

284. Etudes sur les matières végétales volatiles XCV¹).**Présence de nérolidol dans les huiles essentielles de papilionacées**4^e communication²)par **Yves-René Naves.**

(1 IX 49)

Ayant constaté la présence de proportions fortes de *d*-nérolidol dans les huiles essentielles du bois de diverses papilionacées appartenant à la série des sophorées, et notamment de l'espèce *Myroxylon Pereirae Klotzsch.*, arbre d'où l'on tire le baume du Pérou, il était logique que j'étudie l'essence du bois du *Myroxylon Balsamum (L.) Harms., var. genuinum Baillon (= Toluifera Balsamum L.)*, arbre qui fournit le baume de Tolu³). Grâce aux concours de M. *Enrico Porto*, de Cartagena, et de M. *Armand L. de Nieuwenhove*, de Baranquilla (Colombie), j'ai pu disposer de deux troncs, l'un d'un arbre sain, l'autre d'un arbre ayant servi à la production du baume, l'un et l'autre d'environ 20 cm de diamètre, abattus en mars, vers la fin de la période de saignée, et provenant tous deux des environs de San Juan de Urabá, l'une des principales régions productrices du baume de Tolu.

L'étude anatomique du bois et celle de la localisation de l'huile essentielle, effectuées par *R. Cortési*, seront décrites ailleurs.

Au vu de sa localisation, on peut supposer qu'une partie de l'huile essentielle doit s'incorporer au baume de Tolu, de la même manière que dans le cas du baume du Pérou. Comme dans ce cas, il est très vraisemblable aussi que beaucoup d'huile essentielle est perdue en raison de la rusticité de la méthode de collecte du baume, exposé sans ménagement à la chaleur, à l'air, à la lumière dans l'humide climat tropical.

On n'avait jusqu'à présent que des connaissances fort sommaires sur les constituants volatils terpéniques, sesquiterpéniques ou apparentés, contenus dans le baume. *Elze* a mentionné le farnésol⁴), mais il n'a relaté aucune des circonstances expérimentales de son étude, il n'a fourni aucune justification de cette identification.

J'ai étudié, avec la collaboration de *P. Ardizio*, un lot de baume de Tolu pur, n'ayant subi aucun raffinage après sa collecte et, en partant de 2000 g de baume que nous avons préalablement débarrassé des produits minéraux, des débris d'organes de végétaux ou d'insectes,

¹) XCVI^e communication: *Helv.* **32**, 2174 (1949).

²) 3^e communication: *Helv.* **31**, 408 (1948).

³) *Helv.* **31**, 413 (1948).

⁴) *Ch. Z.* **34**, 857 (1910).

de l'eau, nous avons obtenu 2,0 g d'une fraction alcoolique $C_{15}H_{26}O$ dont, par la réaction d'*Oppenauer* en présence d'un excès d'acétone¹⁾, nous avons préparé 0,3 g de farnésylidène-acétone, identifiée par sa dinitro-2, 4-phénylhydrazone F. 109—109,5°. Le baume renferme donc des traces de farnésol.

L'examen du bois de tronc a montré que l'essence est contenue principalement dans le cœur, fortement teinté en rouge sombre; l'aubier, de couleur crème, en renferme proportionnellement près de quatre fois moins. Le bois de l'arbre saigné en vue de la production du baume renferme plus d'essence que celui de l'arbre sain.

Les compositions qualitatives des essences des bois des deux arbres sont les mêmes. Le nérolidol n'y est trouvé qu'en proportions faibles et les essences renferment au moins quinze fois plus de farnésol. C'est un fait très remarquable car, lorsqu'il a pu être décelé, le farnésol n'existait qu'en faibles proportions par rapport au nérolidol, dans les autres essences de bois de papilionacées-sophorées que j'ai décrites au cours des récentes années (essences de *Myrospermum erythroxyton*²⁾, de *Myrocarpus frondosus* et de *M. fastigiatus*³⁾ et de *Myroxylon Pereirae*⁴⁾). La plus grosse part des essences est constituée par un *l*-cadinol, celui-même que j'ai rencontré dans l'essence de *Myroxylon Pereirae*. Il est accompagné par un mélange de sesquiterpènes bicycliques hydrocadaléniques, dans lequel domine le *d*-cadinène, comme le montrent le pouvoir rotatoire du dichlorhydrate de cadinène obtenu à partir de ce mélange et l'hydrogénation en *cis*-perhydro-cadalène.

L'essence préparée à partir du bois de cœur est particulièrement riche en alcools, et celle du bois de l'aubier, en sesquiterpènes.

L'écorce du tronc est fort pauvre en huile essentielle et celle-ci est presque entièrement constituée par du *l*-cadinol. Il est probable qu'il ne s'agit pas d'une essence localisée physiologiquement, mais du résidu de l'évaporation ou de la résinification d'essence ayant émigré du bois, soit dans l'arbre sur pied, soit dans les billes du tronc abattu.

En dépit de sa teneur relativement élevée en farnésol, il ne paraît pas que l'essence obtenue à partir du bois du *Toluijera Balsamum L.* puisse concurrencer les huiles essentielles dans lesquelles j'ai rencontré de fortes proportions de nérolidol, aisé à isoler et que l'on peut convertir en farnésol avec de bons rendements.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*.

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

Baume de Tolu. (Avec la collaboration de *P. Ardizio*). 2000 g de baume de Tolu, débarrassé de matières minérales, de débris d'organes de végétaux et d'insectes, déshydraté

1) Voyez *Zobrist, Schinz et Tavel, Helv. 32, 857 (1949)*.

2) *Helv. 30, 282 (1947)*.

3) *Helv. 30, 276, 282 (1947)*.

4) *Helv. 31, 410 (1948)*.

par distillation de toluène, ont été privés d'acides et de phénols par un traitement à la lessive d'hydroxyde de sodium. La fraction neutre ainsi isolée, pesant 110 g était un liquide sirupeux brun rougeâtre, ayant pour caractères:

$$d_4^{20} = 1,1574; n_D^{20} = 1,56720; \Delta n = 212,4; \alpha_D = +0,12^{\circ}; I. \text{ d'acides} = 13,9;$$

I. d'esters = 185,6; I. de carbonyle (oximation à $p_H = \text{env. } 6,2$) = 33,0; esters % (en benzoate de benzyle) = 70,3.

Par distillation fractionnée, il a été isolé 57,2% de benzoate de benzyle:

$$E_2 = 147-148^{\circ}; d_4^{20} = 1,1188; n_C^{20} = 1,56208; n_D^{20} = 1,56800; n_F^{20} = 1,58236; \Delta n = 202,8; \Delta n/d = 181,3; [R]_D = 62,02 \text{ (calculée} = 61,30); \alpha_D = \text{nul.}$$

La fraction distillant avant le benzoate de benzyle, $E_2 = 125-145^{\circ}$ a été saponifiée par la lessive alcoolique normale d'hydroxyde de sodium, à l'ébullition. Il a été obtenu 2 g de fractions:

$$E_3 = 128-132^{\circ}; n_D^{20} = 1,4902-1,4908, \text{ et pour leur ensemble, } d_4^{20} = 0,9115; \alpha_D = +12,12^{\circ}.$$

1,7 g, additionnés de 2 g d'isopropylate d'aluminium, de 15 cm³ d'acétone et de 15 cm³ de benzène, ont été chauffés 50 heures au reflux, en atmosphère d'azote. Après traitement par l'acide acétique et distillation du benzène, il a été obtenu 2,2 g de résidu qui ont été traités par 2 g de réactif P de Girard et Sandulesco, de la manière habituelle. 0,3 g de cétone ont été régénérés de la combinaison hydrazidique en milieu 2-n. chlorhydrique et rectifiés dans un courant de vapeur d'eau surchauffée à 90-95° sous 30 à 35 mm¹). 0,2 g de distillat ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone qui, recristallisée dans le méthanol, F. 109-109,5° et dont le mélange avec une préparation de référence n'a pas montré de dépression du p. de f.

	Bois de cœur arbre sain	Aubier arbre sain	Tout le bois arbre sain	Tout le bois arbre saigné	Ecorces
Poids traité, en grammes	1170	291	67.400	23.000	5200
Poids d'essence obtenue, en g	5,3	0,3553	217	86	1,25
Rendement, en %	0,459	0,122	0,322	0,374	0,025
<i>Caractères des essences:</i>					
d_4^{20}	0,9511	—	0,9407	0,9404	0,968
n_D^{20}	1,50610	—	1,50332	1,50357	1,50792
Δn	106,6	—	110,6	111,7	106,2
α_D	-14,52°	—	-6,38°	-4,40°	-33,24°
I. d'acides	1,12	—	1,12	2,25	—
I. d'esters	2,8	—	2,8	3,73	—
I. d'esters après formylation à froid	174,2	—	157,5	164,0	—
Alcools en C ₁₅ H ₂₆ O, d'après cet indice					
libres	74,63	—	66,69	69,35	—
totaux	75,74	—	67,80	70,79	—
Alcools en C ₁₅ H ₂₆ O d'après l'hy- drogène mobile (<i>Zerewitinow- Soltys</i>)	—	41,0	—	—	89,0

¹) Appareil: Naves, Documentation scient. **48**, 303 (1936); **59**, 269 (1937); Naves et Mazuyer, Les Parfums Naturels, 173, Paris 1939.

$C_{24}H_{32}O_4N_4$ Calculé C 65,43 H 7,32 N 12,72%
(440,528) Trouvé ,, 65,30 ,, 7,54 ,, 12,91%

Huiles essentielles de bois et d'écorce. Le rapport pondéral du bois de cœur à l'aubier dans le tronc de l'arbre sain, était de 100 à 40. Le rendement en essence constaté au laboratoire fut environ quatre fois plus élevé pour le bois de cœur que pour l'aubier. Les troncs écorcés et réduits en copeaux furent traités en atelier dans un alambic à cobohation. Les écorces réunies furent pulpées à la déchiqueteuse et traitées dans un alambic de même type, après 24 heures de macération dans l'eau tiède.

Les essences de bois obtenues à l'atelier ont été étudiées plus avant.

Sesquiterpènes. Les essences ont été fractionnées par distillation. Il a été obtenu 25 à 27% de fractions de tête dextrogyres, à faibles indices de carbonyle (par oximation) et d'hydroxyle (*Zerevitinow-Soltys*¹⁾); l'analyse élémentaire de leur ensemble indiquait 0,6 à 0,8 % d'oxygène (par différence). Ces fractions ont été rectifiées et refractionnées par distillation sur sodium.

La fraction la plus caractéristique (et à plus haut pouvoir rotatoire) avait pour caractères:

$E_{2,3} = 103-104^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9274$; $n_C^{20} = 1,50687$; $n_D^{20} = 1,51032$; $n_F^{20} = 1,51870$;
 $\Delta n = 118,3$; $\Delta n/d = 127,6$; $[R]_D = 65,89$ (calculée = 66,14 pour $C_{15}H_{24}[\bar{2}]$); $[\alpha]_D^{20} = +53,55^{\circ}$.

$C_{15}H_{24}$ (204,342) Calculé C 88,16 H 11,84% Trouvé C 88,02 H 11,92%

10 g de cette fraction ont été dissous dans 60 cm³ d'éther sec et saturé de gaz chlorhydrique à 0°. Après 48 heures de contact à la glacière, l'éther a été évaporé à 10—12° sous pression réduite et le magma cristallin résiduaire a été recristallisé dans l'alcool en présence de noir décolorant, puis dans l'acétate d'éthyle. Il a été obtenu 3,7 g de dichlorhydrate lévogyre de cadinène, F. 118—118,5° (épreuve du mélange); $[\alpha]_D^{20} = -31,94^{\circ}$ (benzène; c = 4).

$C_{15}H_{26}Cl_2$ (277,272) Calculé Cl 25,88% Trouvé Cl 25,48%

15 g de la fraction sesquiterpénique, 40 cm³ d'acétate d'éthyle et 3,0 g de PtO₂ Adams, agités dans l'hydrogène à 50° sous la pression atmosphérique, ont absorbé 3620 cm³ de gaz (20°; 735 mm). Le produit, rectifié, puis fractionné par distillation sur sodium a paru sensiblement homogène; il ne colorait pas la solution chloroformique de tétranitrométhane.

$E_{1,8} = 91-92^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8824$; $n_C^{20} = 1,47634$; $n_D^{20} = 1,47887$; $n_F^{20} = 1,48510$;
 $\Delta n = 87,6$; $\Delta n/d = 99,2^2$); $[R]_D = 66,92$ (calculée pour $C_{15}H_{28} = 67,07$); $[\alpha]_D^{20} = -20,84^{\circ}$.

$C_{15}H_{28}$ (208,274) Calculé C 86,45 H 13,55% Trouvé C 86,64 H 13,42%

l-Cadinol. Les fractions supérieures, représentant environ 60% des essences, étaient constituées par un *l*-cadinol dont les fractions les mieux définies avaient pour caractères:

$E_{2,8} = 132-134^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9716$; $n_C^{20} = 1,50497$; $n_D^{20} = 1,50798$; $n_F^{20} = 1,51527$;
 $\Delta n = 103,0$; $\Delta n/d = 106,0$; $[R]_D = 68,17$ (calculée 68,12 pour $C_{15}H_{26}[\bar{1}]$); $[\alpha]_D^{20} = -42,77^{\circ}$ (homogène); -43,08 (chloroforme; c = 1,32).

$C_{15}H_{26}O$ (222,358) Calculé C 81,00 H 11,80% Trouvé C 80,77 H 11,92%

20 g ont été hydrogénés à 130—140° sous 100—110 kg/cm² d'hydrogène, en présence de 2 g de nickel de Raney. Le produit brut de l'hydrogénation, F. 117—125°, recristallisé dans le méthanol, F. 132—133°; $[\alpha]_D^{20} = -73,54^{\circ}$ (chloroforme; c = 1,01) et -66,71° (benzène; c = 3,5).

$C_{15}H_{28}O$ (224,374) Calculé C 80,28 H 12,59% Trouvé C 80,14 H 12,48%

¹⁾ Mikroch. **20**, 107 (1936).

²⁾ Voyez Helv. **31**, 415 (1948). Une erreur de calcul y a fait indiquer $\Delta n/d = 107,1$ au lieu de 98,85.

10 g de cadinol, dissous dans 60 cm³ d'éther sec, ont été saturés à $-5/0^{\circ}$ de gaz chlorhydrique, en présence de sulfate de sodium, et abandonnés durant 48 heures à la glacière. Le filtrat a été débarrassé d'éther et de gaz chlorhydrique par évaporation dans le vide à $10-15^{\circ}$. Le produit brut a été recristallisé dans l'alcool, en présence de noir décolorant, ensuite dans l'acétate d'éthyle, donnant 3,8 g de dichlorhydrate de cadinène, F. 118—118,5^o (épreuve du mélange); $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -33,50^{\circ}$ (benzène; $c = 4$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{Cl}_2$ (277,272) Calculé Cl 25,88% Trouvé 25,70%

Nérolidol et farnésol. Les fractions distillant entre les sesquiterpènes et le *l*-cadinol et provenant des deux essences, ont été réunies et reprises systématiquement par distillation. Il a été obtenu 19 g de produit ayant pour caractères:

$E_{2,2} = 118-130^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9120$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4900$; $\alpha_{\text{D}} = -1,90^{\circ}$

et titrant 53% (exprimé en $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$) par phtalisation pyridinique à la température du laboratoire (96 heures).

18,2 g ont été phtalisés dans les mêmes conditions et le produit régénéré des phtalates par saponification par la lessive aqueuse de soude, a été rectifié par distillation, donnant 8,6 g de farnésol:

$E_{2,2} = 124-125^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8883$; $n_{\text{C}}^{20} = 1,48590$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,48922$; $n_{\text{F}}^{20} = 1,49758$; $\Delta n = 116,8$; $\Delta n/d = 131,5$; $[\text{R}]_{\text{D}} = 72,22$ (calculé 71,59).

Le farnésol a été identifié, en outre, par la préparation du di- β -naphthylurthane, F. 70,5—71^o (épreuve du mélange)¹.

Le produit ayant échappé à la phtalisation a été fractionné par distillation. Il en est résulté, avant des fractions riches en cadinol, une fraction de 1,2 g de caractères:

$E_2 = 116-120^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8824$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4856$; $\alpha_{\text{D}} = +6,54^{\circ}$;

titrant encore 21% en alcools phtalisables en présence de pyridine et à la température du laboratoire et 97% en alcools totaux, d'après la microdétermination de l'hydrogène mobile selon *Zerewitinow-Soltys*.

RÉSUMÉ.

L'huile essentielle du bois du tronc de l'arbre donnant le baume de Tolu, *Myroxylon Balsamum (L.) Harms. var. genuinum Baillon* (= *Toluijera Balsamum L.*) renferme principalement un *l*-cadinol, des sesquiterpènes (parmi lesquels le *d*-cadinène) et de faibles proportions de farnésol et de nérolidol.

La présence de farnésol dans le baume de Tolu a été confirmée expérimentalement.

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

¹) Voyez Helv. **29**, 1089 (1946).