

*Exemple.*

On prélève une prise de 0,3 gr. de dentine que l'on attaque par une solution contenant 10,5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique 1,2-n. et 3 cm<sup>3</sup> de réactif. En suivant la méthode indiquée ci-dessus, la lecture du tambour nous donne 0,526, ce qui correspond à 88 γ de fluor pour une prise de 0,3 gr. soit  $2,93 \times 10^{-2}\%$ .

## RÉSUMÉ.

Nous avons établi une méthode colorimétrique de dosage de l'ion fluor en présence de grandes quantités de phosphate. Le réactif utilisé est: une solution sulfurique de chlorure de titane(III) additionnée d'eau oxygénée. L'affaiblissement de la coloration jaune orange, due à l'action de l'ion fluor (complexe), est mesuré au colorimètre *Spekker-Hilger*.

Ce mémoire, qui ne comprend pas encore d'étude analytique complète, doit être considéré comme une prise de date.

Genève, Laboratoire de Chimie analytique et  
de Microchimie de l'Université.

131. Etudes sur les matières végétales volatiles LXIII<sup>1)</sup>.

Sur l'huile essentielle de *Micromeria abyssinica* (Hochst.) Benth.,  
source de *d*-isomenthone

par Yves-René Naves.

(25 III 48)

*Micromeria abyssinica* (Hochst.) Benth. (= *Melissa abyssinica* Hochst.) (Labiée) est une herbe pérenniale touffue, développant des tiges de 30 à 60 cm. de longueur porteuses de fleurs bleues<sup>2)</sup>; on la rencontre dans les clairières et sur les bordures sylvestres, en Ethiopie, entre 2100 mètres et 3300 mètres d'altitude, dans la Somalie et jusqu'au Natal où elle descend jusqu'à 1400 mètres<sup>3)</sup>. *Alfons Burger* l'a distillée pour nous dans la région d'Oldéani (Territoire du Tanganyika) et les sommités fleuries lui ont livré 1 % d'une huile essentielle mobile et limpide à odeurs de menthone et de pulégone.

J'ai effectivement décelé dans l'échantillon examiné la présence de 42 % environ de *d*-isomenthone et de 47 à 48 % de pulégone. On isole aisément ces cétones par la distillation fractionnée et l'analyse

<sup>1)</sup> LXIIe communication: *Helv.* **31**, 893 (1948).

<sup>2)</sup> Il existe une variété à fleurs blanches: *forma alba* Gürke, moins répandue.

<sup>3)</sup> *Engler*, Die Pflanzenwelt: Ost-Afrika, Part. C, p. 344, Berlin (1895); *Thiselton-Dyer*, Flora of tropical Africa, V, p. 453, Londres (1899).

de leurs mélanges a été pratiquée grâce aux progrès accomplis dans celle des essences de menthe pouliot (*Mentha pulegium* L.)<sup>1)</sup>.

On ne connaît que quelques essences de plantes du genre *Micromeria*, et on les connaît mal. Power et Salway ont étudié sommairement<sup>2)</sup> celle de *Micromeria Chamissonis* Greene (*M. Douglasii* Benth.) ou Yerba buena de l'Oregon, à odeur menthée; Murayama<sup>3)</sup> a décelé la *l*-menthone dans celle de *Micromeria japonica* Miq., et Beckley a trouvé 60% de citrals dans l'essence de *M. microphylla* Benth. d'Afrique orientale<sup>4)</sup>. Ces constituants ressortissent tous d'un groupe dont j'ai supposé la biogénèse spécifique<sup>5)</sup>; l'intérêt particulier de l'essence de *M. abyssinica* tient à la présence de *d*-isomenthone stéréochimiquement pure.

Goethals a extrait de la *l*-isomenthone à peu près pure d'essences de géranium produites au Katanga<sup>6)</sup>, mais de partout ailleurs elle a été obtenue mélangée de menthone, en raison peut-être des conditions réalisées au cours des études, favorables à l'isomérisation<sup>7)</sup>. Ses mélanges naturels ou fortuits avec son diastéréoisomère peuvent être examinés en vue de connaître le degré de la racémisation éventuelle, en les transformant en acétate du menthène-3-ol-3<sup>8)</sup>, *l*-menthone et *d*-isomenthone donnant l'acétate dextrogyre, *d*-menthone et *l*-isomenthone l'acétate lévogyre<sup>9)</sup>.

Il importait d'extraire l'isomenthone de l'essence de *M. abyssinica* sans l'altérer; la stéréomutation *cis*→*trans*(menthone)<sup>10)</sup> est sensible à l'élévation de la température et au contact des agents acides ou alcalins<sup>11)</sup>; aussi est-ce en distillant l'essence débarrassée d'acides libres et de phénols, dans un appareillage en verre neutre, à basse température, que j'ai pu isoler la *d*-isomenthone sensiblement pure,  $[\alpha]_D^{20} = +93,85^0$ .

L'isomenthone a été obtenue par divers auteurs: Beckmann et Müller<sup>12)</sup>; Zeitschel et Schmidt<sup>13)</sup>; Huggett<sup>14)</sup>; Goethals<sup>15)</sup>. En raison des écarts existant entre mes observations réfractométriques et celles de ces auteurs, je l'ai préparée par l'oxydation de l'isomenthol et j'ai confirmé ainsi l'exactitude des observations faites sur la préparation issue de *M. abyssinica*.

<sup>1)</sup> Naves, Helv. **26**, 172 (1943).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **30**, 251 (1908); Voy. Burlage, J. Am. pharm. Ass. **20**, 38 (1931).

<sup>3)</sup> J. pharm. Soc. Japan **1911**, 783.

<sup>4)</sup> East Afr. Agr. J. **1**, 469 (1936).

<sup>5)</sup> Techn. Ind. und Schw. Ch. Ztg. **25**, 203 (1942).

<sup>6)</sup> Natuurwetensch. Tijdschr. **24**, 17 (1942).

<sup>7)</sup> Par ex. étude de l'ess. de géranium par Glichitch et Muller, Parfums de France **5**, 361 (1927); de l'ess. de *Nepeta japonica* Maxim par Murayama et Itaka, J. pharm. Soc. Japan n° **476**, 5—6 (1921).

<sup>8)</sup> Naves, Helv. **26**, 167 (1943).

<sup>9)</sup> Cf. Nerdel et Doll, B. Schimmel, **1939**, 116.

<sup>10)</sup> Sugden et Whittaker, Soc. **127**, 1868 (1925); Zeitschel et Schmidt, B. **59**, 2301 (1926); Carter, Soc. **1927**, 1278; Read, Chem. Rev. **VII**, 1 (1930).

<sup>11)</sup> Bibl., réf. et développements: Weissberger, Am. Soc. **65**, 102, 242, 245 (1943); W. Thomas, ibid. 402.

<sup>12)</sup> B. **42**, 847 (1909).

<sup>13)</sup> B. **59**, 2301 (1926).

<sup>14)</sup> J. Soc. Chem. Ind. **60**, 68 (1941).

<sup>15)</sup> Natuurwetensch. Tijdschr. **24**, 17 (1942).

|                           | F     | d                      | $n_D^{20}$ | $RM_D$ | $[\alpha]_D$ |
|---------------------------|-------|------------------------|------------|--------|--------------|
| <i>Beckmann, Müller</i>   | —     | —                      | —          | —      | + 93,2°      |
| <i>Zeitschel, Schmidt</i> | - 35° | 0,902/ $\frac{15}{20}$ | 1,45302    | 46,27  | + 94,34°     |
| <i>Huggett</i> . . . . .  | - 35° | 0,9000/20              | 1,4530     | 46,29  | + 95°/20°    |
| <i>Goethals</i> . . . . . | —     | 0,9014/20              | 1,4534     | —      | - 93,17°     |
| <i>Ess. M. abyssinica</i> | - 35° | 0,9015/20              | 1,45448    | 46,34  | + 93,85°/20° |
| <i>Ox. isomenthol</i> . . | - 35° | 0,9014/20              | 1,45443    | 46,35  | + 93,96°/20° |

La dispersion rotatoire a été mesurée avec précision grâce au concours de *H. Rupe*. Les variations du pouvoir rotatoire sous l'influence de divers solvants, si intéressantes pour l'analyse de certaines huiles essentielles<sup>1)</sup>, ont été déterminées.

J'ai constaté une fois de plus qu'on ne peut caractériser l'isomenthone à l'état de semicarbazone par un point de fusion, en raison de l'isomérisation aisée de ce dérivé. *Beckmann* lui a attribué F. 154° et  $[\alpha]_D = +46,5^\circ$  (solution dans l'hydrate de chloral)<sup>2)</sup>. *Zeitschel* et *Schmidt* ont mentionné F. 164°<sup>3)</sup> et *Hiraidzumi*, qui a préparé et tenté de définir des mélanges de semicarbazones de menthone et d'isomenthone, a indiqué pour un mélange qui contiendrait 85% de la seconde: F. 123—125°;  $[\alpha]_D = +25,5^\circ$  (hydrate de chloral)<sup>4)</sup>. Il a montré la décomposition du produit au contact de l'hydrate de chloral.

J'ai constaté que la semicarbazone ou le mélange de semicarbazones obtenu à partir de l'isomenthone, F. 126—128°;  $[\alpha]_D^{20} = +86,75^\circ$  (benzène;  $c = 4$ ), devient trouble peu après fusion et ne redevient liquide qu'entre 150 et 175° suivant l'art du chauffage. Le produit porté 15 minutes à 130° fond entre 123 et 137°;  $[\alpha]_D^{20} = +64,63^\circ$  (benzène;  $c = 4$ ) et + 43,95° (hydrate de chloral à 75%;  $c = 4$ ; solution fraîche). La recristallisation de la semicarbazone dans l'alcool modifie le F. et abaisse le pouvoir rotatoire.

La pulégone est contenue dans l'essence de *M. abyssinica* sous la forme dextrogyre. Les caractères du produit isolé sont sensiblement identiques à ceux observés sur les préparations issues de l'essence de menthe pouliot<sup>5)</sup>. Je n'ai pas trouvé trace d'isopulégone dans l'essence de *M. abyssinica*<sup>6)</sup>.

Les fractions «lourdes», renfermant encore un peu de pulégone, ont été traitées à reflux par la solution alcoolique d'hydroxyde de

<sup>1)</sup> *Naves et Angla*, Ann. chim. anal. (7) **23**, 233 (1941); C. r. **213**, 570 (1941); *Naves, Fette und Seifen* **49**, 183 (1942).

<sup>2)</sup> B. **42**, 849 (1909); A. **289**, 366 (1896); *Barowcliff*, Soc. **91**, 882 (1907).

<sup>3)</sup> B. **59**, 2301 (1926).

<sup>4)</sup> Anniversary vol. dedicated to Prof. *Chikashige*, p. 98, Kyoto (1930).

<sup>5)</sup> *Naves*, Helv. **25**, 738 (1942); **26**, 166 (1943); *N., Papazian*, Helv. **25**, 1047 (1942).

<sup>6)</sup> Cf. Helv. **26**, 162 (1943).

potassium. Il s'est formé de la *d*-méthyl-3-cyclohexanone, provenant de la scission lidénique de la pulégone. La fraction sesquiterpénique a été distillée sur sodium. Elle m'a paru constituée essentiellement d'un sesquiterpène lévogyre bicyclique.

### Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*.  $\Delta n$  représente  $(n_D - n_C) \times 10^4$ . Les *F.* sont corrigés.

Essence de *Micromeria abyssinica*. L'essence avait pour caractères:  $d_4^{20} = 0,9175$ ;  $n_C^{20} = 1,47477$ ;  $n_D^{20} = 1,47812$ ;  $n_F^{20} = 1,48625$ ;  $\Delta n = 114,8$ ;  $\alpha_D^{20} = +26,22^\circ$ ; phénols: traces; I. acides = 0,28; I. esters = 14,1; cétones (*Burgess*) = 49% (en volumes)<sup>1)</sup> et 42% par oximation (en  $C_{10}H_{18}O$ )<sup>2)</sup>.

*Extraction des acides et des phénols.* 500 gr. d'essence ont été lavés rapidement avec de la lessive de soude à 3%, puis à neutralité. Les phénols ont été libérés par carbonatation. Il en a été isolé 0,35 gr., à forte odeur d'eugénol, dont il a été obtenu, de la manière usuelle, l'éther dinitro-phénylique *F.* 115—115,5° (essai de mélange). Les acides libérés de la solution carbonatée développaient une odeur caprique nette.

*Isolement d'isomenthone.* L'essence a été fractionnée par distillations répétées systématiquement, sous 0,8 à 0,9 mm., avec une colonne *Widmer* à 45 tores. L'isomenthone obtenue avait pour caractères:

*F.* = -35°;  $E_{0,8} = 47-47,5^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9015$ ;  $n_C^{20} = 1,45208$ ;  $n_D^{20} = 1,45448$ ;  $n_F^{20} = 1,46031$ ;  $\Delta n = 82,3$ ;  $\Delta n/d = 91,3$ ;  $RM_D = 46,34$  (calculée = 46,19);  $[\alpha]_D^{20} = +93,85^\circ$ .

La dispersion du pouvoir rotatoire a été mesurée par *Thommen* et *Menzi*, sous la direction de *H. Rupe*, à l'aide d'un monochromateur à deux prismes de *Schmidt* et *Haensch*:

|                 |            |        |         |            |        |          |
|-----------------|------------|--------|---------|------------|--------|----------|
| $[\alpha]^{20}$ | $C(H_2)$   | 6563 Å | +70,73° | Hg         | 5460 Å | +117,68° |
|                 | Ca         | 6162 Å | +82,93° | Cu         | 5105 Å | +145,45° |
|                 | $D_1, D_2$ | 5893 Å | +93,85° | F( $H_2$ ) | 4861 Å | +171,52° |

d'où l'on déduit:

|  |        |
|--|--------|
| $K_0$ ( <i>Drude</i> )                                 | 23,75  |
| $\lambda_0^2$ ( <i>Akermann</i> <sup>3)</sup> )        | 0,1018 |
| $\lambda_\alpha$                                       | 583    |
| P.R.D. ( $\lambda_0, \lambda_\alpha$ ) ( <i>Rupe</i> ) | 186,0  |

Les dispersions de la rotation  $[\alpha]_D^{20}$  sous l'influence des solvants ont été comparées à celles de la menthone:

|                             | Isomenthone           | Menthone             |
|-----------------------------|-----------------------|----------------------|
| homogène . . . . .          | + 93,85° à $\pm 0,06$ | -28,51° à $\pm 0,03$ |
| chloroforme; c = 20 . . .   | +111,32° à $\pm 0,30$ | -31,05° à $\pm 0,15$ |
| alcool benzylique; c = 20 . | + 96,73° à $\pm 0,30$ | -19,48° à $\pm 0,15$ |
| alcool à 70%; c = 20 . .    | +101,15° à $\pm 0,30$ | -24,50° à $\pm 0,15$ |

La semicarbazone a été préparée à la température du laboratoire au moyen d'acétate de semicarbazide.

<sup>1)</sup> *Naves*, *Helv.* **26**, 172 (1943), chauffage de 3 heures.

<sup>2)</sup> *Ibid.*, 6 heures à reflux.

<sup>3)</sup> *A.* **420**, 8 (1920).

*Isomenthone à partir d'isomenthol*<sup>1)</sup>. 50 gr. d'isomenthol F. 82—83°;  $[\alpha]_D^{20} = +26,16^\circ$  (alcool; c = 4); +23,80° (benzène; c = 4)<sup>2)</sup>, ont été oxydés à 50—60° avec la solution de 65 gr. de dichromate de sodium dans 350 gr. d'eau additionnés de 110 gr. d'acide sulfurique 66° Bé. Le mélange a été refroidi et l'isomenthone fut rectifiée dans la vapeur d'eau en introduisant progressivement le produit de l'oxydation dans l'appareil d'entraînement. L'isomenthone a été distillée avec la colonne *Widmer* de 45 tores. Ses caractères étaient très proches de ceux de la préparation issue de l'essence (voy. partie théorique).

*Pulégone*. La pulégone, concentrée par une première distillation de la fraction neutre de l'essence, a été rectifiée systématiquement dans la colonne *Widmer* mentionnée ci-dessus:

$E_{0,9} = 56-57^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9365$ ;  $n_D^{20} = 1,48359$ ;  $n_D^{20} = 1,48728$ ;  $n_F^{20} = 1,49624$ ;  $\Delta n = 126,5$ ;  $\Delta n/d = 135,1$ ;  $RM_D = 46,74$  (calculée = 45,73);  $[\alpha]_D^{20} = +23,40^\circ$ .

La semicarbazone F. 171—172°.

*Sesquiterpènes*. Les fractions succédant à la pulégone (51 gr.), d'indice de saponification = 45, renfermant encore environ 25% de cette cétone, ont été saponifiées par une ébullition de 2 heures avec 60 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique n. d'hydroxyde de potassium. Le fractionnement distillatoire du produit obtenu a livré 8,8 gr. de méthyl-1-cyclohexanone-3:

$E_{2,2} = 53,5-54^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9153$ ;  $n_C^{20} = 1,44157$ ;  $n_D^{20} = 1,44403$ ;  $n_F^{20} = 1,45000$ ;  $\Delta n = 84,3$ ;  $[\alpha]_D^{20} = +12,84^\circ$ .

La fraction sesquiterpénique succédant à 2 à 3 gr. de pulégone a été rectifiée par distillation sur sodium:

$E_{2,5} = 105-106^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8961$ ;  $n_C^{20} = 1,50529$ ;  $n_D^{20} = 1,50925$ ;  $n_F^{20} = 1,51884$ ;  $\Delta n = 135,5$ ;  $\Delta n/d = 151,5$ ;  $\alpha_D = -141,40^\circ$ ;  $RM_D = 68,06$  (calculée |<sub>2</sub> = 66,14;  $EM_D = 1,92$ )

|                          |                 |          |
|--------------------------|-----------------|----------|
| $C_{15}H_{24}$ (204,342) | Calculé C 88,16 | H 11,85% |
|                          | Trouvé „ 88,15  | „ 11,96% |

10,5 gr. de sesquiterpène ont été hydrogénés, au contact de 1 gr. de nickel *Raney*, sous 120 kg./cm<sup>2</sup>, à 120—130°. Une partie du produit s'est polymérisée en une masse insoluble et vitreuse. La fraction liquide décantée a été distillée sur sodium, donnant 7 gr. d'un produit homogène ne colorant pas la solution chloroformique de tétranitrométhane:

$E_{2,5} = 98^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8632$ ;  $n_C^{20} = 1,47004$ ;  $n_D^{20} = 1,47252$ ;  $n_F^{20} = 1,47853$ ;  $\Delta n = 84,9$ ;  $\Delta n/d = 98,4$ ;  $RM_D = 67,61$  (calculée;  $C_{15}H_{28}$  sat. = 67,07);  $\alpha_D = +0,70$  à 1,00°.

|                          |                 |          |
|--------------------------|-----------------|----------|
| $C_{15}H_{28}$ (208,374) | Calculé C 86,45 | H 13,55% |
|                          | Trouvé „ 86,33  | „ 13,68% |

## RÉSUMÉ.

L'essence de *Micromeria abyssinica* (Hochst.) Benth. = *Melissa abyssinica* Hochst. (Labiée) est constituée principalement par un mélange de *d*-isomenthone et de *d*-pulégone. Plusieurs des caractères physiques de la *d*-isomenthone diffèrent de ceux jusqu'à présent décrits.

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

<sup>1)</sup> Cf. *Beckmann et Müller*, B. **42**, 847 (1909); *Zeitschel et Schmidt*, B. **59**, 2301 (1926); *Weissberger*, Am. Soc. **65**, 104 (1943).

<sup>2)</sup> Cf. *Hückel*, A. **549**, 175 (1941); *Huggett*, J. Soc. Chem. Ind. **60**, 68 (1941).