

198. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXVIII¹⁾**Sur les époxydes de l'huile essentielle de lavande**par **Yves-René Naves, Paul Ochsner** et **Paul Tullen**

(22. VII. 60)

Les époxydes-1,2 sont relativement fréquents chez les végétaux²⁾. Le «linalol-oxyde» (époxy-dihydro-linalol, époxy-2,3-diméthyl-2,6-octène-7-ol-6) a été rencontré dans l'huile essentielle de linalol du Mexique, dans celle du bois de rose de Guyane³⁾, dans celle de *shiu (ho)* de Formose et, à la fois libre et sous la forme de l'ester acétique, dans l'huile essentielle de lavandin; deux d'entre elles en renfermaient à l'état libre, respectivement, 3,3 et 2,8⁰/₀⁴⁾.

Il est intéressant que nous ayons rencontré l'époxy-dihydro-linalol dans une huile essentielle de lavande produite dans une région française où ne se trouve pas de lavandin, que ce soit à l'état sauvage ou dans des cultures. En outre, tandis que ce constituant trouvé dans les huiles essentielles de lavandin est lévogyre, il est dextrogyre dans celle de lavande dont il est question. Ceci est d'autant plus remarquable que l'époxydation du linalol par un peracide donne de l'époxy-dihydro-linalol de même signe⁵⁾ et que l'huile essentielle de lavande, comme celle de lavandin, renferme le (—)-linalol. La teneur de l'huile essentielle de lavande en époxy-dihydro-linalol était d'environ 0,02⁰/₀.

En 1944, SEIDEL, MÜLLER & SCHINZ ont décrit l'isolement à partir d'une huile essentielle de lavande française d'un oxyde sesquiterpénique bicyclique⁶⁾; TREIBS a supposé qu'il pouvait s'agir de l'époxy-dihydro-caryophyllène⁷⁾. Nous venons d'extraire de l'huile essentielle renfermant le (+)-époxy-dihydro-linalol, le même produit et nous l'avons identifié effectivement comme étant le (—)-époxy-dihydro-caryophyllène. L'identification résulte de l'analyse élémentaire, de mesures des caractères physiques, notamment du spectre d'absorption infra-rouge, et de l'hydrogénation en (—)-époxy-tétrahydro-caryophyllène F. 66–67°. Les références ont été fournies par la littérature et par la comparaison avec une préparation de (—)-époxy-dihydro-caryophyllène obtenue à partir de l'huile essentielle de *Strobilanthes laniifolia* (T. ANDERS, ex C. B. CLARKE) MILNE⁸⁾⁹⁾.

¹⁾ CLXVIIe communication: Helv. 43, 568 (1960).

²⁾ Bibl.: Y.-R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Bull. Soc. chim. France 1960, 41.

³⁾ Ber. Schimmel & Co 1912/oct., 80.

⁴⁾ Y.-R. NAVES, Helv. 28, 1228 (1945).

⁵⁾ Y.-R. NAVES & P. BACHMANN, Helv. 28, 1228 (1945); G. PIGULEVSKII & G. V. MARKINA, Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R. 63, 677 (1948).

⁶⁾ C. F. SEIDEL, P. H. MÜLLER & H. SCHINZ, Helv. 27, 747 (1944).

⁷⁾ W. TREIBS, Chem. Ber. 80, 60 (1947).

⁸⁾ R. D. COVENEY, W. S. A. MATTHEWS & G. B. PICKERING, Colonial Plant & Animal Prod. 5, 150 (1955).

⁹⁾ Nous remercions ici Mr. W. S. A. MATTHEWS, du Tropical Products Institute, Londres, à qui nous devons un échantillon de cette préparation.

Epoxy-dihydro-caryophyllène (d , n_D mesurés sur le produit surfondu)

Réf.	F.	d	n_D	$[\alpha]_D$
6)	62–63°	0,9663/18°	1,4958/18°	– 67,85° (CHCl ₃ ; $c = 13,5$)
7)	64°	0,9658/20°	1,4958/20°	– 70,4° (produit surfondu)
8)	64°	—	1,4950/20°	– 69,2° à 17° (CHCl ₃)
10)	62–63°	0,966/20°	1,4956/20°	– 70,4° (produit surfondu)
ce travail	63,5–64°	—	—	– 68° à 20° (CHCl ₃ ; $c = 5$)

Epoxy-tétrahydro-caryophyllène (d , n_D mesurés sur le produit surfondu)

Réf.	F.	d	n_D	$[\alpha]_D$
6)	—	0,9488/18°	1,4830/18°	—
7)	67°	—	—	– 55° (alcool)
ce travail	66–67°	—	—	– 54° à 20° (CHCl ₃ ; $c = 3$)

L'époxy-tétrahydro-caryophyllène préparé à partir du «dihydro-caryophyllène» et décrit en 1941 par l'un de nous (Y.-R. N.) et PERROTTET¹¹⁾ est vraisemblablement l'époxy-tétrahydro-isocaryophyllène car, ainsi qu'on l'a constaté depuis¹²⁾, l'hydrogénation du caryophyllène entraîne la stéréomutation.

La teneur de l'huile essentielle de lavande en époxy-dihydro-caryophyllène est d'environ 0,05%.

Au cours de l'examen des spectres d'absorption infra-rouge nous avons noté la présence de fortes absorptions de 871, 853 et 763 cm⁻¹ chez l'époxy-dihydro-caryophyllène, de 859, 839 et 760 cm⁻¹ chez l'époxy-tétrahydro-caryophyllène. Rappelons que l'époxy-1,2-menthène-8 absorbe à 846 et 762 cm⁻¹ et l'époxy-1,2-menthane à 841 et 761 cm⁻¹¹³⁾. Dans le spectre de l'époxy-dihydro-linalol nous ne trouvons que les absorptions de 891 et 844 cm⁻¹. On sait que les époxy-acides *trans* absorbent entre 892 et 871 cm⁻¹ et les époxy-acides *cis* entre 847 et 833 cm⁻¹¹⁴⁾.

On a reconnu que le caryophyllène présent dans les huiles essentielles de girofle¹⁰⁾ et de poivre¹⁵⁾ est un artefact, tandis que l'époxy-dihydro-caryophyllène de l'huile essentielle et de l'extrait par des dissolvants est un produit biologique. Nous avons recherché le caryophyllène dans un extrait éthéropétrolique de lavande par la chromatographie de partition vapeurs-liquide. La teneur en était de 0,1% au maximum tandis que l'huile essentielle en contient 2,9%. On peut donc affirmer que le caryophyllène rencontré dans l'huile essentielle de lavande est, comme dans le cas des huiles essentielles de girofle et d'ylang-ylang¹⁶⁾, un artefact.

¹⁰⁾ Y.-R. NAVES, *Helv. 31*, 380 (1948).

¹¹⁾ Y.-R. NAVES & E. PERROTTET, *Helv. 24*, 789 (1941).

¹²⁾ A. AEBY, D. H. R. BARTON & A. S. LINDSEY, *J. chem. Soc. 1953*, 487, 3124.

¹³⁾ Voyez ²⁾, p. 42.

¹⁴⁾ J. LECOMTE, dans S. FLÜGGE, *Handbuch der Physik 26*, 608 (1958), Berlin, Göttingen et Heidelberg, Springer-Verlag.

¹⁵⁾ T. HASSELSTROM, E. J. HEWITT, K. S. KONIGSBACHER & J. J. RITTER, *Amer. Perf. & Arom., 1957/oct.*, 43.

¹⁶⁾ *Bibl.*: Y.-R. NAVES & G. MAZUYER, *Les Parfums Naturels*, p. 292, Gauthier-Villars, Paris 1939.

Partie expérimentale. — Les chromatographies de vapeurs ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT, les mesures spectrales par Mlle YVETTE SCHMIDELY et les microanalyses par Mlle DOROTHÉE HOHL. — Les F. sont corrigés.

Huile essentielle de lavande. L'huile essentielle étudiée a été distillée en France, dans le département du Tarn-et-Garonne, dans une région où ne se trouve aucun peuplement de lavandin. Elle a été produite puis adressée au laboratoire sous un contrôle sans défaut.

(+)-*Époxy-dihydro-linalol*. Les fractions distillées, intermédiaires entre celles renfermant l'acétate du (–)-octène-1-ol-3 et un peu d'acétate d'octanol-3 et celles constituées par du (–)-linalol, examinées par spectrométrie IR., ont manifesté les absorptions de 891 et 844 cm^{-1} indiquant une liaison oxydique. Les esters qu'elles renfermaient ont été détruits par saponification et les produits neutres ont été fractionnés par distillation analytique. Il a été ainsi obtenu, à partir de 50 kg d'huile essentielle, 10 g soit 0,02% d'époxy-dihydro-linalol sensiblement pur: Eb. 50–51°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,9415$; $n_D^{20} = 1,4548$; $[\alpha]_D = +6,60^\circ$. Le spectre d'absorption IR. est identique à celui d'une préparation de référence obtenue au moyen de (–)-linalol et d'acide monoperphthalique: 1634 (m); 1462 (f); 1396 (m); 1359–1355 (b. crén., FF); 1330–1310–1299 (b. crén., m); 1237 (m); 1174 (FF); 1129 (FF); 1094 (F); 1057 (f); 1029 (F); 992 (F); 949 (F); 921 (FF); 891 (m); 844 (m); 797 (mf); 780 (f); 689 (mF).

(–)-*Époxy-dihydro-caryophyllène*. Les fractions distillées de l'huile essentielle riches en sesquiterpènes, les moins volatiles, ont été débarrassées d'esters par saponification. Le produit issu de ces traitements et rectifié par distillation, étudié par spectrométrie IR., a montré de fortes absorptions IR. de 871, 853 et 763 cm^{-1} faisant pressentir la présence d'époxyde-1,2.

96,8 g ont été chromatographiés dans l'éther de pétrole Eb. 60–80° sur silice préparée pour chromatographie, no 7729 de la E. MERCK A. G., et l'élution a été réalisée avec le même solvant. Il a été obtenu 26,6 g d'époxy-dihydro-caryophyllène brut F. 55–60°, soit 0,05% environ de l'huile essentielle. Le produit, d'abord recristallisé dans le méthanol à 65% et ensuite sublimé sous 1 à 1,5 Torr, F. 63–64°; $[\alpha]_D^{20} = -68^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 5$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220,34) Calc. C 81,76 H 10,98% Tr. C 82,07 H 11,26%

Son identification a été complétée par la comparaison avec du (–)-époxy-dihydro-caryophyllène de l'huile essentielle de *Strobilanthes linifolia*, notamment par spectrométrie IR. et par conversion en époxy-tétrahydro-caryophyllène.

Spectre IR. de l'époxy-dihydro-caryophyllène (Enregistrement sur spectromètres PERKIN-ELMER 12c et Infracord): 1779 (f); 1628 (mF); 1524 (ff); 1458 (FF); 1385–1366 (b. crén., F); 1340 (ff); 1309 (f); 1282 (mF); 1263 (F); 1235 (mf); 1171 (m); 1126 (m); 1099 (m); 1078–1066 (b. crén., F); 1033–1026 (b. crén., f); 1004 (m); 988 (ff); 963 (F); 942 (m); 924 (f); 912 (F); 893 (F); 871 (FF); 853 (F); 828 (m); 808 (m); 763 (F); 724 (m); 711 (f); 687 (m).

(–)-*Époxy-tétrahydro-caryophyllène*. 4 g de (–)-époxy-dihydrocaryophyllène, 0,25 g de $\text{Pt}(\text{O}_2)$ ADAMS peu actif et 60 ml d'acétate d'éthyle ont été secoués à 20° sous l'hydrogène à pression atmosphérique (730–732 mm) jusqu'à absorption de 440 ml du gaz, ce qui a demandé 110 min. Le produit brut F. 50–52°, recristallisé dans le méthanol à 80% et ensuite sublimé sous 1,5–2,0 Torr, F. 66–67°; $[\alpha]_D^{20} = -54^\circ$ (CHCl_3 ; $c = 3$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222,36) Calc. C 81,02 H 11,79% Tr. C 81,06 H 11,67%

Spectre IR. (comme ci-dessus): 1458 (FF); 1385–1366 (b. crén., F); 1340 (f); 1310 (f); 1285–1266 (b. crén., m); 1232 (f); 1174 (f); 1141 (f); 1099 (m); 1068 (F); 1039 (ff); 1006 (f); 990 (f); 960 (mF); 936–929 (b. crén., F); 904 (mF); 888 (mf); 859 (F); 839 (mf); 821 (mf); 805 (f); 760 (F); 722 (mf); 684 (m).

β -*Caryophyllène dans l'essence concrète de lavande*. 3600 g de sommités fleuries de lavande récoltées par l'un de nous (Y.-R. N.) ont été traitées par l'éther de pétrole Eb. 60–80°. Une partie de l'essence concrète obtenue a été distillée sous vide profond (0,01 à 0,015 Torr) jusqu'à passage des alcools sesquiterpéniques. Le distillat a été chromatographié en phase vapeur, soit à l'état pur, soit après incorporation de 2% de β -caryophyllène, à 140°, dans un courant d'hydrogène effluant au débit de 64 ml/min d'un tube de 2 m de long et de 4,8 mm de diamètre, rempli par un adsorbant de 20% de Reoplex de GEIGY sur celite. L'appareil était un chromatographe modèle 26.201 de la Consolidated Electrodynamics Corporation, muni d'un surchauffeur de l'injection à 170°.

La proportion maximum de β -caryophyllène dans le distillat, au temps de rétention compris entre 45 et 46 min, était de 0,1%. L'huile essentielle ayant fait l'objet de l'étude précédente, étudiée de la même manière, en contenait 2,9%. Le β -caryophyllène a été caractérisé dans l'éluat de 3 opérations consécutives par spectrométrie infra-rouge.

SUMMARY

An authentic oil of lavender of French origin contains approximately 0,02% of (+)-epoxy-dihydro-linalool and 0,05% of (–)-epoxy-dihydro-caryophyllene. It is demonstrated by comparison of absolute of lavender and oil of lavender that the β -caryophyllene contained in the latter is an artefact.

Laboratoires de recherches de
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève

199. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXIX¹⁾**Sur les terpènes de l'huile essentielle de lavande**

par Yves-René Naves et Paul Tullen

(22. VII. 60)

On admet généralement que l'huile essentielle de lavande vraie est pauvre en terpènes et en cinéole. Une exception est constituée par un mélange de plusieurs lots d'huile essentielle étudié par CRABALONA²⁾ et qui aurait contenu de 6,1 à 7,3% de β -ocimène, environ 0,25% de (–)- α -pinène et aussi environ 0,25% de cinéole. SEMMLER & TIEMANN ont rencontré de petites proportions de limonène, identifié par son tétrabromure F. 105°³⁾. Les chimistes de la Société SCHIMMEL ont identifié par le nitroschlorure F. 102° et la nitrolbenzylamine F. 122–123° de très petites proportions d' α -pinène⁴⁾. Quant à CRABALONA, il a caractérisé l' α -pinène par le nitroschlorure F. 103,5°. En fait, la fraction dont ce dérivé était issu ayant pour caractères $d^{15}_D = 0,8454$; $n^{20}_D = 1,4710$ et $[\alpha]_D = -6^\circ 10'$, on ne saurait assurer qu'il s'agissait bien de l'isomère lévogyre. Le nitroschlorure F. 103,5° est optiquement inactif, et l'on sait que les nitroschlorures actifs, moins stables et plus solubles que la forme inactive, ont un F. 81–81,5°. Aux nitroschlorures optiquement actifs correspondent les nitrolbenzylamines F. 144–145°, au nitroschlorure inactif la nitrolbenzylamine F. 122–123°⁵⁾. Ainsi, les chimistes de SCHIMMEL et CRABALONA n'ont pas caractérisé le pinène actif.

CRABALONA, en soulignant la sensibilité de l'ocimène à l'aéro-oxydation et à la polymérisation, a montré combien sa teneur dans l'huile essentielle de lavande pouvait varier selon l'origine, le mode de distillation et le magasinage.

¹⁾ CLXVIII^e communication: Helv. 43, 1616 (1960).

²⁾ L. CRABALONA, Recherches (S.A. Etabl. Roure-Bertrand Fils & Justin Dupont) 3, 68 (1939).

³⁾ F. W. SEMMLER & F. TIEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 25, 1187 (1892).

⁴⁾ Ber. Schimmel, 1893/oct., 25.

⁵⁾ E. V. LYNN, J. Amer. chem. Soc. 41, 361 (1919); J. L. SIMONSEN & L. N. OWEN, The Terpenes, vol. II, 2d. Ed., Cambridge University Press, 1957, p. 179.