

170. Etudes sur les matières végétales volatiles LXVI¹⁾.

Absorption dans l'ultra-violet moyen de dérivés de terpènes et de sesquiterpènes aliphatiques

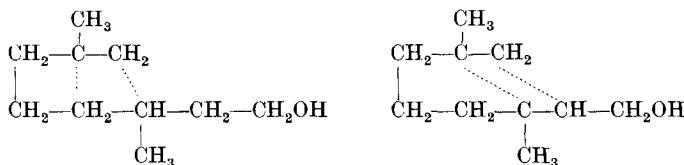
par Yves-René Naves et Pierre Ardizio.

(12 VI 48)

Nous avons entrepris de déterminer, en vue d'autres travaux, les spectres d'absorption du nérolidol, du farnésol et du farnésal, en solutions alcooliques et dans l'ultra-violet moyen. La comparaison de nos observations et de celles faites par d'autres auteurs sur le linalol, le géraniol et le citral nous a conduits à reprendre l'étude de ces derniers produits ainsi que celle de corps voisins, notamment du citronellol.

L'absorption du géraniol a été examinée par Müller²⁾, par Savard³⁾ (en solution hexanique), par Bednarczyk et Marchlewski⁴⁾ qui ont trouvé une absorption sélective, tandis que Purvis⁵⁾ a noté une absorption continue. Müller et Savard ont comparé les absorptions du géraniol et du citronellol. Celle-ci leur est apparue plus intense. Ils ont tiré de cette constatation, assez singulière en raison de l'existence de deux liaisons éthééniques dans le géraniol alors que le citronellol n'en possède qu'une, diverses conclusions qui sont devenues plus ou moins classiques⁶⁾.

Müller a expliqué cette anomalie par un enroulement des molécules qui provoquerait un couplage des deux liaisons éthééniques du géraniol et diminuerait l'intensité de l'absorption:



D'autre part, les mesures de Savard, qui semblaient confirmer celles de Müller ont été étendues à une préparation de «rhodinol», c'est-à-dire de citronellol lévogyre provenant de l'essence de géranium. La comparaison entre les spectres d'absorption du citronellol et du «rhodinol» a fourni à cet auteur des arguments appuyant l'attribution de la formule «limonénique» (ou α) au premier et celle de la formule «terpinolénique» (ou β) au second. Or, il résulte des recherches de Grignard et de Doeuvre sur l'ozonolyse de ces alcools⁷⁾ et de l'étude des spectres Raman⁸⁾ que, contrairement aux conclusions de Savard,

¹⁾ LXVème communication: Helv. **31**, 1172 (1948).

²⁾ B. **54**, 1466 (1921).

³⁾ Bl. [4] **45**, 327, 398 (1929).

⁴⁾ Bl. Acad. polon. Sc. Lett., A **80**, 192 (1937).

⁵⁾ Soc. **125**, 406 (1924).

⁶⁾ Ramart-Lucas, Bl. [4] **51**, 316 (1932); Traité de chimie organique de Grignard **2**, 87, Paris 1936.

⁷⁾ Voy. Doeuvre, Bl. [5] **3**, 613 (1936); [5] **7**, 139 (1940); égal. Naves, Brus, Allard, Bl. Inst. Pin, **1935**, 52.

⁸⁾ Naves, Brus, Allard, C. r. **200**, 1112 (1935); cf. Dupont, Desreux, Dulou, Bl. [5] **4**, 2016 (1937); cf. Naves, Perfumery Record **27**, 120 (1946).

le citronellol possède la forme β tandis que le « rhodinol » est un mélange à parties sensiblement égales des deux isomères. *Grignard* et *Doeuvre* ont d'ailleurs discuté et rejeté la validité des arguments de *Savard*¹⁾, car il leur a semblé difficile d'admettre que la « couleur limite » soit affectée par des éléments chromophoriques séparés par plus de deux chaînons carbonés.

L'absorption du linalol a été étudiée par *Purvis*²⁾, par *Savard*³⁾ et par *Bednarczyk* et *Marchlewski*⁴⁾. Ces derniers, comme *Purvis*, ont constaté une absorption continue tandis que *Savard* a noté que l'absorption est moins intense que celle qu'il a observée sur le citronellol ou sur le « rhodinol ».

Il convient de noter que plusieurs de ces auteurs ont examiné des préparations dont nous ne connaissons ni l'origine ni d'autres caractères, ou des produits commerciaux. Or, il est notoire que la purification de ces alcools est particulièrement difficile.

En utilisant des produits que nous avons purifiés avec la plus grande attention, nous avons observé des absorptions si différentes de celles indiquées par la plupart de nos prédecesseurs, que nos travaux enlèvent leurs bases aux conclusions ou aux hypothèses structurales formulées précédemment.

L'absorption du citronellol est, entre 216 et 380 m μ , zone explorée, moins intense que celle du géraniol. L'une et l'autre présentent deux accidents caractéristiques. Le premier est traduit chez le géraniol par un maximum peu marqué et chez le citronellol par un palier, le second, chez les deux alcools, par des inflexions ou par une courte bande plate. Le premier effet correspond à celui qui a été relevé dans l'absorption de l'alcool allylique⁵⁾. L'existence d'un effet analogue chez le citronellol, beaucoup plus intense que le faible effet (coefficients d'extinction 0,02 à 0,6) relevé dans le spectre des alcools saturés, montre qu'il existe un certain couplage entre l'effet chromophorique de l'hydroxyle et celui de la liaison éthénique et conduit, par une argumentation foncièrement contraire à celle de *Müller*, à l'hypothèse d'un « enroulement » de la molécule⁶⁾.

Les différences entre les spectres d'une préparation de géraniol et d'une préparation de géraniol mélangé de nérol sont peu sensibles. L'effet de la stéréoisomérie est peu marqué⁷⁾. Il n'y a pas de différence appréciable entre le spectre d'une préparation de citronellol, répondant à la forme β et celui d'une préparation de « rhodinol », mélange des isomères α et β , ce qui ruine l'argumentation de *Savard* en faveur de la structure α du citronellol et de la formule β du « rhodinol », argumentation d'ailleurs contraire aux indications de l'ozonolyse et de l'effet *Raman*.

¹⁾ Bl. [4] 45, 825 (1929).

²⁾ Soc. 125, 416 (1924).

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Loc. cit.

⁵⁾ *Bielecki, Henri*, C. r. 157, 374 (1913); B. 46, 2603 (1913); cf. *Magini*, R.A.L. [5] 12-II, 358 (1903); *Luthy*, Z. phys. Chem. 107, 285 (1923); *Bednarczyk* et *Marchlewski* ont trouvé une absorption continue.

⁶⁾ *Ramart-Lucas*, Bl. [5] 9, 856, 860 (1942).

⁷⁾ cf. *Ramart-Lucas*, Bl. [5] 9, 868 (1942).

L'absorption du farnésol est semblable à celle du géraniol, mais partout plus intense. Elle a été étudiée par *Bednareczyk et Marchlewski* et l'allure générale de la courbe qu'ils ont tracée est assez voisine du résultat de nos observations.

Le linalol et le nérolidol sont beaucoup moins absorbants que leurs isomères et leurs courbes d'absorption, très voisines, montrent des points d'inflexion nets correspondant aux effets relevés chez ces isomères. On peut, avec *Purvis*¹⁾, admettre que les centres d'insaturation sont plus étroitement associés chez le géraniol et chez le farnésol que chez le linalol et chez le nérolidol. Le déshydro-linalol et le déshydro-nérolidol, alcools éthylniques, sont plus absorbants que les alcools vinyliques vers 230—240 m μ et légèrement moins absorbants vers 280 m μ .

Tableau 1.

	Minimum	Maximum	Minimum	Maximum
Géraniol	228(2,245)	238(2,297)	310(0,05) et 325(-1,99) (infl.)	
Géraniol et nérol . . .	228(2,237)	237(2,292)	308(0,11) et 327(-1,97) (infl.)	
Citronellol, «rhodinol»	227(1,757)	236(1,755)	275(0,29) (infl.)	
Dihydro-citronellol . .	226(1,037)	237(1,09)		
Linalol	228(1,635) et 234(1,58) (infl.)		272,5(0,435) (infl.)	
Isohexyl-éthylnyl-méthyl-carbinol (dihydro-déshydro-linalol) . .		238(1,10) (infl.)	270(1,365) et 285(1,325) (infl.)	
Isohexyl-vinyl-méthyl-carbinol (dihydro-linalol)	220(0,91) et 232(0,875) (infl.)		275(1,89) et 285(1,87) (infl.)	
Farnésol	230(2,635)	235(2,652)	292(1,38) et 325(0,445) (infl.)	
Acétate de farnésyle .	240(1,185) (infl.)		260(1,80) et 275(1,853)	
Nérolidol	237,5(1,74) (infl.)		280(1,70) (infl.)	
Déshydro-nérolidol . .	239(1,70) (infl.)		275(0,79) (infl.)	
Hexahydro-nérolidol .	247,5(0,17) (infl.)		280(-1,70) (infl.)	

L'examen de plusieurs produits d'hydrogénéation de ces alcools a été pratiqué. L'absorption du dihydro-citronellol vers 230—240 m μ est plus intense que celle des alcools gras saturés ($\epsilon_{\text{max.}}$ 12,3 contre 0,6 environ). Celle de l'hexahydro-nérolidol est sensiblement continue entre 216 et 320 m μ , zone explorée.

Le spectre d'absorption du citral a été déterminé par *Bielecki et Henri*²⁾, par *Purvis* et *Mac Cleveland*³⁾, par *Hauser et Smakula*⁴⁾, et par *Burawoy*⁵⁾, soit en solution alcoolique soit en solution hexanique. Les deux bandes d'absorption K et R (selon la terminologie de *Burawoy*) sont nettement marquées.

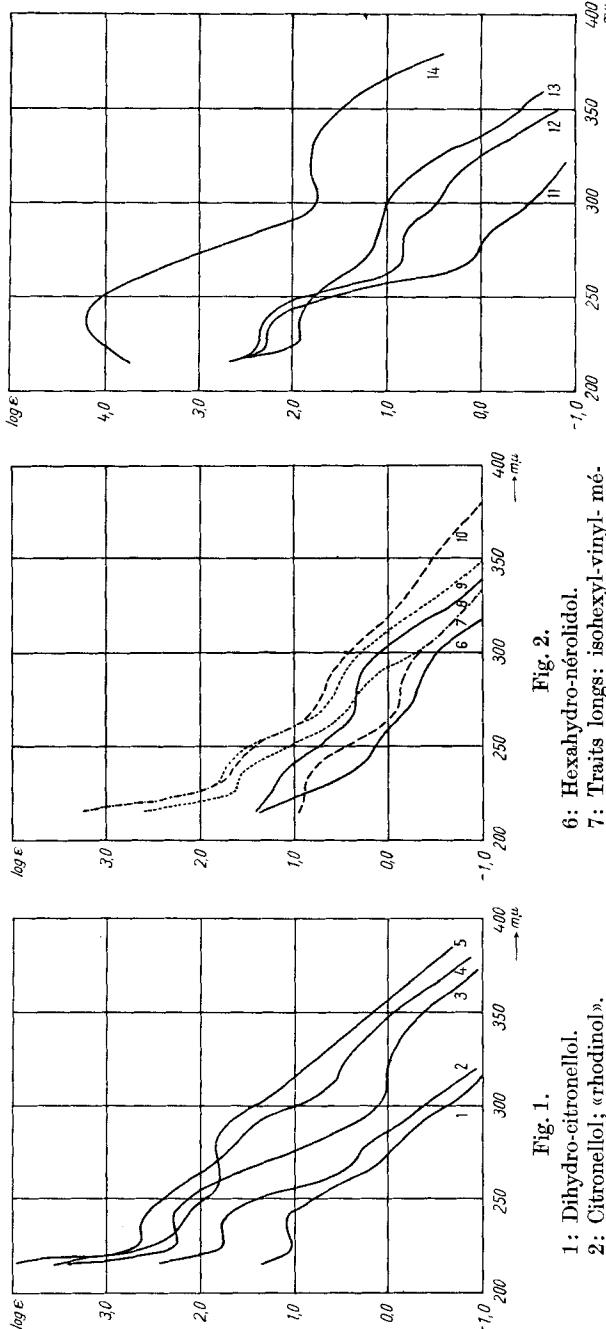
¹⁾ Soc. **125**, 416 (1924).

²⁾ B. **47**, 701, 1715 (1914).

³⁾ Soc. **103**, 433 (1913); *Purvis*, Soc. **125**, 416 (1924).

⁴⁾ Z. angew. Chem. **47**, 659 (1934).

⁵⁾ Soc. **1939**, 1180; **1941**, 20; cf. *Evans, Gillam*, Soc. **1943**, 565.



Spectres d'absorption dans l'ultra-violet.

Nos mesures concordent sensiblement avec celles de nos prédecesseurs, elles diffèrent toutefois, par les intensités relevées de celles de *Bielecki* et *Henri*. Le spectre d'absorption du farnésal coïncide presque exactement avec celui du citral. Ceci montre que nous avons affaire à la « couleur limite » au sens défini par *Ramart-Lucas*¹⁾. L'influence de la liaison éthéénique du farnésal la plus éloignée du carbonyle est insensible. Il est vraisemblable que le farnésal, comme le citral, est un mélange de stéréoisomères en proportions diverses, mais ceci semble être sans conséquence notable pour l'absorption.

Tableau 2.

	Bande K ²⁾)	Minimum	Bande R ²⁾)
<i>Citral</i> <i>Bielecki, Henri.</i>	230,7(4,60)	307,6(1,73)	321,7(1,97)
<i>Purvis</i>	232,5		330
<i>Burawoy</i>	238,0(4,13)		324(1,81)
<i>Ce travail</i>	239(4,206)	304(1,74)	321(1,825)
<i>Farnésal</i> <i>Ce travail</i>	238(4,21)	305(1,75)	321(1,815)

L'absorption du citronellal a été étudiée par *Purvis*³⁾. Comme cet auteur, nous avons constaté qu'elle est beaucoup moins intense que celle du citral. Elle présente une bande avec un léger maximum à 235 m μ et une inflexion à 290 m μ . Elle semble traduire un effet de couplage chromophorique semblable à celui relevé dans l'absorption du citronellol. Deux préparations de citronellal ont été examinées, l'une provenait d'essence d'*Eucalyptus citriodora*, l'autre d'essence de *Leptospermum citratum*, elles étaient exemptes de citral d'après la réaction colorée préconisée par *Bougault* et *Cattelain* pour la recherche de ce dernier⁴⁾. L'acide citronellique et le citronellate d'éthyle ont été étudiés pour comparaison. Ils présentent des caractères analogues à ceux du citronellal; l'ester montre deux paliers et

Tableau 3.

	minimum	maximum	inflexion
Citronellal	228 (1,92)	235 (1,93)	290 (1,08)
Acide citronellique	226 (2,27)	230 (2,28)	280 (-1,97)
Citronellate d'éthyle . .	227 (2,36)	230 (2,363)	{ 270 (0,83)-280 (0,82) palier et 295 (0,52) (infl.)

¹⁾ Bl. [5] 9, 853, 856 (1942).

²⁾ Définitions, *Burawoy*, Soc. 1939, 1177.

³⁾ Soc. 125, 416 (1924).

⁴⁾ J. Pharm. Chim. [8] 21, 437 (1935).

il est nettement plus absorbant que l'acide, conformément à la règle courante¹⁾.

L'emploi de l'alcool comme solvant peut notoirement entraîner une énolisation perturbatrice²⁾.

La plupart des spectres d'absorption des alcools (géraniol; citronellol; farnésol) montrent, lorsqu'on les compare à ceux des aldéhydes conjugués (citraal; farnésal), les témoignages d'une pseudo-conjugaison entre la liaison éthénique éloignée de 5 ou 6 chainons de la fonction oxygénée et cette fonction. L'effet K de ces alcools correspond approximativement, en situation, à celui des aldéhydes. Ceci est à rapprocher des vues générales de *Burawoy*³⁾ qui a assimilé le couplage du carbone portant la fonction oxygénée avec la liaison éthénique, à une véritable conjugaison de deux groupements insaturés (éthéniques, ou éthénique et carbonyle par ex.).

Partie expérimentale.

Les déterminations analytiques courantes ont été effectuées par *Gilbert Reymond*.

Les courbes d'absorption ont été déterminées sur des solutions dans l'alcool éthylique à 95° à l'aide d'un spectrophotomètre de *Beckman*, modèle DU⁴⁾.

Origines des produits utilisés.

Géraniol: essence de citronelle de Ceylan, purification chlorocalcique.

Géraniol + néroli: hydrogénéation de citral (*Ponndorf*) et boraturation.

Citronellol: par hydrogénéation du citronellal, purification phthalique.

Rhodinol: essence de géranium, par benzoylation selon *Barbier* et *Bouveault*.

Dihydro-citronellol: par hydrogénéation du citronellol sur Pt(O₂).

Linalol: essence de bois de rose du Brésil, par le dinitro-3,5-benzoate.

Isohexyl-éthynyl-méthyl-carbinol: fixation d'acétylène sur l'isohexyl-méthyl-cétone.

Isohexyl-vinyl-méthyl-carbinol: hydrogénéation du précédent sur fer catalyseur type *Raney*.

Farnésol: par isomérisation de nérolidol, purification par le nitro-3-phtalate.

Acétate de farnésyle: acétylation du précédent.

Nérolidol: essence de cabreuva, purification par la xényl-uréthane.

Déshydro-nérolidol: fixation d'acétylène sur la géranyl-acétone.

Hexahydro-nérolidol: par hydrogénéation du nérolidol sur Pt(O₂).

Citraal I: essence de lemongrass, par le dérivé hydrogénosulfitique.

Citraal II: essence de *Leptospermum citratum*, idem.

Citronella I: essence d'*Eucalyptus citriodora*, idem.

Citronella II: essence de *Leptospermum citratum*, idem.

Farnésal: oxydation du nérolidol en milieu acide, idem.

Acide citronellique: essence de citronelle, par l'amide.

Citronellate d'éthyle: estérification du précédent.

¹⁾ Explication: *Ley, Hüncke*, B. **59**, 510 (1926); *Burawoy*, Soc. **1939**, 1181.

²⁾ Cf. *Herold* et *Wolf*, Z. phys. Chem. B. **12**, 165 (1931).

³⁾ Soc. **1939**, 1177; 1179; cf. *Evans, Gillam*, Soc. **1943**, 566.

⁴⁾ *Cary, Beckman*, J. opt. Soc. Am. **31**, 682 (1941); *Weissberger*, Physical Methods of organic Chemistry **2**, 791, New-York 1946; comparaison de spectrophotomètres *Beckman*: *Ewing, Parsons*, Anal. Chem. **20**, 423 (1948).

Caractères des produits utilisés.

	d_4^{20}	n_D^{20}	$(n_F - n_C) \times 10^4$	$[R]_D$	EM_D	$[\alpha]_D^{20}$
Géraniol	0,8804	1,47734	114,0	49,50	+ 0,53	—
Géraniol + nérol	0,8798	1,47612	114,3	49,43	+ 0,46	—
Citronellol.	0,8552	1,45594	94,7	49,63	+ 0,20	+ 5,04°
Rhodinol	0,8549	1,45568	94,8	49,62	+ 0,19	- 2,88°
Dihydro-citronellol . . .	0,8302	1,43524	77,4	49,74	- 0,16	+ 5,18°
Linalol	0,8607	1,46138	104,6	49,24	+ 0,27	—
Isohexyl-éthynyl-méthyl-carbinol.	0,8513	1,44012	84,7	47,73	- 0,17	—
Isohexyl-vinyl-méthyl-carbinol.	0,8394	1,43980	80,4	48,92	- 0,52	—
Farnésol	0,8882	1,48914	117,7	72,20	+ 0,61	—
Acétate de farnésyle .	0,9138	1,47708	112,6	81,70	+ 0,74	—
Nérolidol	0,8780	1,47998	112,5	71,90	+ 0,31	+ 14,08°
Déshydro-nérolidol . .	0,8902	1,48162	111,9	70,47	+ 0,37	—
Hexahydro-nérolidol . .	0,8381	1,44682	78,6	72,75	- 0,24	+ 0,49°
Citral I	0,8901	1,48778	156,5	49,24	+ 1,785	—
Citral II	0,8905	1,48878	154,9	49,29	+ 1,835	—
Citronellal I	0,8516	1,44681	94,3	48,34	+ 0,42	- 0,14°
Citronellal II	0,8520	1,44703	94,4	48,22	+ 0,30	+ 10,85°
Farnésal	0,8940	1,49801	146,8	72,20	+ 2,12	—
Acide citronellique . .	0,9269	1,45434	94,2	49,74	+ 0,29	+ 6,24°
Citronellate d'éthyle . .	0,8910	1,44179	88,3	58,80	+ 0,12	+ 2,52°

RÉSUMÉ.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen de solutions alcooliques de géraniol, de citronellol, de farnésol, de linalol, de nérolidol, de citral, de citronellal, de farnésal et de produits apparentés ont été déterminés. Les résultats de nos mesures sont en désaccord profond avec ceux de travaux antérieurement publiés par d'autres auteurs.

L'analyse de nos constatations tend à montrer que la liaison éthénique se trouvant en ϵ ou en ζ de la fonction alcoolique et cette dernière fonction constituent un ensemble chromophorique présentant certains des caractères optiques d'un véritable système conjugué. Ceci plaide pour une structure « enroulée » des molécules. Nous n'avons pas décelé de différence spectrale sensible entre le citronellol et le « rhodinol ».

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