

**142. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXXVI¹⁾.
Présence d'un mélange d'ionones et de dihydro-ionones (iso-irone
de *Haarmann et Reimer*) dans l'huile essentielle de racine de costus**

par Yves-René Naves.

(19 III 49)

La racine du costus (*Aplotaxis lappa* Decaisne = *Saussurea lappa* Clarke; composée) provient de l'Himalaya. Elle est utilisée en Chine, aux Indes, dans le Proche-Orient depuis des temps immémoriaux. On en aurait produit, selon *Holmes*²⁾, plus de 1000 tonnes par an. Son huile essentielle possède une odeur irisée, de violettes, plus ou moins intense.

Un brevet datant de 50 ans, de *Haarmann et Reimer*³⁾, addition au brevet allemand de 1893 dans lequel est décrit l'isolement de l'irone en partant de l'essence de rhizome d'iris, rapporte l'extraction d'une «iso-irone» $C_{13}H_{20}O$, à odeur de violettes, à partir de l'essence de costus, par l'intermédiaire de la combinaison avec l'acide phénylhydrazine-p-sulfonique.

La cétone ainsi isolée, $E_{20} = 140-150^{\circ}$; $d^{20} =$ environ 0,93, a donné une p-bromo-phénylhydrazone F. 161—163 $^{\circ}$. Traitée par l'acide iodhydrique dilué, elle a livré un hydrocarbure dont l'oxydation permanganique aurait donné un acide $C_{12}H_{12}O_6$, F. 214 $^{\circ}$, identique au produit réalisé par la même voie en partant de l'irone de l'iris. Il convient de remarquer que ce point de fusion n'est pas celui de l'acide ionirégène-tricarboxylique, car cet acide, chauffé à 150 $^{\circ}$, se déshydrate; en fait il s'agissait de son anhydride $C_{12}H_{10}O_5$ ⁴⁾.

Cet acide ionirégène-tricarboxylique (acide carboxy-4- α , α -diméthyl-homophthalique) se forme dans l'oxydation de l'ionène comme dans celle de l'irène⁵⁾.

J'ai constaté que l'«iso-irone» des chimistes de *Haarmann et Reimer* est constituée principalement par un mélange de d- α -ionone,

¹⁾ LXXXV^e communication, Helv. **32**, 1058 (1949).

²⁾ Voyez *Holmes*, Chemist and Druggist **100**, 413 (1924); *Gildemeister et Hoffmann*, Die ätherischen Öle **3**, 1043, Leipzig 1931; *Redgrove*, American Perfumer **28**, 509 (1933); *Guenther*, ibid., févr. 1944, 50. Il faut éviter de confondre la racine utilisée en parfumerie avec la racine alimentaire qui provient d'une zingibéracée: *Costus speciosus* Sm. = *Amomum hirsutum* Lam.

³⁾ Brevet allemand 120559 (1899); add. au brevet 72840 (1893); Frdl. **6**, 1236 (1900—1902); C. **1901**, 519.

⁴⁾ *Tiemann et Krüger*, B. **26**, 2686 (1893).

⁵⁾ *Bogert et Fourmann*, Am. Soc. **55**, 4671 (1933); *Bogert et Apfelbaum*, ibid. **60**, 931 (1938).

de β -ionone et de la cis-dihydro-ionone dont *Ardizio* et moi avons décrit récemment la synthèse¹⁾.

Il y a un peu plus de deux ans, *Parry* et moi avons rencontré dans l'essence de boronia brun d'Australie un mélange de *d*- α -ionone et de β -ionone, la présence de cette dernière ayant été décelée il y a près de vingt ans par *Penfold*²⁾. Quelques mois après, j'ai communiqué, au nom de *Bohnsack*, la présence de β -ionone dans les mares de framboises³⁾. Ainsi se multiplient les témoignages indéniables de la présence d'ionones dans le règne végétal, témoignages que l'aptitude des plantes à la synthèse de caroténoïdes pseudo-ionylidéniques ou ionylidéniques nous a préparés à accueillir.

Par contre nous ne connaissons pas de caroténoïdes dans la structure desquels entrerait un groupement dihydro-ionylidénique, et la cis-dihydro-ionone est le premier représentant naturel de sa catégorie. On n'a rencontré parmi les produits végétaux que des dérivés hydroxylés dans le noyau (azafrine), ou époxydés (α -carotène-époxyde; anthéroxanthine), ou les deux (xanthophylle-époxyde; violaxanthine).

La teneur de la racine de costus en «iso-irone» est sensiblement du même ordre de grandeur que celle du rhizome d'iris en irones. A défaut de dérivés caroténoïdiques possédant le groupement pseudo-ionylidène ou un groupement ionylidène, nous trouvons dans le règne végétal des dérivés de l'ergostane remarquables par la structure de leur chaîne latérale, mais d'un autre côté on n'a pas encore rencontré les éthyl-6-ionones qui correspondraient aux dérivés du stigmastane, homologue de l'ergostane. On ne saurait donc poser en termes simples les problèmes de la biosynthèse des ionones et de leurs homologues.

La présence de *d*- α -ionone et de dihydro-cis-ionone dans l'essence de costus renouvelle l'intérêt pour la ou les cétones en C₁₃ fortement dextrogyres de l'essence de fleurs de violettes⁴⁾. Il est en tout cas exclu que la parmone, contenue dans cette essence, soit identique à la forme dextrogyre de l' α -ionone de *Tiemann* (cis- α -ionone?) étant donné l'écart des points de fusion des p-bromo-phénylhydrazones (132–133° pour le dérivé de la parmone; 172–172,5° pour celui de la *d*- α -ionone).

Voici comment a été menée l'étude de la fraction cétonique de l'essence de costus et l'interprétation des résultats:

La fraction d'essence distillant avant 110° sous 2 mm a été traitée par le réactif P de *Girard* et *Sandulesco* et les produits libérés par

¹⁾ Helv. **32**, 206 (1949).

²⁾ Helv. **30**, 421 (1947).

³⁾ Helv. **30**, 956 (1947).

⁴⁾ *Ruzicka* et *Schinz*, Helv. **25**, 760 (1942).

l'hydrolyse des combinaisons hydrazidiques ont été rectifiés par distillation. Les premières fractions développaient une odeur rappelant celle de l'aldéhyde benzoïque et les suivantes l'odeur d'ionones. Les fractions caractéristiques résultant de deux opérations concurrentes avaient pour caractères:

$$\text{I. } E_{2,5} = 100-101^{\circ}; d_4^{20} = 0,9212; n_D^{20} = 1,4916; [\alpha]_D^{20} = +167^{\circ}$$

$$\text{II. } E_{0,8} = 84-84,5^{\circ}; d_4^{20} = 0,9228; n_D^{20} = 1,4932; [\alpha]_D^{20} = +245^{\circ}.$$

Elles répondaient à l'analyse à $C_{13}H_{20}O/C_{13}H_{22}O$. Leur ozonolyse selon la technique de *Doevre* a livré 10% de l'aldéhyde formique correspondant à l'équivalent moléculaire. L'hydrogénation de la solution alcoolique au contact de nickel de *Raney*, à 20° et à la pression atmosphérique, a fixé aisément 1,10 mol. d'hydrogène. L'absorption spectrale des solutions alcooliques présentait un maximum vers 227 à 228 $m\mu$. Ces divers caractères ont montré qu'il s'agissait essentiellement de cétones α -éthéniques.

L'action de l'acétate de semicarbazide a conduit à un produit pâteux dont il n'a pas été isolé de produit défini. Par contre le traitement par la phényl-4-semicarbazide a donné d'emblée un produit F. brut à $175-176^{\circ}$ d'où, par recristallisations, il a été extrait la phényl-semicarbazone de la *d*- α -ionone, F. 182—183 $^{\circ}$; $[\alpha]_D^{20} = +321^{\circ}$ ($CHCl_3$; $c = 0,8$), convertible en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 132—133 $^{\circ}$ ¹⁾, et la phényl-semicarbazone de la *cis*-dihydro-ionone F. 174—175 $^{\circ}$, convertible en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 177—178 $^{\circ}$.

Ces deux cétones étaient accompagnées de petites proportions de β -ionone. Ceci est apparu vraisemblable d'après l'absorption spectrale des solutions alcooliques vers 290 à 300 $m\mu$ et le fait a été établi en traitant par la thiosemicarbazide les fractions cétoniques bouillant le plus haut. La thiosemicarbazone de β -ionone a été caractérisée par fusion directe et par fusion mélangée.

Les produits résultant de l'hydrogénation au contact du nickel de *Raney* ont été convertis en semicarbazones. La séparation de celles-ci a été très pénible et elle est demeuré incomplète. Il a été isolé en petite proportion la semicarbazone de la *cis*-tétrahydro-ionone F. 182 à 183 $^{\circ}$ correspondant à l'hydrogénation de la *cis*-dihydro-ionone et de la β -ionone²⁾ et une fraction riche en semicarbazone de dihydro-*d*- α -ionone, F. 153—154 $^{\circ}$ ³⁾. La fraction résiduaire de semicarbazones F. 142—148 $^{\circ}$, répondait à l'analyse à la composition $C_{14}H_{25}O N_3$ et titrait par ozonolyse selon *Doevre* 33% en dérivés méthéniques. Il est donc possible que l'essence de *costus* renferme de la γ -ionone ou de la dihydro- γ -ionone ou un dérivé apparenté.

¹⁾ Voyez *Helv.* **30**, 770 (1947).

²⁾ *Helv.* **32**, 206 (1949).

³⁾ *Helv.* **30**, 770 (1947).

Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et la plupart des autres déterminations analytiques par *G. Reymond*, hormis les mesures spectrales pour lesquelles j'ai bénéficié du concours de *P. Ardizio*.

Les F sont corrigés. Δn représente $(n_F - n_C) \cdot 10^4$.

Essence de costus. L'essence a été préparée par l'intermédiaire du résinoïde¹⁾ à partir de racines de *costus* récemment importées des Indes et dont l'examen morphologique a été pratiqué par *R. Cortési*. La fraction $E_2 = 80-110^\circ$ (environ 15% du poids de l'essence) a été traitée par le réactif P de *Girard* et *Sandulesco*²⁾ dans les conditions habituelles. Les produits libérés de leurs combinaisons hydrazidiques en milieu ClH 2-n. froid ont été rectifiés par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée à $90-95^\circ$ sous 30 à 35 mm et ensuite fractionnés par distillation. Voici les indications tirées de l'examen des fractions obtenues à partir d'un des deux lots de 500 g d'essence mis en œuvre:

Fraction 1	$E_{2,3} = 72-77^\circ$	0,52 g	$n_D^{20} = 1,5213$
2	92—98 ^o	3,64 g	1,4944
3	98—102 ^o	1,55 g	1,5098
Résidu		0,80 g	

Après reprises systématiques des fractions 2 et 3 il a été obtenu:

Fraction 1	$E_{0,8} = 83-84^\circ$	0,46 g	$n_D^{20} = 1,4956$	} $d_4^{20} = 0,9228$ [α] $_D^{20} = +245^\circ$
2	84—84,5 ^o	0,67 g	1,4932	
3	84—84,5 ^o	0,45 g	1,4932	
4	84—84,5 ^o	0,66 g	1,4930	} $d_4^{20} = 0,9232$ [α] $_D^{20} = +226^\circ$
5	84—84,5 ^o	0,34 g	1,4928	

Micro-analyses.

Sur 2+3 trouvé C 80,43—80,51—80,68 H 11,27—11,28—11,10%

Sur 4+5 trouvé „ 80,48—80,49—80,37 „ 10,54—10,69—10,73%

Calculé $C_{13}H_{20}O$ (192,290) C 81,18 H 10,49%

$C_{13}H_{22}O$ (194,306) „ 80,36 „ 11,41%

$C_{14}H_{22}O$ (206,316) „ 81,49 „ 10,76%

$C_{14}H_{24}O$ (208,332) „ 80,83 „ 11,61%

Les caractères réfractométriques ont été déterminés, ou calculés et dans ce cas pour $C_{13}H_{22}O$.

	n_C^{20}	n_D^{20}	n_F^{20}	Δn	$\Delta n/d$	$[R]_D$	$E[R]_D$
Sur 2+3	1,48941	1,49322	1,50246	130,5	141,4	61,17	+1,594
Sur 4+5	1,48901	1,49288	1,50227	132,6	143,6	61,11	+1,534

L'absorption des solutions alcooliques a été étudiée avec un spectromètre *Beckman* modèle DU.

Sur 2+3 max. à 227 $m\mu$; $\epsilon = 8080$ ($\log \epsilon = 3,907$); palier 270—298 $m\mu$ ($\epsilon = 1540-1400$)

Sur 4+5 max. à 228 $m\mu$; $\epsilon = 10200$ ($\log \epsilon = 4,01$); palier 275—300 $m\mu$ ($\epsilon = 1160-1100$)

¹⁾ *Naves* et *Mazuyer*, Les parfums naturels, 303, Paris 1939; Natural perfume materials, 269, New York 1947.

²⁾ *Helv.* **19**, 1098 (1936).

Voici pour comparaisons:

d- α -ionone¹⁾: $d_4^{20} = 0,9288$; $n_D^{20} = 1,49705$; $\Delta n = 133,6$; $[\alpha]_D^{20} = +378,7^\circ$; λ max. 227 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 4,153$).

d,l-cis-dihydro-ionone (contenant encore un peu de β -ionone)²⁾: $d_4^{20} = 0,9200$; $n_D^{20} = 1,48918$; $\Delta n = 125,6$; λ max. 230,5 $m\mu$ ($\log \varepsilon = 4,10$).

Hydrogénation. L'essai d'hydrogénation a été effectué sur la fraction cétonique obtenue dans l'autre opération et ayant pour caractères:

$$E_{2,5} = 100-101^\circ; d_4^{20} = 0,9212; n_D^{20} = 1,4916; [\alpha]_D^{20} = +167^\circ$$

0,90 g en solution dans 40 cm^3 d'alcool et 0,5 g de nickel de *Raney* agités à 20° (733 mm) dans l'hydrogène ont absorbé en 18 minutes 128 cm^3 de gaz, soit 110,5% de la quantité théorique pour une liaison éthénique. L'absorption est ensuite devenue très lente.

Le produit brut a été converti en semicarbazones au moyen de l'acétate de semicarbazide et le mélange a été fractionné par des cristallisations dans l'alcool. Il a été obtenu:

0,22 g de semicarbazone de cis-tétrahydro-ionone F. 182—183°.

$C_{14}H_{27}ON_3$ (253,380)	Calculé C 66,34	H 10,75	N 16,59%
	Trouvé „ 66,15	„ 10,44	„ 16,53%

0,34 g de semicarbazone de *d*-dihydro- α -ionone F. 153—154° (essai de mélange)³⁾.

$C_{14}H_{25}ON_3$ (251,364)	Calculé C 66,89	H 10,02	N 16,72%
	Trouvé „ 66,72	„ 10,23	„ 16,69%

Les solutions alcooliques ont montré une absorption maximum à 227 $m\mu$ ($\varepsilon = 14500$; $\log \varepsilon = 4,161$). Une préparation de semicarbazone de *d,l*-dihydro- α -ionone a été étudiée pour comparaison: λ max. = 226,5 $m\mu$ ($\varepsilon = 14800$).

0,30 g de semicarbazones indistinctes F. 142—148°.

$C_{14}H_{25}ON_3$ (251,364)	Calculé C 66,89	H 10,02	N 16,72%
	Trouvé „ 66,87	„ 10,23	„ 16,74%

ne donnant pas de dépression de F. du mélange avec la préparation précédente. L'ozonolyse selon *Doevre* a livré 0,33 mol. par mol. d'aldéhyde formique.

Phényl-semicarbazones des cétones du costus. 0,30 g de fraction cétonique ont été traités par 0,30 g de phényl-4-semicarbazide en présence de 5 cm^3 d'alcool et de 1 cm^3 d'acide acétique. Le mélange des phényl-semicarbazones obtenu, précipité par addition d'eau, essoré et lavé, F. 175—176°. Il a été fractionné par l'alcool méthylique. Il a été obtenu: 0,22 g de phényl-semicarbazone de *d*- α -ionone F. 182—183°; $[\alpha]_D^{20} = +321^\circ$ ($CHCl_3$; $c = 0,8$) dont le mélange avec la préparation obtenue à partir de *d*- α -ionone résultant du dédoublement de la *d,l*-ionone fondant à 181—181,5°⁴⁾ F. 182° et celui avec la phényl-semicarbazone de *d,l*- α -ionone fondant à 186,5—187°, F. 183—184°.

$C_{20}H_{27}ON_3$ (325,469)	Calculé C 73,79	H 8,37	N 12,92%
	Trouvé „ 73,93	„ 8,43	„ 12,86%

0,11 g de phényl-semicarbazones F. 174—175° dont le mélange à parties égales avec la précédente F. 176—178°, le mélange avec le dérivé de la cis-dihydro-ionone synthétique F. 175—176° et celui avec la phényl-semicarbazone de la *d,l*- α -ionone fondant à 186,5 à 187°, F. 180—182°.

$C_{20}H_{29}ON_3$ (327,485)	Calculé C 73,35	H 8,93	N 12,83%
	Trouvé „ 73,59	„ 8,82	„ 13,08%

1) Helv. **30**, 773 (1947).

2) Helv. **32**, 211 (1949).

3) Helv. **30**, 770 (1947).

4) Ibid.

Les absorptions spectrales des solutions alcooliques de ces deux produits sont presque identiques entre 220 et 320 $m\mu$. Celle de la phényl-semicarbazone F. 182—183° atteint un maximum à 276,5 $m\mu$ ($\epsilon = 37500$; $\log \epsilon = 4,574$)¹⁾ et celle du produit F. 174—175° à 277 $m\mu$ ($\epsilon = 38000$; $\log \epsilon = 4,58$).

Les deux produits ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazones.

0,046 g du premier et 0,035 g de dinitro-phénylhydrazine dans 3 cm^3 d'alcool ont été additionnés de 0,2 cm^3 d'acide chlorhydrique. La dinitro-phénylhydrazone précipitée par addition d'eau a été recristallisée dans l'alcool méthylique. C'est une poudre orangé vif, F. 132—133°, dont le mélange avec la préparation synthétique²⁾ F. 132,5—133,5°.

$C_{18}H_{24}O_4N_4$ (372,414)	Calculé C 61,28	H 6,50	N 15,04%
	Trouvé „ 61,16	„ 6,62	„ 15,10%

0,042 g du second et 0,030 g de dinitro-phénylhydrazine ont donné de la même manière la dinitro-phénylhydrazone de la cis-dihydro-ionone, fort peu soluble dans l'alcool méthylique froid, poudre rouge orangé vif F. 178—179°, dont le mélange avec la préparation racémique synthétique ne donne pas de dépression de F.³⁾

$C_{13}H_{26}O_4N_4$ (374,430)	Calculé C 60,94	H 7,00	N 14,96%
	Trouvé „ 61,01	„ 7,02	„ 15,01%

Présence de β -ionone. Les fractions résiduelles des distillations ayant donné les produits étudiés ci-dessus, provenant des deux lots d'essence traités et pesant 2,2 g, ont été rectifiées dans la vapeur d'eau surchauffée à 90—95° sous 30 mm^4). Les 1,7 g de distillat ont été fractionnés dans un ballon de *Widmer*. Il a été obtenu 1,12 g de produit:

$E_{0,8} = 89-90^\circ$; $d_4^{20} = 0,938$; $n_D^{20} = 1,5076$; $[\alpha]_D^{20} = +51^\circ$ et dont les solutions alcooliques présentent un maximum de l'absorption à 294,5 $m\mu$ ($\epsilon = 7850$).

0,24 g de ce distillat et 0,12 g de thiosemicarbazide dissous dans 5 cm^3 d'alcool ont été chauffés durant 2 heures au reflux. La thiosemicarbazone, recristallisée dans l'alcool méthylique, se présentait sous la forme de feuillets brillants F. 157—158° (essai de mélange avec le dérivé de la β -ionone synthétique).

RÉSUMÉ.

L'huile essentielle de racine de *costus* utilisée en parfumerie renferme environ 0,8 à 1% d'un mélange cétonique constitué par de la *d*- α -ionone, de la β -ionone, de la cis-dihydro-ionone qu'accompagnent notamment de petites proportions (environ 10%) de cétones isomères dont l'ozonolyse, suivie de la réduction des ozonides, livre de l'aldéhyde formique.

Ce mélange cétonique constitue l'«iso-irone» décrite en 1899 par les chimistes de *Haarmann* et *Reimer*.

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

¹⁾ Helv. **31**, 1429 (1948).

²⁾ Helv. **30**, 770 (1947).

³⁾ Helv. **32**, 212 (1949).

⁴⁾ Appareil: *Naves* et *Mazuyer*, Les parfums naturels, 173, Paris 1939.