

170. Etudes sur les matières végétales volatiles LXVI<sup>1)</sup>.

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

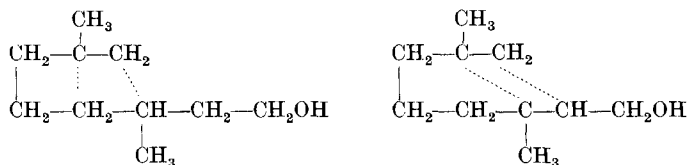
par Yves-René Naves et Pierre Ardizio.

(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 citronnellol.

L'absorption du géraniol a été examinée par Müller<sup>2)</sup>, par Savard<sup>3)</sup> (en solution hexanique), par Bednarczyk et Marchlewski<sup>4)</sup> qui ont trouvé une absorption sélective, tandis que Purvis<sup>5)</sup> a noté une absorption continue. Müller et Savard ont comparé les absorptions du géraniol et du citronnellol. Celle-ci leur est apparue plus intense. Ils ont tiré de cette constatation, assez singulière en raison de l'existence de deux liaisons éthéniques dans le géraniol alors que le citronnellol n'en possède qu'une, diverses conclusions qui sont devenues plus ou moins classiques<sup>6)</sup>.

Müller a expliqué cette anomalie par un enroulement des molécules qui provoquerait un couplage des deux liaisons éthéniques 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 citronnellol lévogyre provenant de l'essence de géranium. La comparaison entre les spectres d'absorption du citronnellol et du «rhodinol» a fourni à cet auteur des arguments appuyant l'attribution de la formule «limonénique» (ou  $\alpha$ ) au premier et celle de la formule «terpinolénique» (ou  $\beta$ ) au second. Or, il résulte des recherches de Grignard et de Doewre sur l'ozonolyse de ces alcools<sup>7)</sup> et de l'étude des spectres Raman<sup>8)</sup> que, contrairement aux conclusions de Savard,

<sup>1)</sup> LXVème communication: Helv. **31**, 1172 (1948).

<sup>2)</sup> B. **54**, 1466 (1921).

<sup>3)</sup> Bl. [4] **45**, 327, 398 (1929).

<sup>4)</sup> Bl. Acad. polon. Sc. Lett., A **80**, 192 (1937).

<sup>5)</sup> Soc. **125**, 406 (1924).

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

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

<sup>8)</sup> 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  $\beta$  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*<sup>1)</sup>, 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*<sup>2)</sup>, par *Savard*<sup>3)</sup> et par *Bednarczyk* et *Marchlewski*<sup>4)</sup>. 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 prédécesseurs, que nos travaux enlèvent leurs bases aux conclusions ou aux hypothèses structurales formulées précédemment.*

L'absorption du citronellol est, entre 216 et 380  $m\mu$ , 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 allylique<sup>5)</sup>. L'existence d'un effet analogue chez le citronellol, beaucoup plus intense que le faible effet (coefficient 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 molécule<sup>6)</sup>.

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 stéréoisomérisation est peu marqué<sup>7)</sup>. Il n'y a pas de différence appréciable entre le spectre d'une préparation de citronellol, répondant à la forme  $\beta$  et celui d'une préparation de « rhodinol », mélange des isomères  $\alpha$  et  $\beta$ , ce qui ruine l'argumentation de *Savard* en faveur de la structure  $\alpha$  du citronellol et de la formule  $\beta$  du « rhodinol », argumentation d'ailleurs contraire aux indications de l'ozonolyse et de l'effet *Raman*.

<sup>1)</sup> Bl. [4] **45**, 825 (1929).

<sup>2)</sup> Soc. **125**, 416 (1924).

<sup>3)</sup> Loc. cit.

<sup>4)</sup> Loc. cit.

<sup>5)</sup> *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.

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

<sup>7)</sup> 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 *Bednarczyk* 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*<sup>1)</sup>, 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 éthyliques, sont plus absorbants que les alcools vinyliques vers 230—240 m $\mu$  et légèrement moins absorbants vers 280 m $\mu$ .

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-éthynyl-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'hydrogénation de ces alcools a été pratiqué. L'absorption du dihydro-citronellol vers 230—240 m $\mu$  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 $\mu$ , zone explorée.

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

<sup>1)</sup> Soc. **125**, 416 (1924).

<sup>2)</sup> B. **47**, 701, 1715 (1914).

<sup>3)</sup> Soc. **103**, 433 (1913); *Purvis*, Soc. **125**, 416 (1924).

<sup>4)</sup> Z. angew. Chem. **47**, 659 (1934).

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

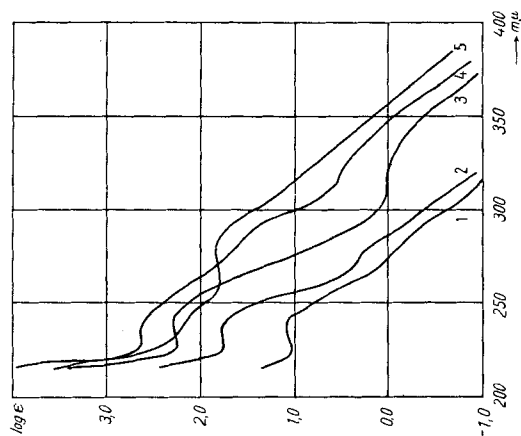


Fig. 1.

- 1: Dihydro-citronellol.
- 2: Citronellol; «rhodinol».
- 3: Géraniol; géraniol-nérol.
- 4: Farnésol.
- 5: Acétate de farnésyle.

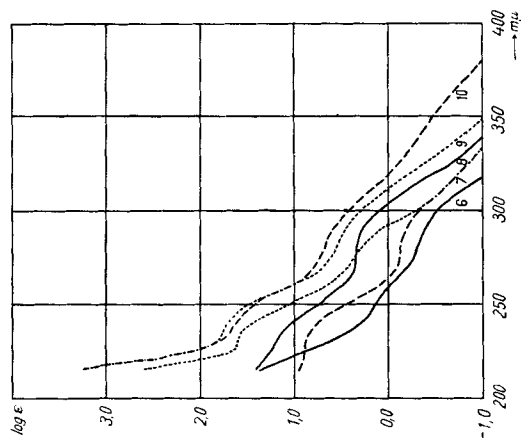


Fig. 2.

- 6: Hexahydro-nérolidol.
- 7: Traits longs: isohexyl-vinyl-méthyl-carbinol; traits courts: linalol.
- 8: Isohexyl-vinyl-méthyl-carbinol.
- 9: Nérolidol.
- 10: Déshydro-nérolidol.

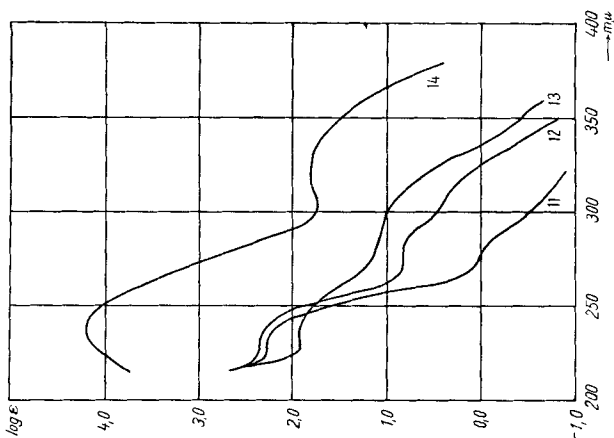


Fig. 3.

- 11: Acide citronellique.
- 12: Citronellate d'éthyle.
- 13: Citronellal.
- 14: Citral; farnésal.

Spectres d'absorption dans l'ultra-violet.

Nos mesures concordent sensiblement avec celles de nos prédécesseurs, 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*<sup>1)</sup>. L'influence de la liaison éthénique 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 <sup>2)</sup>	Minimum	Bande R <sup>2)</sup>
<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)
Ce travail . . . .	239(4,206)	304(1,74)	321(1,825)
<i>Farnésal</i> Ce travail . . . .	238(4,21)	305(1,75)	321(1,815)

L'absorption du citronellal a été étudiée par *Purvis*<sup>3)</sup>. 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  $m\mu$  et une inflexion à 290  $m\mu$ . 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 dernier<sup>4)</sup>. 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)	<div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 2em; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">{</div> <div> 270 (0,83)-280  (0,82) palier et  295 (0,52) (infl.) </div> </div>

<sup>1)</sup> Bl. [5] **9**, 853, 856 (1942).

<sup>2)</sup> Définitions, *Burawoy*, Soc. **1939**, 1177.

<sup>3)</sup> Soc. **125**, 416 (1924).

<sup>4)</sup> J. Pharm. Chim. [8] **21**, 437 (1935).

il est nettement plus absorbant que l'acide, conformément à la règle courante<sup>1</sup>).

L'emploi de l'alcool comme solvant peut notoirement entraîner une énoisation perturbatrice<sup>2</sup>).

La plupart des spectres d'absorption des alcools (géraniol; citronellol; farnésol) montrent, lorsqu'on les compare à ceux des aldéhydes conjugués (citral; farnésal), les témoignages d'une pseudo-conjugaison entre la liaison éthénique éloignée de 5 ou 6 chaînons 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*<sup>3</sup>) 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 DU<sup>4</sup>).

#### *Origines des produits utilisés.*

Géraniol: essence de citronnelle de Ceylan, purification chlorocalcique.

Géraniol + nérol: hydrogénation de citral (*Ponndorf*) et boratisation.

Citronellol: par hydrogénation du citronellal, purification phtalique.

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

Dihydro-citronellol: par hydrogénation du citronellol sur Pt(O<sub>2</sub>).

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: hydrogénation 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 hydrogénation du nérolidol sur Pt(O<sub>2</sub>).

Citral I: essence de lemongrass, par le dérivé hydrogéné-sulfitique.

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

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

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

Farnésal: oxydation du nérolidol en milieu acide, idem.

Acide citronnelique: essence de citronnelle, par l'amide.

Citronellate d'éthyle: estérification du précédent.

<sup>1</sup>) Explication: *Ley, Hünecke*, B. **59**, 510 (1926); *Burawoy*, Soc. **1939**, 1181.

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

<sup>3</sup>) Soc. **1939**, 1177; 1179; cf. *Evans, Gillam*, Soc. **1943**, 566.

<sup>4</sup>) *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  $\varepsilon$  ou en  $\zeta$  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.