

in höchster Konzentration vorhanden; es verhält sich in Leber und Blut gleichartig. Über die übrigen Aminosäuren haben wir in früheren Arbeiten berichtet (loc. cit.); sie verhalten sich, wie auch aus obestehender Tabelle hervorgeht, gegenüber den essentiellen insofern verschieden, als durch Eiweisszufuhr keine Gehaltssteigerung zustande kommt, sondern im Gegenteil z. T. die niedrigsten Werte bei eiweissreicher Kost vorliegen. Daraus erklärt sich, dass die Beeinflussung des Gesamtaminosäuregehaltes durch verschiedene Ernährung nur gering ist.

Die Gegenüberstellung der Konzentration der einzelnen Aminosäuren in Leber und Blut zeigt, dass für die meisten der Gehalt in der Leber ca. 4—20mal höher ist. Anders verhalten sich Valin, Leucin und Cystin; sie liegen in Blut und Leber ungefähr in gleicher Konzentration vor. Auffallend ist das Verhalten von Arginin und Tryptophan: die Werte der Leber sind viel kleiner und so gering, dass sie sich kaum noch nachweisen lassen.

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel.

181. Etudes sur les matières végétales volatiles XC¹).

Présence d'apocynine (acéto-vanillone) dans l'huile essentielle d'iris

par Yves-René Naves.

(7 V 49)

Lorsqu'on estérifie par l'alcool méthylique les produits solubles dans les solutions de carbonate de sodium, isolés au cours de la production des essences absolues d'iris²), il demeure, dans la fraction non estérifiée, une substance qui, recristallisée dans l'eau, fond à 115—115,5° et qui répond à la composition C₉H₁₀O₃. Le rendement est d'environ 0,5% par rapport à l'essence brute. C'est de l'apocynine ou acéto-vanillone (hydroxy-4-méthoxy-3-acétophénone). Son identité a été affirmée notamment par la comparaison avec une préparation synthétique (points de fusion, examen du mélange, spectres d'absorption U.V. des solutions alcooliques) et par la préparation de la semicarbazone.

¹) LXXXIXc communication, Helv. **32**, 1230 (1949).

²) Définition, voyez Helv. **31**, 907 (1948).

On n'avait, jusqu'à présent, isolé l'apocynine que des racines du chanvre du Canada (Indian Hemp) (*Apocynum cannabinum* L. = *A. hypericifolium* Ait.¹⁾) et d'une apocynée voisine: *Apocynum androsaemifolium* L. qui en renferme le β -glucoside (androside)²⁾, ainsi que du bulbe d'une amaryllidée de l'Afrique du Sud: *Buphane disticha* Herb. (= *Haemanthus toxicarius* Ait.)³⁾.

Structuralement, cette substance est une proche parente des produits ligniniques. On l'a obtenue, à côté de la vanilline, par l'hydrolyse alcaline des acides lignine-sulfoniques des bois de conifères⁴⁾⁵⁾, et, comme l'huile essentielle d'iris contient de l'eugénol, identifié notamment par la préparation de son éther dinitro-2,4-phénylique F. 115—115,5°, à côté d'autres phénols, objets d'une prochaine communication, on pourrait aussi considérer l'eugénol comme un précurseur biologique de l'apocynine.

On a encore obtenu de l'apocynine par hydrolyse alcaline en partant du scoparoside du genêt à balais (*Savothamnus scoparius* (L.) Wimmer ex. Koch.; ou *Spartium scoparium* L.), rhamnoside du scoparol C₁₆H₁₂O₇⁶⁾, ce qui suggère des origines physiologiques d'un autre ordre.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. Hohl, M. Pierre Ardizio m'a assisté en vue des déterminations spectrales.

Les points de fusion sont corrigés.

Isolément de l'apocynine. 2500 g d'huile essentielle («beurre») d'iris ont été débarrassés de la majeure partie des acides par la méthode à l'acétate de lithium⁷⁾. La solution éthérée, séparée des savons de lithium par filtration, a été lavée par une solution de carbonate de sodium. Les lavages ont été acidifiés au virage du rouge Congo par de l'acide sulfurique et débarrassés de la majeure partie des acides volatils libérés par distillation de vapeur d'eau. Les produits extractibles par l'éther après ces opérations, pesant 89 g, ont été traités durant 5 heures à reflux en présence du mélange de 300 cm³ d'alcool méthylique et de 6 g d'acide sulfurique. Après neutralisation de l'acidité inorganique par addition d'acétate de sodium et distillation subséquente de l'alcool en excès, le résidu a été traité par l'éther. La solution éthérée a été lavée par une solution de carbonate de sodium et les lavages, acidifiés par l'acide sulfurique, ont livré un produit solide qui, essoré, pesait 13 g.

¹⁾ *Finnemore*, Soc. **93**, 1513 (1908).

²⁾ *Moore*, Soc. **95**, 744 (1909).

³⁾ *Tutin*, Soc. **99**, 1241 (1911).

⁴⁾ *Buckland, Tomlinson et Hibbert*, Am. Soc. **59**, 597 (1937); Canadian J. Research **16 B**, 54 (1938); *Léger et Hibbert*, Am. Soc. **60**, 565 (1938).

⁵⁾ Voyez au sujet de la biogenèse des dérivés du lignane: *Haworth*, Soc. **1942**, 455.

⁶⁾ *Masché et Paris*, C. r. **204**, 1581 (1937); Bl. sc. pharmacol. **44**, 401 (1937). Les résultats de l'hydrolyse alcaline identifieraient le scoparol avec l'isorhamnétine (méthoxy-3'-trihydroxy-5,7,4'-flavonol). Suivant *Baker*, Soc. **1928**, 1022, l'irigénine de l'iris serait un dérivé de l'isoflavone.

⁷⁾ *Glichitch et Naves*, Parfums de France **9**, 371 (1931).

Ce produit, d'abord recristallisé dans le benzène, en présence de noir décolorant, ensuite dans l'eau, fond à 115–115,5°. Il se présente alors sous la forme de fines aiguilles à odeur vanillée faible. Il peut être titré en présence de phtaléine du phénol, ou mieux, de phtaléine du thymol. Il possède un groupe méthoxyle.

$C_9H_{10}O_3$ Calculé C 64,91 H 6,06 OCH_3 18,67%
(166,17) Trouvé „ 64,83 „ 6,36 „ 18,49% P. mol. (par neutral.): 169

Il colore en vert olive la solution hydroalcoolique de chlorure de fer(III). Son mélange avec l'apocynine synthétique ne montre pas de dépression du point de fusion.

Les spectres d'absorption des solutions dans l'alcool 96% de la préparation synthétique et de celle extraite de l'iris ont été déterminés; ils sont identiques. Il a été jugé intéressant de les comparer au spectre de la vanilline, déterminé dans les mêmes conditions¹).

	Apocynine	Vanilline
Maximum	229,5 $m\mu$ $\epsilon = 15800$ (log $\epsilon = 4,20$)	232,0 $m\mu$ $\epsilon = 16200$
Minimum	246,5 $m\mu$ $\epsilon = 1780$ (log $\epsilon = 3,25$)	248,5 $m\mu$ $\epsilon = 1755$
Maximum	276,0 $m\mu$ $\epsilon = 10600$ (log $\epsilon = 4,025$)	279,0 $m\mu$ $\epsilon = 10600$
Minimum	292,0 $m\mu$ $\epsilon = 7950$ (log $\epsilon = 3,90$)	294,0 $m\mu$ $\epsilon = 8650$
Maximum	304,5 $m\mu$ $\epsilon = 8820$ (log $\epsilon = 3,945$)	309,0 $m\mu$ $\epsilon = 10750$

La semicarbazone de l'apocynine a été préparée au moyen de semicarbazide. Recristallisée dans l'eau après lavage par l'éther de pétrole, elle F. 172–173°²).

RÉSUMÉ.

L'huile essentielle («beurre») de rhizome d'iris renferme environ 0,5% d'apocynine (acéto-vanillone; hydroxy-4-méthoxy-3-acétophénone). Le spectre d'absorption des solutions d'apocynine dans l'alcool éthylique à 96%, dans l'ultra-violet moyen, a été déterminé et comparé à celui de la vanilline.

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

¹) Le spectre de la vanilline a été étudié par *Steiner* (C. r. **176**, 745 (1923)) en solution hexanique, par *Herzog et Hillmer* (B. **60**, 365 (1937)) en solution dans l'alcool à 50%, et par *Russell, Todd et Wilson* (Soc. **1934**, 1942) en solution dans l'alcool absolu.

²) On a indiqué 166° (*Finnemore*, Soc. **93**, 1517 (1908)); 165, 5–166,5° (*Buckland, Tomlinson et Hibbert*, Am. Soc. **59**, 597 (1937)); *Léger et Hibbert*, Am. Soc. **60**, 1517 (1938)). *Reichstein* (Helv. **10**, 396 (1927)) a indiqué par contre 173,5–174,5° pour le produit pur et 135–136° pour le produit cristallisé avec une mol. d'acide acétique.