

282. Études sur les matières végétales volatiles XCIII¹).

Sur les constituants cétoniques secondaires de l'huile essentielle d'iris

par Yves-René Naves.

(29 VII 49)

L'huile essentielle d'iris renferme, à côté des irones, des aldéhydes et d'autres cétones. *Tiemann* et *Krüger* ont, en 1893, identifié le furfurol parmi ces constituants et ils crurent que l'essence renfermait en outre de l'aldéhyde oléique, toutefois ils n'en fournirent pas la preuve expérimentale²). Les chimistes de *Schimmel & Cie* n'ont pu, par la suite et malgré une recherche attentive, déceler la présence de cet aldéhyde³). Par contre, ils ont rencontré l'aldéhyde benzoïque, le n-décanal, un nonanal dont la semicarbazone F. 167—168° et le sel de zinc de l'acide correspondant à 127—128°, et enfin une cétone à odeur menthée, $C_{10}H_{18}O$, dont la semicarbazone F. 217—218°.

J'ai récemment isolé de l'essence d'iris, par l'intermédiaire du dérivé sodique hydrosoluble, l'apocynine (acétovanillone)⁴.

De nouveaux travaux, portant sur les fractions extraites d'essence d'iris au moyen du réactif P de *Girard* et *Sandulesco* (chlorure d'acéto-hydrazide-pyridinium) m'ont livré les cétones suivantes, isolées et caractérisées chacune sous la forme de plusieurs dérivés :

l'acétophénone;

une cétone $C_{10}H_{16}O$, α -éthénique;

l'acéto-vératrone (diméthoxy-3,4-acétophénone);

une hydroxy-cétone $C_{14}H_{24}O_2$, α -éthénique.

Ainsi l'essence d'iris renferme côté à côté de l'acétophénone, de l'acétovanillone (hydroxy-4-méthoxy-3-acétophénone) et de l'acétovératrone (diméthoxy-3,4-acétophénone), ce qui paraît traduire des biogénèses étroitement dépendantes. A ma connaissance, l'acétovératrone est rencontrée pour la première fois parmi des produits d'origine végétale.

L'hydroxycétone $C_{14}H_{24}O_2$ est vraisemblablement une hydroxy-dihydro-ironie à noyau saturé et dont l'hydroxyle est en position secondaire. C'est dans la plupart des substances d'origine biologique dérivant des ionones, l'atome de carbone 5 du cycle ionique qui porte l'hydroxyle ou l'oxygène cétonique (par exemple xanthophylle; zéaxanthine; anthéraxanthine; rhodoxanthine; capsanthine; citraurine). *Prelog* et *Frick*⁵) ont extrait de l'urine de jument gravide l'hydroxy-5-cis-tétrahydro-ionol dont ils ont imaginé la formation biologique à partir de la xanthophylle. La recherche de la localisation de l'hydroxyle dans l'anneau de l'hydroxycétone de l'iris présente donc un vif intérêt philosophique.

¹⁾ XCIIe communication, *Helv.* **32**, 1802 (1949).²⁾ *B.* **26**, 2675 (1893).³⁾ *Bull. Schimmel*, avril **1907**, 65.⁴⁾ *Helv.* **32**, 1351 (1949).⁵⁾ *Helv.* **31**, 1805 (1948).

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et la plupart des autres déterminations l'ont été par *G. Reymond*, à l'exception des mesures spectrales dans l'exécution desquelles j'ai été assisté par *P. Ardizio*.

Les points de fusion sont corrigés. Δn représente $(n_F - n_C) \times 10^4$.

Matière première. L'étude a porté sur les fractions de tête et de queue provenant de la distillation des fractions cétoniques extraites de l'huile essentielle d'iris débarrassée des constituants acides, au moyen du réactif P. Ces fractions ont été rectifiées dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 130—140° sous 30 mm et soumises à de nouvelles distillations fractionnées. Il a été finalement obtenu, à partir de 8500 g d'huile essentielle (beurre) d'iris:

fractions A 6,5 g; $E_3 = 60—65^\circ$; $d_4^{20} = 0,9069$; $n_D^{20} = 1,4894—1,4933$;

fractions B 5,5 g; $E_3 = 65—85^\circ$; $d_4^{20} = 0,9423$; $n_D^{20} = 1,4910—1,4890$;

fractions C 4,4 g; $E_3 = 135—140^\circ$; $d_4^{20} = 1,0968$; $n_D^{20} = 1,5280—1,5370$;

fractions D 8,5 g; $E_3 = 150—155^\circ$; $d_4^{20} = 1,0152$; $n_D^{20} = 1,5150—1,5168$; $\alpha_D = +12,80^\circ$
à $+13^\circ$.

Acétophénone. Les fractions A, traitées par l'acétate de semicarbazide, ont livré 3,2 g de semicarbazone d'acétophénone, F. 199—199,5° après recristallisations dans le méthanol, satisfaisant à l'épreuve du mélange.

$C_9H_{11}ON_3$	Calculé C 61,00	H 6,26	N 23,72%
(177,202)	Trouvé „, 61,10 „, 6,26 „, 23,90%		

0,3 g de semicarbazone ont été hydrolysés par l'acide chlorhydrique en milieu alcoolique et en présence de dinitro-2,4-phénylhydrazine. La dinitro-phénylhydrazone, recristallisée dans le benzène, se présentait en aiguilles orangé vif, F. 248—249° (épreuve du mélange).

La cétone régénérée de 1 g de semicarbazone par hydrolyse oxalique a été traitée une heure au bain-marie par 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine, 15 cm³ d'alcool, 10 cm³ d'eau et 5 cm³ de lessive de soude à 30%. L'oxime extraite à l'éther après addition d'eau F. 58—58,5°, 0,2 g de l'oxime, 0,4 g de pentachlorure de phosphore et 20 cm³ d'éther ont été portés une heure au reflux. Après lavage par l'eau et évaporation de l'éther, il a été obtenu 0,15 g d'acétanilide, F. 118—119° (épreuve du mélange).

Cétone $C_{10}H_{16}O$. Les fractions B, traitées par l'acétate de semicarbazide, ont livré, à côté d'une faible proportion de semicarbazone de l'acétophénone, 2,4 g d'une semicarbazone F. 167—168°; $[\alpha]_D^{20} = +11^\circ$ (chloroforme; $c = 4$).

$C_{11}H_{19}ON_3$	Calculé C 63,12	H 9,13	N 20,08%
(209,294)	Trouvé „, 63,33 „, 9,30 „, 20,24%		

Ses solutions alcooliques ont montré un maximum de l'absorption à 263,5 m μ ($\epsilon = 26100$), ce qui parle en faveur d'une structure α -éthénique.

Le mélange avec la semicarbazone de *d*-pulégone F. 132—152°.

0,2 g de semicarbazone ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Celle-ci, recristallisée dans le méthanol, se présente en fines aiguilles orangées à reflets auriques, F. 148—149°, et son mélange avec la dinitro-phénylhydrazone de la *d*-pulégone F. 118—125°.

$C_{14}H_{20}O_4N_4$	Calculé C 57,82	H 6,07	N 16,86%
(332,352)	Trouvé „, 58,01 „, 6,28 „, 16,97%		

La cétone régénérée de la semicarbazone par l'hydrolyse oxalique développe une odeur menthée.

Acétovétratrone. Les fractions C étaient très visqueuses. Traitées par l'acétate de semicarbazide, elles ont donné 2,8 g d'une semicarbazone fort peu soluble dans l'alcool, F. 217—218°.

$C_{11}H_{15}O_3N_3$	Calculé C 55,68	H 6,37	N 17,71%
(237,254)	Trouvé „, 55,95 „, 6,27 „, 17,86%		

0,25 g ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone, recristallisée de l'acétate d'éthyle en aiguilles rouge incarnat, F. 206—207°.

$C_{16}H_{16}O_6N_4$ Calculé C 53,31 H 4,48 N 15,55%
(360,320) Trouvé „ 53,43 „ 4,35 „ 15,47%

L'essai du mélange avec le produit de la synthèse totale n'a pas montré de dépression de F.

La cétone a été régénérée de 2 g de semicarbazone et recristallisée dans l'eau: F. 50—51° (essai du mélange). Elle développe l'odeur désagréable du pain moisî et rance. L'identification a été parfaite par nitration. 0,3 g ont été introduits peu à peu dans 3 cm³ d'acide nitrique de d = 1,42, à la température du laboratoire. Le produit précipité par addition de glace broyée après 15 minutes de réaction, a été recristallisé dans l'alcool à 95%. Il se présente en aiguilles jaune d'or F. 138—139° (épreuve du mélange). Sa nature exacte sera décrite à un autre moment.

Hydroxycétone $C_{14}H_{24}O_2$. La fraction D la plus importante, avait pour caractères:
 $E_3 = 153^\circ$; $d_4^{20} = 1,0093$; $n_C^{20} = 1,51179$; $n_D^{20} = 1,51610$; $n_F^{20} = 1,52654$; $\Delta n = 147,5$; $\Delta n/d = 146,2$; $\alpha_D = +13,00^\circ$; $[R]D = 67,15$ (calculée pour $C_{14}H_{24}O_2$ $[\bar{I}] = 65,72$)
 $C_{14}H_{24}O_2$ (224,332) Calculé C 74,95 H 10,78% Trouvé C 75,32 H 10,96%

Traitées par l'acétate de semicarbazide, ces fractions ont donné, avec l'appoint des eaux-mères de cristallisation de la semicarbazone de l'acétovératrone, 1,55 g de semicarbazone F. 243—244°.

$C_{15}H_{27}O_2N_3$ Calculé C 64,03 H 9,67 N 14,94%
(281,390) Trouvé „ 64,20 „ 9,78 „ 15,00%

Les solutions alcooliques de la semicarbazone ont montré un maximum à 263 m μ ($\epsilon = 31,900$), traduisant la structure α -éthénique.

0,25 g de semicarbazone ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone qui, recristallisée dans le méthanol, se présente en aiguilles rouge rubis, F. 168—168,5°.

$C_{20}H_{28}O_5N_4$ Calculé C 59,39 H 6,98 N 13,85%
(404,456) Trouvé „ 59,43 „ 6,91 „ 13,96%

L'hydroxycétone, régénérée de 1,0 g de semicarbazone, possède une odeur douce et tenace, fruitée, de tabac de Virginie.

0,2 g, traités par phtalisation pyridinée à froid (96 h.), ont fixé 63% de la proportion équimoléculaire d'anhydride phtalique.

0,2 g, traités de la manière usuelle par l'hypoiodite de sodium, ont donné 0,22 g d'iodo-forme, soit 62,3% de la proportion théorique.

RÉSUMÉ.

La fraction cétonique de l'huile essentielle d'iris, isolée au moyen du réactif P de *Girard* et *Sandulesco* (chlorure d'acétohydrazide-pyridinium) renferme, outre les irones, de l'acétophénone, une cétone α -éthénique $C_{10}H_{16}O$, de l'acétovératrone (diméthoxy-3,4-acétophénone) et une hydroxycétone $C_{14}H_{24}O_2$ α -éthénique, qui pourrait être une hydroxy-dihydro-iron.

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