

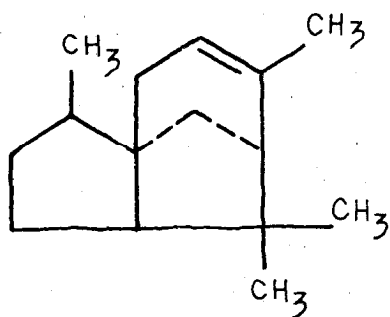
Etude des constituants chimiques du bois de cyprès du Tassili.
Cupressus Dupreziana A. Camus.

II — Isolement et identification de l' α - cédrène, du β - cédrène et du β - élémène.

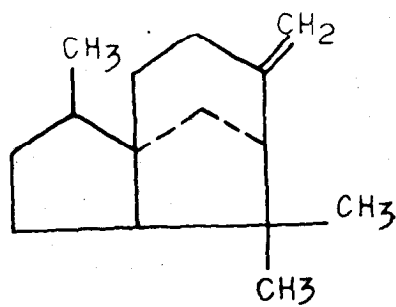
Note de Mlle A. DIARA et M. L. PIOVETTI

(Institut National Agronomique d'Alger, département de technologie-chimie ; Faculté des Sciences d'Alger, département de chimie, laboratoire de chimie organique-chimie des substances naturelles).

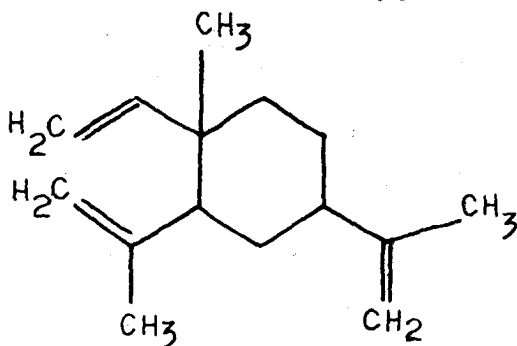
Les hydrocarbures sesquiterpéniques suivants : α - cédrène (I), β - cédrène (II) et β - élémène (III) ont été isolés au cours de l'étude par chromatographie de la fraction neutre obtenue à partir de l'extrait éthéro-pétrolique du bois de Cyprès (1).



(I)



(II)



(III)

L' α - cédrene a été décrit dès 1841, bien que sa structure définitive n'ait été établie qu'en 1961 (2). Il est très répandu dans le genre « juniperus ». Le β - cédrene a été isolé plus récemment en 1962 de « Juniperus semiglobosa » (3). Quant au β - élémène, lui aussi constituant chimique du genre « juniperus » il a été isolé en 1953 (4) (5).

L' α - cédrene représente 3,2 % de la fraction éthéropétrolique de départ, le β - cédrene 1,6 % et le β - élémène 0,6 %.

En raison de la faible quantité de produit obtenu, il n'a pas été encore possible de déterminer pour aucun de ces composés de quel énantiomère il s'agissait.

Une partie importante de ce travail (chromatographie en phase gazeuse, étude physico-chimique par infrarouge et résonance magnétique nucléaire) a pu être réalisée grâce à des stages effectués par l'un de nous (L.P.) au centre de recherche Roure-Bertrand Dupont, 06, Grasse (France). Les auteurs en remercient le directeur, M. P. TEISSEIRE, ainsi que les responsables des laboratoires de chromatographie et de spectrométrie, MM. A GALFRE et P. ROUILLIER.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un appareil Perkin-Elmer modèle 225. Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été mesurés sur un appareil Varian modèle HA 103. Les déplacements chimiques sont donnés en parties par million (ppm) à partir du tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme étalon interne. Les constantes de couplage sont données en hertz. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone.

Les chromatographies en phase gazeuse (CPG) analytiques ont été effectuées sur les deux appareils suivants : Perkin Elmer 900 et Girdel II ; les CPG préparatives sur les appareils Carlo Erba IV et Intersmat IGC 16. Les temps de rétention sont donnés en minutes et centièmes de minute. La chromatographie sur couches minces (CCM) analytique sur gel de silice a été employée systématiquement pour contrôler les fractions obtenues par chromatographie sur colonne.

Isolement de l' α - cédrene (I) par chromatographie sur colonne.

19 g de fraction neutre éthéro-pétrolique (A) sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité II.

L'élution par le benzène fournit une première fraction, 9,5 g, qui consiste en une huile jaune (A₁). Les fractions ultérieures, 5,5 g contiennent le cédrool (1).

La fraction A₁ est rechromatographiée sur colonne d'alumine d'activité II. L'élution par l'éther de pétrole fournit 4,8 g d'une huile incolore (A₂).

La fraction A₂ est rechromatographiée sur colonne d'alumine d'activité I. La première élution par l'éther de pétrole fournit 1,2 g d'une huile incolore (A₃).

La fraction A₃ rechromatographiée sur colonne de gel de silice imprégné de 10 % de nitrate d'argent est éluee successivement par les mélanges éther de pétrole 90-chlorure de méthylène 10, et éther de pétrole 80-chlorure de méthylène 20. On recueille 0,5 g d'une huile incolore (A₄).

A₄ ne présente qu'une seule tache en CCM : gel de silice GF₂₅₄, hexane 95-tétrachlorure de carbone-5, R_F 0,9, et gel de silice GF₂₅₄ NO₂ Ag 10 %, hexane 95-tétrachlorure de carbone-5, R_F 0,7.

La CPG analytique sur colonne capillaire de carbowax 20 M ne révèle qu'un seul pic.

Caractéristiques physiques du produit A₄ :

IR 3020 cm⁻¹ (ν = CH), 1650 cm⁻¹ (ν C = C), 1380, 1370, 1360 cm⁻¹ (δ CH₂), 810 et 796 cm⁻¹ (δ = CH, double liaison trisubstituée).

RMN 0,94 ppm (s), 1 ppm (s), 0,83 ppm (d, J = 8 Hz); CH₃ - 1,65 ppm (s); CH₂ - C = 5,16 ppm (m) H — C =.

Ces données correspondent à celles de l' α - cédrène telles qu'elles existent dans la littérature (6). De plus la comparaison avec un échantillon authentique a permis d'identifier ce composé.

Séparation de l' α - cédrène (I), du β - cédrène (II) et du β - élément (III) par chromatographie en phase gazeuse.

La séparation est effectuée à partir de la fraction A₄.

CPG analytique de A₄.

2 colonnes capillaires ont été utilisées dans les conditions opératoires suivantes :

Colonne de Carbowax 20 M ; longueur de la colonne 100 mètres, diamètre 0,5 mm, température à 80° durant 30 minutes, puis programmation de 80° à 180°, 2°/mn, débit d'hélium 2,3 ml/mn.

Colonne de silicone SE 30 ; longueur 39 mètres, diamètre 0,4 mm, température, mêmes conditions que ci-dessus mais programmation à raison de 1,5°/mn, débit d'azote 1,1 ml/mn.

temps de rétention : sur carbowax : (I) 71,70; (II) et (III) 73,40. sur silicone : (III) 76,7 ; (I) 79,3 ; (II), 79,9.

CPG préparative de A.

Une colonne de silicone SE 30 à 20 % sur célite 85-100 mesh a été utilisée dans les conditions opératoires suivantes : longueur de la colonne 4 mètres, diamètre 6 mm, température 130°, débit d'hélium 100 ml/mn. On observe 11 pics sur le chromatogramme, dont deux pics nettement prépondérants.

Les produits correspondant à ces deux pics ont été rechromatographiés sur colonne de carbowax 20M à 20 % sur célite 85-100 mesh : les dimensions de la colonne et les conditions opératoires sont identiques à celles indiquées ci-dessus.

Trois produits purs ont été isolés, (I), (II) et (III) dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

(I) : Toutes les caractéristiques physiques sont celles de l' α -cédrene.

(II) : IR 3075 cm⁻¹ (ν = CH₂), 1640 cm⁻¹ (ν C = C),
1385, 1375, 1360 cm⁻¹ (δ CH₂), 885 cm⁻¹ (δ = CH₂).

RMN 0,83 ppm (d, J = 7 Hz), 0,92 ppm (s), 0,96 ppm (s) CH₂-. 4,5ppm (m) = CH.

Ces données correspondent à celles du β -cédrene telles qu'elles existent dans la littérature (7) (2). De plus la comparaison avec un échantillon authentique a permis d'identifier le composé II au β -cédrene.

(III) : RMN 0,97 ppm (s) CH₂-. 1,68 ppm (s), 1,70 ppm (s) CH₂ - C =. 4,74 ppm (m), 5,76 ppm (quartet, J trans = 18Hz, J cis = 10Hz) = CH₂ et Vinyle.

Ces données sont identiques à celles correspondant à un échantillon authentique de β -élémente, ce qui permet d'identifier (III) au β -élémente.

L' α -cédrene et le β -élémane ont également été identifiés par CPG analytique sur colonne de carbowax 20M par comparaison avec le comportement des échantillons authentiques.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) G. ARBIB, A. DIARA, B. DOTTIN, L. PIOVETTI - Annales de l'institut agronomique (Alger) V.I, 1, 1972, p. 11.
- 2) S.A. ACHARYA, H.C. BROWN - J. Org. Chem. 35, 1970, pl 96.
- 3) M.I. GORYAEV, G.A. TOSTIKOV - C.A., 58, 1963, p 9149c.
- 4) F. SORM, M. HOLUB, V. SYKORA, J. MIEZIVA, M. STREIBL, J. PLIVA, B. SCHNEIDER, V. HEROUT - Chem. Coll. Czechos., 18, 1953, p 512.
- 5) V. HEROUT, O. MOLT, F. SORM - Chem. Coll. Czechos., 19, 1954 p 990.
- 6) P. TEISSEIRE, M. PLATTIER, W. WOJNAROWSKI, G. OURISSON - Recherches, N° 16, 1967, p 89.
- 7) M.I. GORYAEV, G.A. TOLSTIKOV - C.A., 56 1962, p 24751.