

**51. Etudes sur les matières végétales volatiles. XLV<sup>1)</sup> — Présence d'ionones dans l'essence concrète de *Boronia megastigma* Nees.**

par Y. R. NAVES et G. R. PARRY.

(23 XII 46)

*Boronia megastigma* Nees. est une rutacée-rutoïdée appartenant à la série des boroniées, section des hétérandrées<sup>2)</sup>. C'est une plante buissonnière, indigène en Australie occidentale et cultivée dans l'Etat de Victoria. On trouve dans le commerce, depuis une vingtaine d'années, l'extrait (essence concrète), d'origine australienne, obtenu par le traitement des fleurs au moyen de benzène ou d'éther de pétrole, et l'essence absolue, qui est la fraction de l'essence concrète soluble dans l'alcool<sup>3)</sup>.

La seule étude de produits de pureté certaine<sup>4)</sup> est due à *Penfold*. Cet auteur a identifié parmi les constituants, la  $\beta$ -ionone, en préparant sa semicarbazone, caractérisée par son apparence physique, par son p. de f. 145—146° et par l'épreuve du mélange avec la semicarbazone de la  $\beta$ -ionone synthétique.

L'un de nous a extrait au benzène l'essence concrète de 58 kg. de fleurs et de feuilles récoltées aux environs de Melbourne. Il est très ardu d'isoler les fleurs, ainsi qu'on l'a déjà noté, et, tandis que le rendement en essence concrète fut de 0,52 %, il s'éleva à 1,23 % sur un petit lot de fleurs triées, mais sans modification notable du parfum.

L'essence concrète est molle, intensément colorée en vert par la chlorophylle. L'odeur est violente, elle rappelle d'abord l'oseille et l'épinard hachés et les bourgeons foliaires du cassis et ensuite, après évaporation partielle, l'infusion de thé et l'eugénol.

La fraction soluble dans l'alcool à la température atmosphérique, obtenue de 180 gr. d'essence concrète, traitée à 140° sous 30 à 35 mm. par un courant de vapeur d'eau, a livré 13,2 % d'un distillat visqueux, jaune verdâtre, renfermant 18,6 % de produits oximables (pourcentage exprimé en ionones).

<sup>1)</sup> XLIVème communication: *Helv.* **30**, 278 (1947).

<sup>2)</sup> Description botanique: *Bentham, Flora Australensis*, **1**, 320; *Garner, Australasian J. Pharm.* **1926**, 932.

<sup>3)</sup> Extraction du parfum: *Blogg, Perfumery Record* **13**, 196 (1922); *Pentacost, ibid.* 291; *Penfold, Proc. Roy. Soc. Western Australia* **14**, 1 (1927); *Naves, Mazuyer, Les parfums naturels*, 195, Paris 1939.

<sup>4)</sup> Cfr. *Naves, Mazuyer*, loc. cit.

Les caractères de ce distillat diffèrent de ceux de produits décrits précédemment<sup>1)2)</sup>.

21 gr. ont été traités par l'alcool absolu, abandonnant 2,2 gr. de paraffines. La fraction soluble a cédé à la lessive de soude 0,6 gr. de phénols, représentés presque exclusivement par l'eugénol. Les produits non phénoliques distillés ont livré 4,8 gr. de fractions à forte odeur d'ionones, distillant entre 100 et 120° sous 3 mm., qui ont été traitées par l'acétate de semicarbazide.

Les 3,2 gr. de semicarbazones, d'aspect graisseux, de p. de f. = 132—136°,  $[\alpha]_D = +26,43^\circ$ , répondaient à l'analyse  $C_{14}H_{23}ON_3$ . Ce mélange a livré, par recristallisations, 2,0 gr. de semicarbazone de  $\beta$ -ionone considérée comme pure, p. de f. = 145—146°;  $[\alpha]_D = 0^\circ$ , jaunissant à la lumière, dont le mélange avec la semicarbazone de la  $\beta$ -ionone synthétique de p. de f. = 149° fondait à 146—147°.

Cette semicarbazone a été hydrolysée par la méthode de Kon<sup>3)</sup>. La  $\beta$ -ionone obtenue, sensiblement pure, a fourni la semicarbazone de p. de f. = 149° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone de p. de f. = 128,5—129° connues. Il est possible que les différences de p. de f., d'aspect, de solubilité que nous avons relevées entre la semicarbazone obtenue à partir de l'essence et la semicarbazone préparée à partir de l'ionone régénérée ou d'ionone synthétique, soient dues à la stéréoisométrie des  $\beta$ -ionones; la stéréomutation accompagnerait l'hydrolyse de la semicarbazone de p. de f. = 145—146°.

Les fractions du mélange des semicarbazones initialement les plus solubles ont livré 0,25 gr. de semicarbazone de p. de f. = 140—141° et  $[\alpha]_D = +270^\circ$ , dont le mélange avec la semicarbazone de *d,l*- $\alpha$ -ionone de p. de f. = 142—143° fond à 140—141°. L'hydrolyse a donné 0,16 gr. de produit brut et 0,10 gr. d'un mélange distillé d' $\alpha$ -ionone dextrogyre et d' $\alpha$ -ionone racémique. Le pouvoir rotatoire de la semicarbazone de *d*- $\alpha$ -ionone, qui sera décrite ultérieurement, est  $[\alpha]_D = +433^\circ$  (benzène;  $c = 4$ ) et le p. de f. de ce dérivé: 157—157,5°.

L'essence concrète de *Boronia megastigma* renferme donc un mélange d' $\alpha$ -ionones et de  $\beta$ -ionone contenant environ 5% des premières, dont  $2/5$ èmes d' $\alpha$ -ionone racémique. Etant donné les conditions d'exécution de nos études, il semble exclu que cette dernière ait pu être engendrée *in vitro* par l'isomérisation de  $\beta$ -ionone.

La connaissance du  $\beta$ -carotène, de la xanthophylle et de produits apparentés fut reliée à la découverte de  $\beta$ -ionone dans l'essence de

<sup>1)</sup> Penfold a saponifié plusieurs extraits par la solution alcoolique de potasse; ce traitement détruirait les ionones (cfr. Tiemann, B. **31**, 879 (1898); Naves, Helv. **29**, 92 (1946)).

<sup>2)</sup> Les déchets de l'extraction, comprenant notamment les «purges» ont donné encore 3,2 gr. d'essence déparaffinée.

<sup>3)</sup> Soc. **1930**, 1618; Heilbron, Johnson, Jones, Spinks, Soc. **1942**, 732.

Boronia. Nous connaissons aujourd'hui la structure d'un certain nombre de produits végétaux optiquement actifs renfermant le radical  $\alpha$ -ionylidène ou un élément en dérivant: l' $\alpha$ -carotène<sup>1)</sup>; la xanthophylle<sup>2)</sup>; l' $\alpha$ -carotène-époxyde et le xanthophylle-époxyde<sup>3)</sup>; la flavoxanthine et la chrysanthémaxanthine<sup>4)</sup>. Ceci nous rend d'emblée familière la découverte de l' $\alpha$ -ionone active et de son satellite racémique. Il serait intéressant d'étudier la fraction cétonique à odeur et réactions d'ionones du chromatogramme de l'extrait de la „Veilchenmoos“ des rochers, l'algue *Trentepohlia iolithus*(L.)Wallr. (*Chroolepus iolithus* Ag.) (trentepohliacée; chroolepidacée), dont *Tischer* a montré par divers essais l'origine enzymatique<sup>5)</sup>. L'extrait contient encore l' $\alpha$ -carotène, le  $\beta$ -carotène, la xanthophylle et la zéaxanthine. En outre, un radical ionylidène porteur de l'activité optique, mais possédant une insaturation semi-cyclique, entre dans la structure de l'ambréine du cachalot<sup>6)</sup>.

### Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Hohl*. Les p. de f. sont corrigés.

*Distillat d'essence concrète de Boronia megastigma*. — 180 gr. traités comme il a été dit ont donné 23,8 gr. de distillat ayant pour caractères:

$d_4^{20} = 0,9393$ ;  $n_C^{20} = 1,49058$ ;  $n_D^{20} = 1,49497$ ;  $n_F^{20} = 1,50561$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 150,3$ ;  $[\alpha]_D = -1,12^\circ$ ; I. acides = 3,8; I. esters = 91,0; I. carbonyle = 54,2.

Traité par 3 fois son poids d'alcool absolu, ce produit a abandonné 2,2 gr. de paraffines. La fraction soluble a été traitée par la lessive de soude à 5% froide. Il a été régénéré 0,6 gr. de phénols à odeur forte d'eugénol, donnant avec un rendement de 80% l'éther dinitrophénylique de ce dernier: aiguilles jaune-vertâtre, p. de f. = 115—115,5° (essai de mélange)<sup>7)</sup>.

L'essence isolée des résidus et des «purges» de l'extraction pesait 3,2 gr. après déparaffinage. Ses caractères étaient les suivants:

$d_4^{20} = 0,9102$ ;  $n_C^{20} = 1,48138$ ;  $n_D^{20} = 1,48523$ ;  $n_F^{20} = 1,49478$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 134,0$ ; I. acides = 41,9; I. esters = 67,2; I. carbonyle = 121 (41,45% en  $C_{18}H_{20}O$ ).

Les paraffines ont été recristallisées dans l'acétone. Leur p. de f. est 58—59°. Il s'agit de n-heptacosane.

$C_{27}H_{56}$  (380,718) Calculé C 85,17 H 14,83%  
Trové „ 84,93 „ 15,08%

*Semicarbazones*. — La fraction neutre a été distillée et les 4,8 gr. recueillis entre 100 et 120°/3 mm., traités par l'acétate de semicarbazide, ont donné 3,2 gr. de semicarbazones p. de f. = 132—136°;  $[\alpha]_D = +26,43^\circ$  (benzène; c = 4).

$C_{14}H_{23}ON_3$  (249,348) Calculé C 67,43 H 9,30 N 16,85%  
Trové „ 67,51 „ 9,54 „ 16,78%

<sup>1)</sup> Karrer, Morf, Walker, Helv. **16**, 975 (1933).

<sup>2)</sup> Kuhn, Grundmann, B. **67**, 597 (1934).

<sup>3)</sup> Karrer, Jucker, Rutschmann, Steinlin, Helv. **28**, 1146 (1945).

<sup>4)</sup> Karrer, Jucker, Helv. **28**, 302 (1945).

<sup>5)</sup> Z. physiol. Ch. **243**, 117 (1936). L'huile essentielle fut préparée par Bamberger et Landsiedl, M. **21**, 571 (1900), mais non étudiée.

<sup>6)</sup> Ruzicka, Lardon, Helv. **29**, 912 (1946); Lederer, Marx, Mercier, ibid. 1354.

<sup>7)</sup> Naves, Grampoloff, Helv. **25**, 1513 (1942).

Ce mélange a été recristallisé dans l'alcool méthylique à 60%, puis dans l'alcool éthylique 95%. Il a été obtenu:

1<sup>o</sup> — 2 gr. de semicarbazone de  $\beta$ -ionone, p. de f. = 145—146<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D = 0^o$ , dont le mélange avec la semicarbazone de  $\beta$ -ionone synthétique de p. de f. = 149<sup>o</sup> fond à 146—147<sup>o</sup>. La première se présente sous la forme de feuillets d'aspect graisseux, la seconde sous celle de fines aiguilles flexibles, moins solubles dans l'alcool.

1,85 gr. de semicarbazone et 30 cm<sup>3</sup> de pentane ont été additionnés en l'espace de 6 heures, à la température du laboratoire, de 30 cm<sup>3</sup> de solution demi-normale d'acide sulfurique et le mélange a été agité encore trois heures. La cétone isolée (1,35 gr.) a été distillée, donnant 0,9 gr.:

p. d'éb. = 100—103% / 3,1 mm.;  $d_4^{20} = 0,945$ ;  $n_C^{20} = 1,51408$ ;  $n_D^{20} = 1,51973$ ;  $n_F^{20} = 1,53364$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 193,6$ .

Nous en avons préparé la semicarbazone de p. de f. = 149<sup>o</sup> et la dinitro-2,4-phénylhydrazone de p. de f. = 128,5—129<sup>o</sup>, qui ont été soumises à l'essai de mélange avec les dérivés de la cétone synthétique. La dinitro-phénylhydrazone a été analysée:

$C_{19}H_{24}O_4N_4$  (372,406)    Calculé C 61,28 H 6,50 N 15,04%  
Trouvé „ 61,17 „ 6,47 „ 15,19%

2<sup>o</sup> — Les fractions initialement les plus solubles du mélange des semicarbazones ont donné 0,25 gr. de produit p. de f. = 140—141<sup>o</sup>;  $[\alpha]_D = + 270^o$  (benzène; c = 4), dont le mélange avec la semicarbazone de *d,l*-ionone de p. de f. = 142—143<sup>o</sup> fond à 140—141<sup>o</sup>. L'hydrolyse par 4,0 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique en solution demi-normale a donné 0,15 gr. de produit brut dont nous avons obtenu 0,10 gr. de produit rectifié:

p. d'éb. = environ 100% / 3,8 mm.;  $d_4^{20} = 0,930$  (à 0,005 près; méthode par gravité);  $n_D^{20} = 1,4984$ ;  $[\alpha]_D = + 244^o$  (à 6<sup>o</sup> près).

L'ionone a été isomérisée en  $\beta$ -ionone selon Köster<sup>1)</sup> par l'action de la solution d'éthylate de sodium obtenue à partir de 0,02 gr. de sodium et de 0,5 cm<sup>3</sup> d'alcool. Après 72 h. de contact à la température du laboratoire, l'ionone a été isolée et transformée en semicarbazones. La semicarbazone de  $\beta$ -ionone, isolée par cristallisations dans l'alcool méthylique, fondait à 149<sup>o</sup> (essai de mélange).

### RÉSUMÉ

L'essence concrète de *Boronia megastigma* Nees., préparée par l'un de nous, renferme, outre de l'eugénol, un mélange de  $\beta$ -ionone, de *d*- $\alpha$ -ionone et de *d,l*- $\alpha$ -ionone.

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

Laboratoire de recherche de *Alfred Lawrence & Co., Ltd.*,  
Melbourne, Australie.

<sup>1)</sup> Köster, B. 77, 555 (1944).