

## 6. Zusammenfassung-

Mit Hilfe dreidimensionaler *Fourier*-Methoden wurde die Struktur des basischen Kupferbromids  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  ermittelt. Die Substanz krystallisiert monoklin. Die Dimensionen der Elementarzelle sind:  $a = 6,06 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,14 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,64 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93^\circ 30'$ . Die Zelle enthält ein Formelgewicht. Die Raumgruppe ist  $C_{2h}^2 - P\ 2_1/m$ . Die Kupferatome sind in pseudohexagonalen Schichten in der Ebene  $(0yz)$  angeordnet. Die Bromatome und Hydroxylgruppen befinden sich zu beiden Seiten der Schicht. Die Hydroxylgruppen umgeben die Kupferatome in etwas verzerrter quadratischer Koordination. Die Struktur ist ausgesprochen schichtartig und kann als monokline Abwandlung der Magnesiumhydroxyd-Struktur ( $C_6$ -Typ) aufgefasst werden.

Die Röntgendiagramme für die vorliegende Arbeit wurden am Chemischen Institut der Universität Uppsala (Schweden) aufgenommen. Dort wurde auch ein Teil der theoretischen Arbeit ausgeführt, die dann am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern abgeschlossen wurde. Herrn Prof. Dr. G. Hägg, Uppsala, und Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern, sei hier gedankt für ihre Unterstützung und ihr reges Interesse, ebenso dem Stiftungsrate der *Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie* für seine grosszügige finanzielle Unterstützung.

Universität Uppsala (Schweden), Chemisches Institut.

Universität Bern, Institut für anorganische und physikalische Chemie.

---

## 59. Etudes sur les matières végétales volatiles LX<sup>1</sup>). Présence d'époxy-dihydrocaryophyllène (Caryophylloxyd de Treibs) dans l'extrait benzénique de bourgeons floraux du giroflier

par Yves-René Naves.

(24 I 48)

On sait que l'huile essentielle des bourgeons floraux du giroflier (*Eugenia caryophyllata* Thunb.; Myrtacée) ou «clous» de girofle, renferme notamment, à côté de 70 à 90% d'eugénol, de l'acétate de ce phénol<sup>2</sup>) et 5 à 12% de caryophyllène (considéré comme un mélange d' $\alpha$ -et de  $\beta$ -caryophyllènes<sup>3</sup>)). Tout récemment, Treibs a isolé de cette essence un époxy-dihydrocaryophyllène («Caryophylloxyd»), identique au produit résultant de l'oxydation du caryo-

<sup>1)</sup> LIXème communication: *Helv.* **31**, 156 (1948).

<sup>2)</sup> 2 à 3% suivant *Erdmann*, J. pr. Chem. [2] **56**, 143 (1897); 7 à 17% suivant *Spurge*, *Pharm. J.* **70**, 757 (1903).

<sup>3)</sup> *Deussen*, A. **356**, 1 (1907); cf. *Naves, Perrottet, Helv.* **24**, 790 (1941).

phyllène par l'oxygène, l'acide perbenzoïque ou l'acide pervanadique<sup>1</sup>). Il a supposé que le caryophyllène pourrait être la substance-mère biologique de cet époxyde.

L'étude d'un extrait benzénique de «clous» de girofle, obtenu industriellement, mais exempt des «purges», c'est-à-dire des produits entraînés avec le benzène au cours de la récupération du solvant retenu par le tourteau, opération effectuée dans un courant de vapeur d'eau, m'a montré l'absence de caryophyllène, tandis que l'époxy-dihydrocaryophyllène a pu être décelé en proportion faible. Ensuite j'ai traité le tourteau, prélevé dans l'appareil extracteur après complet égouttage et avant la récupération du solvant retenu, par la vapeur d'eau, et j'ai obtenu alors une huile essentielle constituée en majeure partie de caryophyllène accompagné, notamment, de benzoate de benzyle.

Ainsi donc, contrairement à la supposition émise par *Treibs*, l'époxy-dihydrocaryophyllène ne proviendrait pas de la transformation biologique du caryophyllène<sup>2</sup>). Ce dernier serait engendré sous l'action de la vapeur d'eau à partir de substances plus complexes, insolubles dans le benzène.

Je rappelle que j'ai constaté et interprété de semblables faits relativement à la fleur du *Cananga odorata* Hook. fil. et Thomson (Anonacée) ou ylang-ylang<sup>3</sup>). L'huile essentielle d'ylang-ylang renferme 60 à 65% d'un mélange complexe de sesquiterpènes<sup>4</sup>) tandis que l'essence concrète obtenue par l'épuisement des fleurs au moyen d'éther de pétrole ou de benzène n'en renferme pas. Ces constatations ont été renouvelées par *Trabaud*<sup>5</sup>) et par *Garnier* et *Defaud*<sup>6</sup>).

L'absence des sesquiterpènes dans les bourgeons floraux du giroflier appuie la généralisation tirée d'autres exemples suivant laquelle les éléments floraux sont apparemment dépourvus de terpènes et de sesquiterpènes<sup>7</sup>)<sup>8</sup>).

### Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et les autres déterminations analytiques par M. *G. Reymond*.  $\Delta n$  représente  $(n_F - n_C) \times 10^4$ ; les F. sont corrigés.

<sup>1</sup>) *B.* **80**, 63 (1947).

<sup>2</sup>) A moins que le caryophyllène libéré dans la plante ne soit aussitôt transformé en époxy-dihydrocaryophyllène.

<sup>3</sup>) *Glichitch, Naves*, Parfums de France **8**, 350 (1930); **10**, 41 (1932); *Naves, Mazuyer*, Les parfums naturels, p. 292, Paris (1939).

<sup>4</sup>) *Glichitch, Naves*, Parfums de France **10**, 10 (1932); ce mélange renferme du caryophyllène.

<sup>5</sup>) *Perfumery Record* **28**, 406 (1937).

<sup>6</sup>) *Guenther*, American Perfumer, nov. 1938, p. 44.

<sup>7</sup>) *Naves, Mazuyer*, loc. cit. p. 160.

<sup>8</sup>) *Naves, Grampoloff*, Helv. **25**, 1505 (1942).

*Extrait (résinoïde) benzénique de girofle.* L'extrait a été obtenu industriellement à partir de girofle de Zanzibar de 1re catégorie<sup>1)</sup>, avec un rendement de 17,6%. Le produit frais était un liquide vert clair, limpide, visqueux:

$d_{20} = 1,066$ ;  $n_D^{20} = 1,5341$ ;  $\alpha_D = -0,33^\circ$ ; phénols (en volume, par absorption dans la lessive de soude à 5% froide) = 83,4%.

*Phénols.* 500 gr. d'extrait traité par la lessive de soude à 5% à froid contre du benzène ont donné 387 gr. de fraction phénolique constituée apparemment d'eugénol sensiblement pur.

*Acétate d'eugényle.* Les produits non phénoliques ont été fractionnés par distillation. Il a été obtenu 72 gr. d'acétate d'eugényle:

$E_{3,2} = 120-121^\circ$ ;  $d_4^{20} = 1,0806$ ;  $n_C^{20} = 1,51558$ ;  $n_D^{20} = 1,52048$ ;  $n_F^{20} = 1,53238$ ;  $\Delta n = 168,0$ ;  $\Delta n/d = 155,5$ ;  $RM_D = 58,06$  (calculé 56,84).

$C_{12}H_{14}O_3$  (206,232) Calculé C 69,88 H 6,84 —OCH<sub>3</sub> 15,09%  
Trouvé „ 70,06 „ 6,08 „ 14,83%

Cet ester était précédé de fractions plus légères (18 gr.):

$E_{2,2} = 89-96^\circ$ ;  $d_{20} = 0,943-0,950$ ;  $n_D^{20} = 1,5060-1,5083$ ;  $\alpha_D = -4,98^\circ$ ; I. E. = 252; dont, après saponification, il n'a pu être isolé de sesquiterpènes.

*Epoxy-dihydrocaryophyllène.* Les fractions lourdes ( $E_{2,2} = 120-150^\circ$ ), pesant 28 gr., ont été extraites par l'alcool à 90% froid. Les produits solubles (19 gr.) ont été saponifiés à froid par la lessive de soude méthanolique. La fraction neutre et non phénolique résultante a été traitée par le borate triéthylique. Le distillat a été saponifié à froid et le produit de cette opération, traité par l'acétate de semicarbazide, a été rectifié dans un courant de vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite. Les 5,5 gr. de substance isolés ont été fractionnés dans un appareil *Widmer*. Il a été obtenu 1,8 gr. d'époxy-dihydrocaryophyllène:

$E_{1,8} = 114-117^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,966$ ;  $n_C^{20} = 1,49247$ ;  $n_D^{20} = 1,49564$ ;  $n_F^{20} = 1,50331$ ;  $\Delta n = 108,4$ ;  $\Delta n/d = 112,2$ ;  $[\alpha]_D = -70,04^\circ$ ;  $RM_D = 66,55$  (calculée = 66,04).

$C_{15}H_{24}O$  (220,342) Calculé C 81,75 H 10,99%  
Trouvé „ 81,67 „ 11,06%

Le produit fortement refroidi s'est solidifié; après essorage sur une plaque poreuse et recristallisation dans le méthanol, F. 63-64°.

*Huile essentielle du tourteau.* Le tourteau épuisé a été débarrassé du benzène dans une étuve à vide, pulvérisé, et soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau avec cohébation des eaux. 1000 gr. de tourteau sec ont donné 15,3 gr. de distillat (I), mobile, incolore, à odeur d'eugénol et de sesquiterpènes. Le résidu a été chauffé durant 2 heures à 135 à 140° à l'autoclave et la distillation, reprise, a donné 7,2 gr. d'un second distillat (II).

Analyses: I (II)  $d_{20} = 0,9222$  (0,9284);  $n_D^{20} = 1,5094$  (1,5123);  $\alpha_D = -6,22^\circ$  (-5,96°); I. S. = 23,1 (38,6).

Des deux distillats réunis, il a été extrait au moyen de lessive de soude à 5%, 3,2 gr. d'eugénol.

16 gr. ont été fractionnés à l'aide d'une colonne *Widmer* à 6 tores. Il a été obtenu, en outre de têtes à odeur de cétones légères et d'alcool benzyllique:

10,1 gr. de caryophyllène, qui ont été rectifiés sur sodium:

$E_{2,0} = 96-97^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9079$ ;  $n_C^{20} = 1,49664$ ;  $n_D^{20} = 1,49982$ ;  $n_F^{20} = 1,50800$ ;  $\Delta n = 115,6$ ;  $\alpha_D = -8,23^\circ$ .

1,2 gr. de benzoate de benzyle impur:

$E_{1,8} = 140-144^\circ$ ;  $d_4^{20} = 1,083$ ;  $n_D^{20} = 1,5452$ ; I. E. = 225.

1) Classement: *François*, Rev. bot. appli. agr. col. 16, 895 (1936).

2 gr. de caryophyllène ont été coules peu à peu à 0° dans le mélange de 1,1 gr. d'acide sulfurique à 100 % et de 2 cm<sup>3</sup> d'éther. Le produit de la réaction, traité par un courant de vapeur d'eau en milieu neutre, a livré 0,35 gr. d'alcool caryophyllénique  $\beta$ , qui, recristallisé dans le méthanol, puis dans l'éther acétique a F. 95—96°. Le résidu d'entraînement, entraîné en présence d'acide sulfurique, a donné 0,2 gr. d'alcool caryophyllénique  $\alpha$ , F. 117°<sup>1)</sup> après recristallisations dans l'éther de pétrole.

Le produit présumé renfermer du benzoate de benzyle (0,9 gr.) a été nitré selon *Pfau*<sup>2)</sup>; il a donné du m-nitrobenzoate de p-nitrobenzyle, F. 143—144° (essai de mélange) après cristallisations dans l'acide acétique, puis dans l'alcool.

#### RÉSUMÉ.

L'extrait obtenu en traitant les bourgeons floraux du giroflier par le benzène ne renferme pas de caryophyllène mais bien de l'époxy-dihydrocaryophyllène (Caryophylloxyd de *Treibs*), tandis que le tourteau libre, sous l'action de l'eau bouillante, une huile essentielle constituée en majeure partie de caryophyllène. Ce dernier n'est donc pas un produit biologique.

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

---

#### 60. Die Aktivität der Lipase und der Cholinesterase bei fettfreier Diät und bei E-Avitaminose.

5. Mitteilung über das Verhalten der essentiellen Fettsäuren im Tierkörper<sup>3)</sup>  
von W. Hess und G. Viollier.  
(24. I. 48.)

In der vorangehenden Mitteilung wurde gezeigt, wie die Verabreichung von Sonnenblumenöl bei fettfrei ernährten Ratten eine sehr ausgeprägte Synthese von Fettsäuren, vor allem von gesättigten Fettsäuren und von Ölsäure, verursacht. Im Anschluss an diese Untersuchungen haben wir uns bemüht, einen Einblick in den Reaktionsmechanismus dieser Fettsynthese zu gewinnen. Dies wurde zunächst anhand von Lipasebestimmungen in der Leber von fettfrei ernährten Ratten und von (auf Zuchtfutter gehaltenen) Kontrolltieren zu erfassen versucht, ohne aber zu einem verwertbaren Resultat zu führen. Die Streuung der Werte war für die Leberesterase — wie auch für die Pankreaslipase — so gross, dass die Unterschiede nicht als signifikant betrachtet werden konnten. Da die Leber- und Pankreasextrakte sich somit zur Erzielung einheitlicher Ergebnisse als ungeeignet erwiesen, wurden später die Lipasebestimmungen mit Serum bzw. Plasma und auch mit Gehirnextrakten ausgeführt.

<sup>1)</sup> *Asahina, Tsukamoto, J. pharm. soc. Japan* 1922, 463; cf. *Ruzicka, Gibson, Helv.* 14, 573 (1931); *Shintre, Rao, J. Indian Inst. Sc.* 15 A, 86 (1933).

<sup>2)</sup> *Helv.* 21, 1529 (1938).

<sup>3)</sup> 4. Mitteilung: *Z. für Vitaminforschung*, im Druck.