kenntnis des Elemols und über ein Cadinol aus Java-citronellöl, Thèse, Zürich, E.P.F., p. 69 et suiv. (1942), trouvent 123,5—124° pour le dihydrocadinol correspondant à un cadinol F. 72°.

³⁾ Voy. *Ruzicka, Stoll*, Helv. 7, 94 (1924).

⁴⁾ J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. B. 44, 119 (1941); Chem. Abstr. 38, 4262 (1944).

⁵⁾ Helv. 30, 282 (1947).

⁶⁾ Ibid. 285, note 2.

⁷⁾ Voyez *Ruzicka, Capato*, Helv. 8, 260, 263 (1925); *Henderson, Robertson*, Soc. 1926, 2811; *Ruzicka*, Über Konstitution und Zusammenhänge in der Sesquiterpenreihe, p. 43, Berlin (1928).

tiques paraît moins spéculative que celle d'une parenté biologique entre le nérolidol et les α - et β -eudesmols, proposée par Walker¹⁾.

Les écorces séparées des billes du tronc d'arbre sain et du tronc d'arbre blessé ont été traitées par le benzène. Les extraits benzéniques ont été partie soumis à l'action d'un courant de vapeur d'eau, partie saponifiés. Dans aucun des produits obtenus je n'ai constaté la présence de nérolidol ou de ses satellites contenus dans les essences de bois.

Ainsi le nérolidol, le cadinol et les cadinènes qui l'accompagnent apparaissent être les fruits de la physiologie non pathologique de la plante. Ces considérations suggèrent qu'il serait intéressant de connaître la composition de l'écoulement primaire mentionné par Dorat et par Attfield, intérêt souligné depuis longtemps déjà, notamment par Bentley²⁾, et d'introduire dans la production, la collecte et la purification du baume du Pérou des perfectionnements qui éviteraient notamment la perte des produits odorants contenus dans cet écoulement primaire³⁾.

Le baume de cabreuva de *Piso* (baume du Pérou en coques de *Guibourt*) ou baume de *Myrocarpus* du Brésil⁴⁾ est un baume d'incisions, un latex qui diffère en ceci du baume du Pérou véritable, lequel résulte essentiellement de contusions et de brûlures. Tschirch et Werdmüller⁵⁾ y ont décelé l'acide benzoïque, un ester d'un résinotannol, de la vanilline, mais non de la cinnaméine. Il serait intéressant de connaître ses constituants volatils, en relation avec ce que nous savons maintenant de l'huile essentielle du bois.

D'une manière générale, la préparation et l'étude des huiles essentielles de plantes qui n'ont été exploitées jusqu'à présent qu'en vue de la production de baumes, de gommes-résines ou de résines sont scientifiquement et techniquement désirables.

La production de l'essence du bois du *Myroxylon Pereirae*, pour laquelle il convient d'utiliser les arbres épuisés par celle du baume, nous donne une source nouvelle de nérolidol, venant compléter celles qui résultent de l'exploitation d'autres sophorées, dont j'ai précédemment décrit les produits. L'étude du baume de Tolu et le traitement du bois du *Myroxylon balsamum* (L.) Harms., arbre d'où il est obtenu, m'ont aussi livré du nérolidol. J'en rendrai compte dans une prochaine communication.

¹⁾ J. Soc. chem. Ind. **54**, 55 (1935).

²⁾ Pharm. J. **5**, 247 (1863—1864).

³⁾ Les essais de production du baume effectués à Surinam et décrits par van Itallie, van Eerde, Harmsma [Festschrift für Tschirch, p. 310, Leipzig (1926)] ne procurent aucun renseignement sur ce point quoiqu'il s'agisse uniquement de baumes d'incision.

⁴⁾ Schaer, Arch. Pharm. **247**, 176 (1909).

⁵⁾ Ibid. **248**, 431 (1910).

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. Hohl et les autres déterminations analytiques par M. Gilbert Reymond.

Δn représente $(n_F - n_C) \times 10^4$. Les F. sont corrigés.

Préparation des bois et des écorces de Myroxylon Pereirae. Les billes ont été écorcées soigneusement. Le bois a été réduit en copeaux à la raboteuse et porté de suite à l'alambic. Le liège a été pulvérisé dans un broyeur à marteaux centrifuges et la poudre a été submergée de benzène aussitôt après cette opération. Il a été obtenu et utilisé:

	Copeaux du bois	Poudre de liège
Bille de tronc vierge	85,5 kg.	4,3 kg. (5,03% du bois)
Bille de tronc d'arbre traité .	33,5 kg.	3,72 kg. (11,1% du bois)

Huiles essentielles du bois. La distillation a été pratiquée après un trempage de deux heures dans l'eau tiède; l'essence a été séparée dans un florentin double et les eaux de distillation ont été cohobées de façon continue, l'alambic étant chauffé à la vapeur par un serpentin. Chaque distillation a duré 12 heures. La majeure partie de l'essence a distillé dans les 15 premières minutes.

Voici les caractéristiques des produits obtenus; le premier chiffre est relatif à l'essence du bois d'arbre vierge, le second (entre parenthèses) à l'essence du bois d'arbre traité:

Rendement % = 0,736 (1,08); $d_4^{20} = 0,9096$ (0,8951); $n_D^{20} = 1,4928$ (1,4880); $\Delta n = 101$ (106); $\alpha_D = +7,21^\circ$ (+7,92°); I. acides = 1,4 (1,4); I. esters = 5,63 (15,6); I. esters après formylation à froid = 155,0 (191,0); I. de carbonyle = 7,8 (-); alcools (exprimés comme $C_{15}H_{26}O$): libres = 64,4 (77,2); combinés = 2,2 (6,4); totaux = 66,6 (83,6)%; alcools primaires (par phthalisation pyridinée) = absence.

d-Nérololidol. Le nérololidol a été rassemblé dans les fractions médianes par la distillation fractionnée répétée. Les fractions recueillies en palier de distillation possédaient des indices de réfraction n_D^{20} compris entre 1,4816 et 1,4830 et ne titraient que 95 à 95,5% par formylation à froid. Leur ensemble a été purifié par boraturation d'échange avec du borate triéthylique. Les produits isolés parallèlement à partir des deux essences étaient identiques, aux erreurs de mesure près. Voici les moyennes des caractères:

$E_{1,5} = 113,6-114^\circ$; $d_4^{20} = 0,8783$; $n_C^{20} = 1,47685$; $n_D^{20} = 1,48012$; $n_F^{20} = 1,48808$; $\Delta n = 112,3$; $\Delta n/d = 127,9$; $RM_D = 71,88$ (calculée = 71,59); $[\alpha]_D^{20} = +14,17^\circ$.

Hexahydronérololidol. 22 gr. de nérololidol ont été hydrogénés à 130—140° sous 100 à 110 kg./cm² H₂, au contact de 1 gr. de nickel *Raney*; le produit a été rectifié par distillation:

$E_{1,5} = 111-112^\circ$; $d_4^{20} = 0,8379$; $n_C^{20} = 1,44450$; $n_D^{20} = 1,44676$; $n_F^{20} = 1,45234$; $\Delta n = 78,4$; $\Delta n/d = 93,6$; $RM_D = 72,76$ (calculée = 72,99); $[\alpha]_D^{20} = +0,48^\circ$.

Cadinènes. Les premières fractions des deux essences distillées se sont révélées constituées par des sesquiterpènes. Après redistillation sur sodium, les pouvoirs rotatoires variaient entre +36 et +65°, les autres caractères (d; n_D ; Δn) étant très voisins. Les fractions les moins volatiles figuraient un palier de distillation très net:

$E_{2,5} = 106-107^\circ$; $d_4^{20} = 0,9169$; $n_C^{20} = 1,50581$; $n_D^{20} = 1,50925$; $n_F^{20} = 1,51759$; $\Delta n = 117,8$; $\Delta n/d = 128,5$; $RM_D = 66,52$ (calculée pour $C_{15}H_{24}F_2 = 66,13$); $[\alpha]_D^{20} = +71,02^\circ$.

$C_{15}H_{24}$ (204,342) Calculé C 88,16 H 11,85%
Trouvé , , 87,99 , , 11,91%

2 gr. d'hydrocarbure ont été dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre et cette solution a été saturée de gaz chlorhydrique à 0°. Après 24 h. de contact à la glacière, l'éther a été évaporé à 10—12° et le chlorhydrate a été recristallisé dans l'alcool. Longues aiguilles F. = 118—118,5°; [α]_D²⁰ = -32,86° (benzène; c = 4); -39,30° (chloroforme; c = 4).

C₁₅H₂₈Cl₂ (277,272) Calculé Cl 25,58% Trouvé Cl 25,72%

8 gr. d'hydrocarbure et 9,5 gr. de sélénium ont été chauffés durant 20 heures à reflux en atmosphère d'anhydride carbonique. La fraction naphthalénique a été isolée par distillation sur sodium; E_{1,5} = 112—114°; n_C²⁰ = 1,57418; n_D²⁰ = 1,58124; n_F²⁰ = 1,59836; Δn = 241,8. Traité par l'acide picrique dans l'alcool absolu, elle a donné abondamment le pi-crate de cadalène, aiguilles orangé vif, F. = 114—114,5° (essai de mélange); par le trinitrobenzène dans le même solvant, le trinitrobenzénate, aiguilles jaune vif, F. = 113 à 113,5° (essai de mélange).

Les fractions moins pures, traitées par le sélénium, ont donné un mélange de cada-lène et de gaiazulènes; ceux-ci ont été séparés par traitement par l'acide orthophosphorique à 85% en présence d'éther de pétrole. Le Sé-gaiazulène a été identifié par la préparation de son trinitrotoluénate F. = 88—89° (essai de mélange), après recristallisations dans l'alcool absolu¹⁾.

Tétrahydrocadinène. 20 gr. de cadiènes ont été hydrogénés à 120—125°, sous 100 à 110 kg./cm² H₂, en présence de 2 gr. de nickel *Raney*. Le produit a été rectifié par distillation:

E_{2,0} = 93°; d₄²⁰ = 0,8821; n_C²⁰ = 1,47619; n_D²⁰ = 1,47874; n_F²⁰ = 1,48494; Δn = 87,2; Δn/d = 107,1; RM_D = 66,91 (calculée = 67,07); [α]_D²⁰ = -20,12°.

C₁₅H₂₈ (208,374) Calculé C 86,45 H 13,55% Trouvé „, 86,23 „, 13,71%

Il ne donnait aucune coloration au contact de la solution chloroformique de tétranitrométhane.

L-Cadinol. Les fractions distillant après le nérolidol, rectifiées systématiquement, étaient presqu'entièrement constituées de cadinol:

E_{2,0} = 125—125,5°; d₄²⁰ = 0,9726; n_C²⁰ = 1,50484; n_D²⁰ = 1,50788; n_F²⁰ = 1,51526; Δn = 104,2; Δn/d = 107,1; RM_D = 68,09 (calculée = 68,12); [α]_D²⁰ = -42,57° (homogène); -42,10° (chloroforme; c = 1,32)²⁾.

C₁₅H₂₆O (222,358) Calculé C 81,00 H 11,80% Trouvé „, 80,89 „, 11,93%

Traité en solution éthérée anhydre, à 0°, en présence de sulfate de sodium, par l'acide chlorhydrique, il a donné du dichlorhydrate de cadinène, F. = 118—118,5° (essai de mélange); [α]_D²⁰ = -32,95° (benzène; c = 4,0).

L-Dihydrocadinol. 20 gr. de cadinol ont été hydrogénés à 130—135° sous 120—125 kg./cm² H₂, en présence de 2 gr. de nickel *Raney*. Le produit solide obtenu a été cristallisé dans le benzène, ensuite dans l'alcool méthylique, et son homogénéité a été contrôlée par sublimation fractionnée (40°; 0,07 mm.). Le dihydrocadinol a F. 132—132,5°; [α]_D²⁰ = -72,77° (chloroforme; c = 1,01); -67,20° (benzène; c = 3,5)³⁾.

C₁₅H₂₈O (224,374) Calculé C 80,28 H 12,59% Trouvé „, 80,09 „, 12,66%

¹⁾ Naves, Papazian, Perrottet, Helv. **26**, 324 (1943).

²⁾ Plattner, Markus, Helv. **25**, 1676 (1942) trouvent [α]_D = -39,4° (chloroforme; c = 1,32), pour le cadinol F. 72° de l'essence de citronnelle de Java.

³⁾ Plattner, Markus trouvent F. = 124,5°; [α]_D = -72,5° (chloroforme; c = 1,01) pour le dihydrocadinol provenant de l'hydrogénéation du cadinol d'essence de citronnelle. Le dihydrocadinol possède cinq atomes de C asymétriques.

l-Cadinol dans l'essence de cabreuva. 60 gr. d'alcools tertiaires distillant après le nérololidol ont été hydrogénés au contact de Pt(O₂) Adams, en présence d'acétate d'éthyle¹⁾. Les produits alcooliques de l'hydrogénéation, séparés du farnésane par distillation, ont été chromatographiés systématiquement, en solution dans le cyclohexane, en présence d'alumine standardisée suivant Brockmann. Les fractions liquides ont été purifiées par distillation; elles consistaient essentiellement en tétrahydrobisabolol.

Les fractions solides ont été recristallisées dans le benzène et ensuite dans l'alcool méthylique. Le dihydrocadinol obtenu, F. = 132,5—133°; [α]_D²⁰ = -66,72° (benzène; c = 3,5); -73,63° (chloroforme; c = 1,01).

C₁₅H₂₈O (224,374) Calculé C 80,28 H 12,59%
Trouvé „ 80,16 „ 12,64%

10 gr. d'alcools ont été transformés en dichlorhydrate de cadinène suivant le mode opératoire mentionné plus haut. Il a été obtenu, par cristallisations fractionnées dans l'acétate d'éthyle, ensuite dans l'alcool méthylique, 5,6 gr. de trichlorhydrate de bisabolène, F. = 80—80,5° (essai de mélange), et 2,6 gr. de dichlorhydrate de cadinène, F. = 118—118,5° (essai de mélange); [α]_D²⁰ = -38,97° (chloroforme; c = 4).

Résinoïdes (extraits) benzéniques d'écorces. Les produits obtenus grâce à un quadruple traitement par du benzène froid ont été analysés.

	Extrait de l'écorce d'arbre vierge	Extrait de l'écorce d'arbre traité
Rendement %	0,82	4,25
Indice d'acides	30,8	53,8
Indice d'esters	68,7	119,7

Le premier de ces extraits ne possède pas l'odeur balsamique caractéristique du baume du Pérou; sa consistance est très dure, résineuse. Le second est cireux et sent le baume.

34 gr. d'extrait d'écorce d'arbre vierge ont été saponifiés à l'ébullition par une solution alcoolique 2n. en potasse caustique; la fraction neutre obtenue a été soumise à l' entraînement dans un courant de vapeur d'eau. Il a été isolé 0,8 gr. d'alcool benzylique, ce qui correspond à 18% des esters contenus dans l'extrait. Le nérololidol n'a pas été décelé.

73,5 gr. d'extrait d'écorce de l'arbre traité ont été dissous dans le benzène et la solution a été débarrassée d'acides libres par l'action d'une solution tiède de carbonate de potassium. La fraction neutre a été traitée par un courant de vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite (120—130°; 30—35 mm. Hg) jusqu'à ralentissement net de l' entraînement. Il a été obtenu 9,8 gr. de produits distillés qui ont été fractionnés dans un appareil Widmer. Il a été isolé 1,3 gr. de produits alcooliques, en majeure partie aromatiques, α_D = +0,55°. La présence du nérololidol n'a pu être démontrée ni par des essais de chlorhydratation ni par un essai de formation d'ester chromique. Les fractions distillant le plus haut étaient constituées par du benzoate de benzyle, qui a été identifié par la formation de m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle, F. 143—144° (essai de mélange) après recristallisations dans l'acide acétique²⁾.

La fraction de l'extrait non entraînée par la vapeur d'eau avait pour indice d'acides 18,7 et pour indice d'esters 104,2.

73,5 gr. d'extrait brut d'écorce de l'arbre traité ont été saponifiés à l'ébullition par une solution alcoolique 2n. en potasse caustique et la fraction neutre a été rectifiée par entraînement dans la vapeur d'eau. Il a été obtenu 9,1 gr. d'alcool benzylique à peu près pur, ce qui correspond à 53,7% des esters de l'extrait.

¹⁾ Helv. **30**, 285 (1947).

²⁾ Mode opératoire selon Pfauf, Helv. **21**, 1529 (1938).

RÉSUMÉ.

Le bois de *Myroxylon Pereirae* (Royle) Klotzsch, arbre dont on obtient le baume du Pérou, renferme une huile essentielle qui est constituée en majeure partie par du nérolidol, accompagné de cadi-nènes et d'un *l*-cadinol, tandis que le bois d'espèces voisines (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatu*s Allem. ou cabreuva) renferme du nérolidol, du *l*-cadinol et du bisabolol. L'écorce (liège) ne renferme pas de nérolidol. L'exploitation des arbres épuisés par la production du baume doit être envisagée en vue de l'obtention de nérolidol.

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

67. Veilchenriechstoffe.

25. Mitteilung¹⁾.

Über die beiden diastereomeren Tetrahydro-jonane

von V. Prelog und H. Frick.

(1. II. 48.)

Zum Vergleich mit den aus den Inhaltsstoffen des Harnes von trächtigen Stuten²⁾ hergestellten Kohlenwasserstoffen $C_{13}H_{26}$ brauchten wir die beiden diastereomeren Tetrahydro-jonane III und VIII (cis- und trans-1,1,3-Trimethyl-2-n-butyl-cyclohexane). Diese liessen sich aus den entsprechenden Tetrahydro-jononen (II und VII) durch Reduktion nach Wolff-Kishner herstellen.

Von den beiden theoretisch möglichen diastereomeren Tetrahydro-jononen wurde bisher nur eines beschrieben. Dieses entsteht aus α - und β -Jonon bei der katalytischen Hydrierung mit kolloidalem Palladium in wässrig-alkoholischer Lösung³⁾, sowie durch Oxydation mit Chromsäure aus Tetrahydro-jonolen, welche entweder mit Raney-Nickel bei 150—240^o⁴⁾ oder mit Platinoxyd-Katalysator in Eisessig bei Zimmertemperatur⁵⁾ aus α - und β -Jonon erhalten werden.

¹⁾ 24. Mitt. Helv. **31**, 293 (1948).

²⁾ Vgl. V. Prelog und J. Führer, Helv. **28**, 583 (1945); V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und H. Frick, Helv. **30**, 113 (1947).

³⁾ A. Skita, B. **45**, 3312 (1912); L. Ruzicka, Helv. **2**, 359 (1919); vgl. auch R. G. Gould und A. F. Thompson, Am. Soc. **57**, 340 (1935), welche mit einem nicht angegebenen Katalysator in essigsaurer Lösung dasselbe Produkt erhielten.

⁴⁾ J. Kandel, Ann. chim. [11] **11**, 105 (1939); vgl. auch C. r. **203**, 1376 (1936).

⁵⁾ A. Bosshardt, Diss. E.T.H. Zürich 1946, S. 64.