

## ETUDE DES CONSTITUANTS CHIMIQUES DU BOIS DE CYPRES DU TASSILI, CUPRESSUS DUPREZIANA, A. CAMUS.

### III: Isolement et identification des hydrocarbures sesquiterpéniques: $\beta$ -sélinène, $\gamma$ -acoradiène, $\alpha$ -curcumène et cuparène.

par A. DIARA et L. PIOVETTI

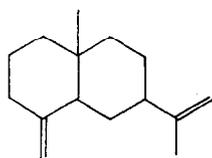
Institut National Agronomique d'Alger, département de Technologie-chimie; Faculté des Sciences d'Alger, département de chimie, laboratoire de chimie organique - chimie des substances naturelles.

#### RESUME

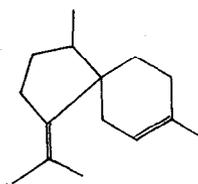
La présente note décrit l'isolement des hydrocarbures sesquiterpéniques  $\beta$ -sélinène (I),  $\gamma$ -acoradiène (II),  $\alpha$ -curcumène (III) et cuparène (IV) à partir du neutre d'un extrait étheropétrolique du bois de cyprès. Nous avons déjà signalé la présence des sesquiterpènes  $\alpha$ -cédreènes,  $\beta$ -cédreène et  $\beta$ -élémente dans cette fraction (1).

Si l'on examine la fréquence avec laquelle ces quatre composés sont distribués dans les Cupressacées, on remarque que le cuparène est largement répandu, particulièrement dans le genre « Junipérus ». Le  $\gamma$ -acoradiène a été découvert récemment dans « Junipérus rigida » (2) et « Chamaecyparis nootkatensis » (3). A notre connaissance, le  $\beta$ -sélinène n'avait pas encore été signalé chez les cupressacées. Quant à l' $\alpha$ -curcumène, on le rencontre seulement dans « chamaecyparis nootkatensis » (3).

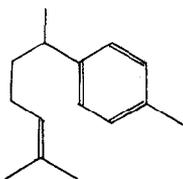
Le  $\beta$ -sélinène représente 0,40% de l'extrait étheropétrolique de départ, le  $\gamma$ -acoradiène 0,30%. L' $\alpha$ -curcumène et le cuparène représentent chacun moins de 0,25%.



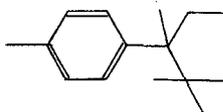
(I)



(II)



(III)



(IV)

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 fréquences sont exprimées en  $\text{cm}^{-1}$ . Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés sur un appareil Variant modèle HA 100. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont donnés en parties par million (ppm) à partir du tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme étalon interne. Les constantes de couplage sont données en Hz. Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone.

Les chromatographies en phase gazeuse (CPG) ont été effectuées sur les appareils suivants: Perkin-Elmer 900, Girdel II, Aerograph autoprep A 700 et Carlo-Erba I. Les temps de rétention sont donnés en minutes et centièmes de minute. La chromatographie sur couches minces (CCM) analytique sur gel de silice G F254 Merck a été employée systématiquement pour contrôler les fractions obtenues par chromatographie sur colonne.

— *Obtention de la fraction (A) contenant les hydrocarbures sesquiterpéniques (1).*

19 g de fraction neutre issue de l'extrait éthéropétrolique du bois de cyprès sont chromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité II. L'élution par l'éther de pétrole fournit 4,8 g d'une huile incolore qui sont rechromatographiés sur colonne d'alumine neutre d'activité I. La première élution par l'éther de pétrole fournit 1,2 g d'une huile incolore (A).

Cette opération, répétée sur 15 g de fraction neutre a fourni 0,8 g de (A).

— *Séparation par chromatographie en phase gazeuse de la fraction (A).*

— C.P.G. analytique.

2 colonnes capillaires sont utilisées dans les conditions opératoires suivantes:

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

Colonne de silicone SE 30; longueur 39 m, 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.

Les chromatogrammes montrent que la fraction (A) contient au moins 30 composés dont plus de la moitié ne sont présents qu'en très faible quantité. Les 3 pics principaux correspondent aux sesquiterpènes  $\alpha$ -cédrène,  $\beta$ -cédrène et  $\beta$ -élémane (1). Viennent ensuite 4 pics dont les temps de rétention ( $t_R$ ) sont donnés dans le tableau suivant: (les pics sont numérotés de 1 à 4 et de 1' à 4' suivant leurs temps de rétention croissants).

Colonnes	Pics	$t_R$	Remarques
Carbowax 20 M	1	82,95	
	2	83,30	
	3	83,60	
	4	86,90	
Silicone SE 30	1'	85,90	— Pic présentant un épaulement
	2'	86,80	(mélange).
	3'	87,80	— Pic présentant un épaulement
	4'	89,60	(mélange).

#### — C.P.G. préparative.

Les produits correspondant aux 4 pics de C.P.G. analytique précédents sont isolés au moyen de deux colonnes. Ces dernières sont utilisées dans les conditions opératoires suivantes:

Colonne de silicone SE30 à 18% sur célite 90-100 mesh; longueur 6 m, diamètre 9,5 mm, température 130°, débit d'hélium 300 ml/mn.

Colonne de carbowax 20 M à 20% sur célite 80-100 mesh; longueur 4 m, diamètre 6 mm, température 130°, débit d'hélium 110 ml/mn.

Une première séparation est d'abord effectuée sur colonne de silicone SE30. Les produits obtenus sont ensuite purifiés sur colonne de carbowax 20M.

On isole ainsi 4 composés purs (I), (II), (III) et (IV) dont les caractéristiques physiques sont les suivantes:

(I) = IR 3090  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu = \text{CH}_2$ ); 1645  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu \text{ C}=\text{C}$ ); 1375  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{CH}_3$ ); 885  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta = \text{CH}_2$ ).

RMN  $\delta = 0,71$  (3H,S)  $\text{CH}_3$ ; 1,71 (3H,S)  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$ ; 4,40, 4,66 (4H, 2m)  $2\text{H}_2\text{C}=\text{}$ .

Ces données sont identiques à celles correspondant aux spectres IR et de RMN d'un échantillon authentique de  $\beta$ -sélinène. Ce qui permet d'identifier (I), au  $\beta$ -sélinène.

(II) = IR 3050  $\text{cm}^{-1}$ , 3010  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu=\text{CH}$ ); 1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$  faible); 1375  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{CH}_3$ ); 795  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta=\text{CH}$ , double liaison trisubstituée).

RMN  $\delta=0,85$  (3H, d,  $J = 7$  Hz)  $\text{CH}_3$ ; 1,60, 1,68 (9H,2S) 3  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$ ; 5,28 (1H,m)  $=\text{CH}$ .

Ces données correspondent à celles du  $\gamma$ -acoradiène telles qu'elles existent dans la littérature (3), (4). De plus la comparaison du spectre de RMN avec celui d'un échantillon authentique a permis d'identifier le composé (II) au  $\gamma$ -acoradiène.

(III)=IR 3090  $\text{cm}^{-1}$ , 3050  $\text{cm}^{-1}$ , 3020  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu=\text{CH}$ ); 1645  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ); 1515  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$  benzénique); 1375  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_3$ ); 810  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$  benzénique).

RMN=1,17 (3H, d,  $J=7$  Hz)  $\text{CH}_3$ ; 1,47 (3H, S)  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$ ; 1,63 (3H, S)  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{}$ ; 2,27 (3H, S)  $\text{CH}_3$  sur noyau aromatique; 2,60 (1H sextuplet)  $\text{CH-CH}_3$ ; 5,02 (1H, m)  $=\text{CH}$ ; 6,95 (4H, S) 4H benzéniques.

Ces données correspondent à celles de l' $\alpha$ -curcumène telles qu'elles existent dans la littérature (3). De plus la comparaison du spectre IR avec celui d'un échantillon authentique a permis d'identifier le composé (III) à l' $\alpha$ -curcumène.

(IV) = IR 3100  $\text{cm}^{-1}$ , 3060  $\text{cm}^{-1}$ , 3040  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C} = \text{CH}$ ; 1640  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C} = \text{C}$ ); 1515  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C} = \text{C}$  benzénique); 1385  $\text{cm}^{-1}$ , 1375  $\text{cm}^{-1}$ , 1365  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_3$ ); 810  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta \text{CH}$  benzénique).

RMN  $\delta = 0,54$  (3H, S), 1,05 (3H, S), 1,23 (3H, S)  $\text{CH}_3$ ; 2,28 (3H, S)  $\text{CH}_3$  sur noyau aromatique; 7,05 (4 H, m) 4 H benzéniques.

Ces données sont identiques à celles correspondant aux spectres IR et de RMN d'un échantillon authentique de cuparène. Ce qui permet d'identifier (IV) au cuparène.

Dans la publication précédente (A. DIARA, L. PIOVETTI, Annales de l'Institut National Agronomique d'Alger, vol. II, 2, 1973) la fraction contenant les hydrocarbures sesquiterpéniques correspond à la lettre (A<sub>3</sub>).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) DIARA A., PIOVETTI L., 1973 - Annales de l'Institut National Agronomique (Alger), Vol. II, n. 2, actuellement sous presse.
- (2) TOMITA B., HIROSE Y., 1970 - Tetrahedron letters, pp. 143-144.
- (3) ANDERSEN N. H., SYRDAL D. D., 1970 - Phytochem., 9, pp. 1325-1340.
- (4) TOMITA B., ISONO T., HIROSE Y., 1970 - Tetrahedron Letters, pp. 1371-1372.