

Le laminitol doit être compté parmi les antagonistes du ms-inositol. Comme les autres antagonistes naturels connus, son effet est d'intensité moyenne.

Nous remercions le FONDS NATIONAL pour son appui. Nous sommes redevables aux docteurs LINDBERG et WICKBERG (Stockholm) d'un échantillon de laminitol. Nous leur disons notre gratitude et sommes reconnaissants à Mademoiselle D. WÜSTENFELD pour sa collaboration.

RÉSUMÉ

Le laminitol, C-méthyl-6-ms-inositol naturel, exerce une action inhibitrice sur *Neurospora crassa inositolless* (indice d'inhibition 125) et sur *Schizosaccharomyces pombe* (indice 640). Une désinhibition peut être obtenue par le ms-inositol.

Institut de Botanique de l'Université, Berne
Laboratoires de Chimie biologique et
organique spéciale de l'Université, Genève

265. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXII¹⁾

Présence de (+)-nopinène et de sabinène dans l'huile essentielle de lavande

par Yves-René NAVES et Paul TULLEN

(22. X. 60)

Nous avons fait connaître, par une récente publication²⁾, la présence dans une huile essentielle de lavande d'origine française, produite dans une région où n'ont pénétré ni l'aspic, ni le lavandin, du β -myrcène, du Δ_3 -carène, du dipentène et de l' α -ocimène; nous n'avons pu établir celle de l' α -pinène. La présence du Δ_3 -carène reliée à celle du terpinène-1-ol-4 a une signification biogénétique.

En approfondissant l'étude de cette huile essentielle, nous venons maintenant de rencontrer, dans des fractions distillant avant le β -myrcène, le (+)-nopinène et le sabinène. La présence du sabinène révèle, à l'égard de celle du terpinène-1-ol-4, une signification du même ordre que celle du Δ_3 -carène. La présence du (+)-nopinène est aussi digne d'être soulignée, car ce constituant n'a été jusqu'à présent rencontré que dans un très petit nombre d'huiles essentielles³⁾.

STADLER⁴⁾ vient d'identifier parmi les constituants de l'huile essentielle du lavandin, cet hybride de la lavande et de l'aspic, la (−)-nopinone, le (−)-phellandral, la (−)-sabinacétone et la (−)-cryptone; par ailleurs, il a été reconnu que cette dernière est un constituant non négligeable de l'huile essentielle de lavande⁵⁾. Or, la (−)-nopinone correspond précisément au (+)-nopinène, et la sabinacétone ainsi que la cryptone peuvent résulter de la dégradation biologique du sabinène. La corré-

¹⁾ CLXXI^e communication: Bull. Soc. chim. France 1960, à paraître.

²⁾ Y.-R. NAVES & P. TULLEN, Helv. 43, 1619 (1960).

³⁾ Y.-R. NAVES, Bull. Soc. chim. France 1951, M 988.

⁴⁾ P. A. STADLER, Helv. 43, 1601 (1960).

⁵⁾ Y.-R. NAVES, P. TULLEN & P. OCHSNER, Communication inédite.

lation configurationnelle de la (–)-cryptone au (–)-phellandral est bien établie⁶⁾⁷⁾; par contre, la transformation *in vitro* de la sabinacétone en cryptone s'accompagne de racémisation. Toutefois, l'huile essentielle de lavande renferme de la (–)-cryptone et du (+)-terpinène-1-ol-4; or, le (+)-terpinène-1-ol-4 est relié au (+)-sabinène⁸⁾ dont l'oxydation donne, comme il est bien connu⁹⁾¹⁰⁾, la (–)-sabinacétone. Ainsi peut-on présumer que le sabinène présent dans la lavande est dextrogyre et qu'il doit en être de même au sujet du lavandin.

La (–)-cryptone et le (–)-sabinène trouvés dans l'huile essentielle de *Xanthoxylum rhetsa* D.C.⁹⁾ ne seraient pas, en vertu des considérations précédentes, reliés configurationnellement. Nous nous proposons d'éprouver par la conversion du terpinène-1-ol-4 en carvomenthène, la corrélation entre sabinène et limonène¹¹⁾ et la validité de l'ensemble de ces considérations; le limonène étant relié à la cryptone par l'intermédiaire des α - et β -phellandrènes⁶⁾¹²⁾.

Le nopinène et le sabinène ont été caractérisés par spectrométrie infrarouge, et le premier, après ozonolyse, par la production de (–)-nopinone. Nous n'avons pu jusqu'à présent identifier dans les produits de l'ozonolyse, au sujet de laquelle nous regrettions de ce fait d'avoir utilisé un mode opératoire peu adéquat, la sabinacétone. Par contre, nous y avons caractérisé par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 150,5-151,5°, une cétone $C_{10}H_{16}O$ bicyclique sur l'origine de laquelle nous n'avons jusqu'à présent aucune lumière.

A aucun moment nous n'avons rencontré avec certitude l' α -pinène. La teneur de l'huile essentielle en (+)-nopinène est d'environ 0,01% et celle en sabinène est légèrement inférieure.

Partie expérimentale. — Les chromatographies de partition vapeurs-liquide (CPVL) ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT, les déterminations spectrométriques, par Mlle YVETTE SCHMIDELY, et les microanalyses, par Mlle DOROTHÉE HOHL. Il a été fait usage de spectromètres PERKIN-ELMER 12c et Infracord dans l'IR.; de chromatographes 26.201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORP. en CPVL. Les F. sont corrigés.

Huile essentielle de lavande. Voir la communication réf. 2).

La fraction distillée étudiée, recueillie avant le β -myrcène, avait pour caractères: Eb. 89-90°/65 Torr; $d_4^{20} = 0,8594$; $n_D^{20} = 1,4743$; $\alpha_D = +13,20^\circ$; et représentait 0,024% de l'huile essentielle.

La CPVL effectuée à 80° dans l'hydrogène sur Reoplex 100 de GEIGY monté sur celite a donné deux pics principaux très rapprochés (16,7 et 17,5 min). Le spectre IR. était celui d'un mélange de nopinène et de sabinène sans absorptions étrangères notables. Les proportions de ces deux hydrocarbures, évaluées d'après les absorptions de 1101, 789 et 766 cm^{-1} (nopinène) et de 1024 et 806 cm^{-1} (sabinène), étaient sensiblement égales.

Ozonolyse. (–)-Nopinone. 10 g du mélange de terpènes ont été traités vers 0° par un courant d'oxygène ozoné à 4,5%, au débit de 13,5 mg O_3 par minute, dans 180 ml d'acide acétique 95%. La solution d'ozonide a été additionnée de 180 ml d'eau et de 6 ml d'eau oxygénée à 30%, et

⁶⁾ A. S. GALLOWAY, J. DEWAR & J. READ, J. chem. Soc. 1936, 1595.

⁷⁾ P. A. BERRY, A. KILLEN MACBETH & T. B. SWANSON, J. chem. Soc. 1937, 986.

⁸⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 356, 200 (1907).

⁹⁾ Y.-R. NAVES & P. ARDIZIO, Bull. Soc. chim. France 1950, M 673.

¹⁰⁾ H. SCHMIDT, Angew. Chem. 42, 127 (1929); A. G. SHORT & J. READ, J. chem. Soc. 1939, 1418; J. W. DALY, F. C. GREEN & R. A. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 6334 (1958).

¹¹⁾ Voyez à ce sujet: Y.-R. NAVES & A.-V. GRAMPOLOFF, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 248, 2030 (1959).

¹²⁾ R. A. BERRY, A. KILLEN MACBETH & T. B. SWANSON, J. chem. Soc. 1937, 1448.

le tout, porté à reflux. Les produits neutres issus de la réaction (6,7 g) ont été traités par l'acétate de semicarbazine. Le mélange brut des semicarbazones (8,4 g), F. 116–122°, a été recristallisé dans le méthanol à 20% d'eau. Il a été impossible d'en dégager une semicarbazone parfaitement définie.

Dinitro-2,4-phénylhydrazones. 2,3 g de fractions de semicarbazones F. 168–169° ont été convertis en dinitrophénylhydrazones par hydrolyse dans le méthanol en présence de dinitrophénylhydrazine et d'acide chlorhydrique en léger excès. Par recristallisations des dinitrophénylhydrazones brutes il a été obtenu deux dérivés; (I) F. 146–147° est celui de la nopolone, l'autre (II) F. 150,5–151,5° est celui d'une cétone bicyclique $C_{10}H_{16}O$.

(I) $C_{15}H_{18}O_4N_4$ (318,33) Calc. C 56,59 H 5,70 N 17,60% Tr. C 56,40 H 6,21 N 17,58%
 $[\alpha]_D^{21} = +34,0^\circ (\text{CHCl}_3; c = 0,01)$.

Spectre IR.: 3205 (f); 3012 (ff); 2873 (FF); 1607–1582 (b. crén., FF); 1529 (m); 1497 (F); 1458 (F); 1433 (f); 1408 (F); 1362 (m); 1333–1305 (b. crén., FF); 1263 (FF) avec 1243 (sh); 1217–1208 (b. crén., F); 1126 (F); 1070 (F); 1042 (mf); 960 (f); 926–916 (b. crén., m); 880 (f); 870 (f); 846 (F); 833 (mf); 779 (f); 763 (f); 744 (F); 728 (m); 693 (f); 678 (m).

Elle a été comparée à la dinitrophénylhydrazone de la (+)-nopolone, préparée à partir du (−)-nopolène, qui F. 146–147,5°; $[\alpha]_D^{21} = -36,0^\circ (\text{CHCl}_3; c = 0,01)$; et dont le spectre IR. est identique.

(II) $C_{16}H_{20}O_4N_4$ (332,35) Calc. C 57,82 H 6,07 N 16,86% Tr. C 57,83 H 6,13 N 16,84%
 $[\alpha]_D^{21} = +4^\circ (\text{CHCl}_3; c = 0,01)$.

Spectre IR.: 3247 (f); 3049 (f); 2873 (FF) avec 2825 (sh); 1607–1587 (b. crén., FF); 1515–1501 (b. crén., F); 1458 (m); 1414 (F); 1366 (m); 1333–1312 (b. crén., FF); 1275 (F); 1247 (m); 1222 (mf); 1149 (m); 1104 (m); 1070 (mf); 1044 (m); 994 (f); 928 (m); 916 (f); 886 (f); 865 (f); 837 (mf); 779 (f); 767 (f); 745 (m); 729 (mf).

SUMMARY

An authentic oil of lavender of French origin contains, besides β -myrcene, traces of Δ_3 -carene, dipentene and α -ocimene: approximately 0,01% each of (+)-nopolene and sabinene.

Laboratoires de recherches de
L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève

Note ajoutée lors de la correction (14. XI. 1960). – H. M. WALBORSKY, T. SUGITA, M. OHNO & Y. INOUYE (J. Amer. chem. Soc. 82, 5256 (1960)) viennent d'établir la configuration absolue de l'acide (−)-*cis*-umbellularique d'où résulte celle du (+)-sabinene.

Au (+)-sabinene et donc au (+)-terpinene-1-ol-4 correspond le (−)-limonene et donc la (−)-cryptone. Ainsi est vérifiée la validité des conclusions figurant dans la communication précédente.

266. Zur Polykondensation der α -Aminosäureester

von **M. Brenner und H. R. Rickenbacher**

(29. IX. 60)

Die α -Aminosäureester haben bis heute als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Aminosäurepolykondensaten fast keine Bedeutung. Polypeptide sind in der Regel nur in sehr schlechten Ausbeuten erhältlich¹⁾. Hauptprodukte der Kondensation sind cyclisierte Dipeptide²⁾ (Dioxopiperazine (I)). Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit der CAROTHERS'schen Regel³⁾, wonach Kondensationen, die

¹⁾ Vgl. M. FRANKEL & E. KATCHALSKI, J. Amer. chem. Soc. 64, 2264, 2268 (1942).

²⁾ Vgl. E. FISCHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 442, 448 (1901).

³⁾ W. H. CAROTHERS, J. Amer. chem. Soc. 51, 2548 (1929).