

31. Etudes sur les matières végétales volatiles. XLIII¹⁾.

Présence de nérolidol dans des huiles essentielles de papilionacées

par Y. R. Naves.

(5 VII 46)²⁾

Il y a près de cinquante ans, *Thoms* découvrit dans le baume du Pérou un alcool qu'il nomma péruviol³⁾ et que, quinze ans plus tard, les chimistes de *Schimmel & Cie.* identifièrent avec le nérolidol⁴⁾. Le baume du Pérou en contient, libre ou sous forme d'esters, environ 2 %⁵⁾.

On considère généralement que le baume est le produit de sécrétions pathologiques⁶⁾. Cette hypothèse me paraît devoir être limitée à l'élaboration des constituants aromatiques, appartenant aux séries benzylique et cinnamique. On peut les considérer comme dérivant fondamentalement de substances mères qui renferment le squelette du phényl-n-propane⁷⁾. *Haworth* a formulé une hypothèse qui lie les dérivés du type p-hydroxycinnamique et les terpénoïdes, il serait cependant bien osé de rattacher à une même origine les constituants spécifiquement «balsamiques» et le nérolidol.

Tandis que les essais de distillation d'huile essentielle à partir de la plante d'où l'on tire le baume du Pérou véritable: *Myroxylon Pereirae* (Royle) Klotzsch.⁸⁾ pratiqués jusqu'à présent⁹⁾ n'avaient rien fait connaître sur la nature exacte des constituants essentiels d'origine physiologique ou apparaissant comme telle, j'ai obtenu à partir de l'extrait acétonique du bois une huile essentielle renfermant environ 65 % de d-nérolidol.

On rencontre au Brésil, et plus particulièrement dans les Etats de Rio et de Minas Geraes diverses légumineuses-papilionacées de la série des sophorées, voisines de *M. Pereirae*, connues sous les noms de

¹⁾ XLIIème communication: *Helv.* **29**, 1450 (1946).

²⁾ Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *L. Givaudan & Cie S.A.*, le 11 déc. 1946.

³⁾ *B. Dtsch. Pharm. Ges.* **8**, 264 (1898); *Arch. Pharm.* **237**, 271 (1899).

⁴⁾ *Ber. Schimmel*, Apr. 1914, 75.

⁵⁾ *Cfr. Ruzicka*, *Helv.* **6**, 483 (1923).

⁶⁾ Voy. notamment: *Flückiger*, *Pharmakognosie des Pflanzenreiches*, p. 137, Berlin (1891); *Tschirch*, *Trog*, *Arch. Pharm.* **232**, 70, 91 (1894); *Vogl*, *Kommentar*, p. 461 (1892); *Moeller*, *Z. allg. österr. Apoth. Ver.* **34**, 27 (sept. 1896); *Thoms*, *B. Dtsch. Pharm. Ges.* **8**, 264 (1898); *Preuss*, *ibid.*, **10**, 306 (1900); *Tschirch*, *Harze und Harzbehälter*, p. 163, Leipzig (1900).

⁷⁾ *Haworth*, *Soc.* **1942**, 448.

⁸⁾ *Bonplandia* V. 275 (1857); = *Myroxylon balsamum* (L.) Harms. var. *β-Pereirae* (Royle) Baillon, *Traité Bot. Méd.*, p. 676, Paris (1883).

⁹⁾ *Cfr. Peckolt*, *Z. allg. österr. Apoth. Ver.* **17**, 49 (1879); *Jahresb. Pharm.* **1879**, 59.

cabureicica, cabreuva, cabreila, cabruiva, très utilisées pour la production de bois d'œuvre, dont les baumes, analogues au baume du Pérou et souvent confondus avec lui, ont été décrits en particulier par *Tschirch*¹⁾, et dont l'huile essentielle du bois a été mentionnée par *Peckolt* et par *Schimmel & Cie.*²⁾. Il s'agit notamment de *Myrocarpus fastigiatus* et *M. frondosus* Allem.

L'huile essentielle du bois, mise sur le marché en grosses quantités depuis quelques temps, est caractérisée par l'absence de proportions notables de constituants aromatiques et par l'abondance des produits sesquiterpéniques. J'ai découvert qu'elle renferme près de 80 % de *d*-nérolidol, et près de 2,5 % de farnésol en dehors de quelques constituants mineurs qui seront décrits plus tard.

Ces constatations démontrent qu'il est nécessaire de considérer distinctement les productions «physiologiques» et les productions «pathologiques» chez les espèces baumières ou résinifères, à la fois par intérêt scientifique et par intérêt technique. Elles nous livrent une source intéressante d'un corps rarement rencontré en abondance dans les huiles essentielles. En effet, en dehors de fractions dans lesquelles il est concentré à la suite du traitement industriel de grosses quantités de diverses essences³⁾, cet alcool ne pouvait être extrait que d'essences rarement commerciales: essence de fruits d'*Amomum xanthioides* Wallich (zingibéracée) du type à odeur non camphrée⁴⁾; essence de *Melaleuca viridiflora* (myrtacée) du type à odeur rosée⁵⁾; essence de la liane *Dalbergia parviflora* Roxb. (légumineuse-papilionacée-ptérocarpée)⁶⁾.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*, les déterminations macroanalytiques par M. *Reymond*. Les points de fusion sont corrigés.

Huile essentielle de bois de Myrozydon Pereira. 1200 gr. de bois du tronc comprenant le bois secondaire, le liber et le parenchyme cortical secondaire ou phelloderme, avec des lambeaux de l'assise génératrice corticale ou phellogène, ont été réduits en sciure et extraits par l'acétone à froid. L'extrait acétonique a été soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau surchauffée à 130—140° sous 40 mm. environ. Ce traitement a livré 3,1 gr. d'essence, soit 0,258 % :

$d_{20} = 0,9214$; $n_D^{20} = 1,49057$; $n_D^{20} = 1,49440$; $n_F^{20} = 1,50368$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 131,2$;

¹⁾ Handbuch der Pharmakognosie, 2e partie, 1045, Leipzig (1925); voy. ég. *Freise*, Pharm. Zentralh. **74**, 223 (1933), d'après Pharm. Zeit. **78**, 645 (1933).

²⁾ Catal. exp. nation. Rio, p. 48 (1866); Ber. *Schimmel*, Apr. **1896**, 69. Huile ess. d'écorce: *Freise*, Perfumery Record, **23**, 82 (1932).

³⁾ Palmarosa: *Elze*, Ch. Z. **34**, 85 (1910); citronelle: ibid.; **37**, 1422 (1913); lemon-grass: *Naves*, Parf. France **9**, 64, 70 (1930).

⁴⁾ *Kariyone*, *Yoshida*, J. Pharm. Soc. Jap. **50**, 86 (1930).

⁵⁾ *Jones*, *Harvey*, Proc. Roy. Soc. Queensland, **47**, 92 (1936); *Jones*, *Haenke*, ibid. **48**, 41 (1937).

⁶⁾ *Spoelstra*, R. **50**, 433 (1931); Cfr. *Spoon*, B. Afd. Handelsmuseum van de Kon. Vereen. Koloniaal Inst., N° 60.

qui ont été fractionnés par distillation dans un ballon de *Widmer*. Il a été obtenu 2,0 gr. de fraction constituée essentiellement de nérolidol:

$$\begin{aligned} p. d'eb. &= 112-114^{\circ}/1,5 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8798; n_D^{20} = 1,47694; \\ n_D^{20} &= 1,48021; n_F^{20} = 1,48815; (n_F - n_C) \times 10^4 = 112,1; \\ [\alpha]_D &= +13,64^{\circ}; RM_D = 71,78 \text{ (Calculée} = 71,59) \\ C_{15}H_{26}O \text{ (222,208)} &\quad \text{Calculé C 81,00 H 11,80\%} \\ &\quad \text{Trouvé ,, 80,93 ,, 11,98\%} \end{aligned}$$

Huile essentielle de cabreuva. C'est un liquide incolore à odeur rosée et santalacée, de caractères:

$$\begin{aligned} d_4^{20} &= 0,8875; n_D^{20} = 1,47994; n_D^{20} = 1,48322; n_F^{20} = 1,49118; \\ (n_F - n_C) \times 10^4 &= 112,4; \alpha_D = +8,34; \text{Indice d'esters} = 2,2; \\ \text{Alcools \% (en } C_{15}H_{26}O) &\text{, par phtalisation pyridinée} = 3,56; \\ &\text{par formylation à froid} = 82,9. \end{aligned}$$

La distillation a donné environ 80% de nérolidol:

$$\begin{aligned} p. d'eb. &= 112-114^{\circ}/1,5 \text{ mm.}; d_4^{20} = 0,8808; n_D^{20} = 1,47787; \\ n_D^{20} &= 1,48114; n_F^{20} = 1,48908; (n_F - n_C) \times 10^4 = 112,1; \\ [\alpha]_D^{20} &= +13,32^{\circ}; RM_D = 71,81 \text{ (Calculée} = 71,59). \\ C_{15}H_{26}O \text{ (222,208)} &\quad \text{Calculé C 81,00 H 11,80\%} \\ &\quad \text{Trouvé ,, 81,16 ,, 11,73\%} \end{aligned}$$

10 gr. ont été oxydés par le mélange chromique et ont donné la semicarbazone du farnésal, p. de f. = 135—136° (essai de mélange).

$$\begin{aligned} C_{16}H_{27}ON_3 \text{ (277,240)} &\quad \text{Calculé C 69,25 H 9,82 N 15,16\%} \\ &\quad \text{Trouvé ,, 69,12 ,, 9,62 ,, 15,30\%} \end{aligned}$$

Les fractions succédant au nérolidol ont été phtalisées, en présence de benzène bouillant, de la manière habituelle. La fraction alcoolique régénérée des esters phtaliques par saponification pesait 0,5 gr. (au départ de 20 gr. d'essence). 0,1 gr. ont été convertis en nitro-3-phtalate fondant à 93,5—94° (essai de mélange avec le produit du farnésol synthétique). 0,4 gr. ont été oxydés par l'acide chromique et ont conduit à la semicarbazone du farnésal fondant à 134—135° (essai de mélange).

RÉSUMÉ.

Le *d*-nérolidol présent dans le baume du Pérou n'est pas ou n'est qu'en partie le fruit de processus pathologiques. Associé à une petite proportion de farnésol, il constitue plus de 80 % des essences de bois de *Myrocarpus fastigiatus* et de *M. frondosus* Allem. (légumineuses-papilionacées)¹⁾.

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

¹⁾ L'exploitation des huiles essentielles mentionnées ci-dessus comme matières premières de nérolidol, de farnésol et de dérivés de ces alcools a fait l'objet d'une demande de brevet d'invention de *L. Givaudan & Cie, S. A.*