

280. Recherches sur des extraits d'organes.

14me communication¹⁾.

Sur la présence de dérivés de l'ionone dans le castoréum

par E. Lederer, V. Prelog et R. Schneider.

(20 X 48)

Au cours d'une étude détaillée des constituants du castoréum (glandes à parfum du Castor canadien, *Castor fiber* L.), l'un de nous a isolé, entre autres, un glycol amorphe, dont l'oxydation chromique a donné une dicétone caractérisée par sa bis-(dinitro-2,4-phénylhydrazone) F. 198°²⁾. Les résultats des micro-analyses élémentaires de ce dérivé cristallisé, ainsi que du glycol amorphe, correspondaient à des formules en C₁₂ ou C₁₃. Finalement, la formule C₁₂H₂₄O₂ d'un glycol monocyclique fut retenue comme la plus probable. La dicétone donnant une réaction colorée caractéristique des méthylcétones³⁾, on pouvait conclure que le glycol contenait un ou deux groupements —CHOH—CH₃.

Les recherches précitées avaient montré une analogie frappante entre les constituants du castoréum et ceux de l'urine des Vertébrés; ceci a conduit à l'hypothèse que les substances excrétées ordinairement par l'urine des autres Vertébrés, sont accumulées par le Castor dans les glandes à parfum⁴⁾.

V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach et R. Schneider⁵⁾ ont récemment rapporté l'isolement, à partir de l'urine de Jument gravide, d'une série de substances contenant 13 atomes de carbone et ayant le même squelette carboné que les ionones. Parmi ces composés, les plus importants, quantitativement, sont deux diols diastéréomères, A et B, C₁₃H₂₆O₂, qui donnent la même dicétone C₁₃H₂₂O₂ par oxydation chromique. Cette dicétone, qui a pu aussi être isolée à partir de l'urine de Jument gravide, a la constitution d'une oxo-5-cis-tétrahydro-ionone (I). Les deux diols A et B représentent ainsi deux des

¹⁾ 13me comm. Helv. **31**, 1799 (1948); le présent travail est en même temps la 8me comm. sur les constituants du castoréum (7me comm. E. Lederer et J. Polonsky, Bl. **1948**, 831).

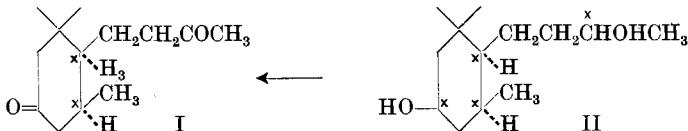
²⁾ E. Lederer, Bl. Soc. Chim. Biol. (Trav.) **25**, 1381 (1943).

³⁾ F. Feigl, Qualitative Analysis by Spot Test, 3rd Ed., New York - Amsterdam 1946, p. 349.

⁴⁾ Bl. Soc. Chim. Biol. (Trav.) **23**, 1457 (1941); **24**, 1386 (1942); **25**, 1073 (1943); Nature **157**, 231 (1946).

⁵⁾ Helv. **31**, 1799 (1948).

quatre cis-tétrahydro-ionols (II) diastéréomères théoriquement possibles.



Comme le glycol du castoréum avait pu être cristallisé entre-temps et avait le même F. que le mélange des diols A et B (mélange très difficile à séparer en ses constituants) et comme de plus, la bis-(dinitro-2,4-phénylhydrazone) de l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone avait à peu près le même F. que celui du dérivé correspondant de la dicétone obtenue par oxydation chromique du glycol du castoréum, nous avons pensé que ces deux substances étaient identiques.

Le glycol du castoréum (F. 100—101°) représente probablement un mélange de diastéréomères, comme les préparations d'urine ayant un F. analogue (F. 102—103°). Le mélange de ces deux échantillons fond de 100 à 103°. Comme une séparation des isomères semblait difficile, étant donné la faible quantité de substance dont nous disposions, nous avons préparé la dicétone par oxydation chromique du glycol du castoréum et l'avons comparée avec la oxo-5-cis-tétrahydro-ionone d'urine.

Les deux substances sont identiques, comme le prouve en particulier le spectre infrarouge (voir fig. et *Helv.* **31**, 1803 (1948), fig. 3). Les bis-(phényl-semicarbazones) et les bis-(dinitrophényl-2,4-hydrazones) des dicétones de castoréum et d'urine ont respectivement le même F. et leur mélange ne manifeste pas de dépression du F.

Ces résultats confirment de nouveau l'hypothèse que les glandes à parfum de Castor contiennent des substances que d'autres Vertébrés excrètent par l'urine. Ils nous permettent de penser que les dérivés de l'ionone mentionnés sont des produits d'excrétion assez répandus¹⁾.

Partie expérimentale²⁾.

Nous disposions, pour les essais de comparaison, de 6 mgr. d'un glycol de castoréum, recristallisé plusieurs fois et fondant à 100—101°, ainsi que de 128 mgr. d'un échantillon cristallisé, moins pur. Le mélange du glycol pur de castoréum avec un échantillon d'un mélange des diols A et B d'urine de Jument gravide (F. 102—103°) n'a pas montré de dépression du F. Pour obtenir une préparation homogène, nous avons dissous les 128 mgr. de glycol brut du castoréum dans 3,5 cm³ d'acide acétique glacial et y avons ajouté goutte à goutte une solution de 132 mgr. d'oxyde de chrome(VI) dans 6,5 cm³ d'acide acétique glacial. Le lendemain, après les traitements habituels, nous avons obtenu 119 mgr. d'une dicétone huileuse. Le spectre infrarouge de la dicétone distillée sous vide poussé, a été mesuré par M. H. Günthard, sous les conditions indiquées précédemment³⁾ (fig.).

¹⁾ Il est probable que les oxycétones C₁₃H₂₄O₂ isolées du castoréum (*E. Lederer, Bl. Soc. Chim. Biol. (Trav.)* **25**, 1073 (1943)) sont identiques aux oxycétones de même composition isolées à Zurich à partir de l'urine de Jument gravide (*V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach et R. Schneider, Helv.* **31**, 1799 (1948)). Une comparaison exacte n'a pas encore pu être effectuée à défaut de quantités suffisantes de ces substances.

²⁾ Tous les points de fusion sont corrigés.

³⁾ *Helv.* **31**, 1814 (1948).

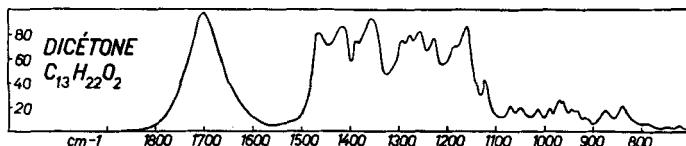


Figure.

La *bis-(phényl-semicarbazone)* de la dicétone du castoréum fond, après recristallisation dans un mélange de chloroforme et de méthanol, à 207—208,5° et n'a pas donné de dépression du F. en mélange avec la *bis-(phényl-semicarbazone)* de l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone de l'urine de Jument gravide.

3,360 mgr. de substance ont donné 8,377 mgr. CO₂ et 2,302 mgr. H₂O
2,650 mgr. de substance ont donné 0,422 cm³ N₂ (22°, 723 mm.)

C₂₇H₃₆O₂N₆ Calculé C 68,04 H 7,61 N 17,63%
Trouvé „, 68,04 „, 7,67 „, 17,53% „

La *bis-(dinitro-2,4-phényl-hydrazone)* de la dicétone du castoréum, décrite précédemment, a été recristallisée 6 fois dans un mélange chloroforme-méthanol. Elle fond alors à 202—203° et ne donne pas de dépression du F. en mélange avec la *bis-(dinitro-2,4-phényl hydrazone)* de l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone d'urine de Jument gravide.

Les micro-analyses ont été effectuées dans le laboratoire micro-analytique du Laboratoire de Chimie organique de l'Ecole Polytechnique de Zurich, par M. W. Manser.

RÉSUMÉ.

L'oxydation d'un glycol isolé du castoréum a donné une dicétone C₁₃H₂₂O₂ qui est identique à l'oxo-5-cis-tétrahydro-ionone (I) d'urine de Jument gravide.

Institut de Biologie physico-chimique, Paris,
et Laboratoire de Chimie organique
de l'Ecole Polytechnique, Zurich.

281. Veilchenriechstoffe.

28. Mitteilung¹⁾.

Über einige Oxo-tetrahydro-jonone

von V. Prelog und H. Frick.

(20. X. 48.)

Vor kurzem wurde über die Isolierung von mehreren Tetrahydro-jonon- bzw. Tetrahydro-jonol-Derivaten aus dem Harn trächtiger Stuten berichtet, welche eine zusätzliche Sauerstoff-Funktion enthielten²⁾. Zur Bestimmung ihrer Lage stellten wir synthetisch einige bisher nicht beschriebene Tetrahydro-jonon-Derivate mit einer Keto-Gruppe in der α'-, β'- oder 4-Stellung des Jonon-Gerüstes³⁾ her, um sie mit den aus dem Harn isolierten Verbindungen zu vergleichen.

¹⁾ 27. Mitt. Helv. **31**, 642 (1948).

²⁾ V. Prelog, J. Führer, R. Hagenbach und R. Schneider, Helv. **31**, 1799 (1948).

³⁾ Über die Bezeichnung der Kohlenstoffatome vgl. Formel I.