

297. Etudes sur les matières végétales volatiles XCVII¹⁾. Sur les esters méthyliques constituants de l'huile essentielle d'iris

par Yves-René Naves.

(II X 49.)

Au cours de leurs mémorables recherches sur la composition des extraits du rhizome d'iris, *Tiemann* et *Krüger* ont identifié parmi les constituants volatils dans la vapeur d'eau, le myristate et l'oléate de méthyle²⁾.

J'ai constaté que l'essence d'iris renferme encore d'autres esters méthyliques parmi lesquels j'ai décelé le caprylate, le pélargonate, le caprate, le laurate, le palmitate, le stéarate et le linoléate de méthyle et aperçu en outre l'ester d'un acide éthénique α -conjugué et optiquement actif.

Le pélargonate de méthyle est le seul dérivé d'un acide gras à nombre impair d'atomes de carbone. On peut lier sa présence à celle de l'ester oléique (soit *cis*- $\Delta^{9,10}$ -octadécénoïque) et à celle de l'ester linoléique (soit *cis*- $\Delta^{9,10}$ -*cis*- $\Delta^{12,13}$ -octadécadiénoïque).

Je n'ai pas rencontré de quantité substantielle d'esters du n-un-décánoïque ou du n-tridécanoïque quoique *Langlais* et *Goby* aient identifié les acides correspondants, avec une remarquable aisance, à côté de l'acide pélargonique et des acides gras C 8, C 10, C 12, C 14, parmi les constituants de l'essence d'iris³⁾.

La présence d'esters aussi peu volatils que ceux des acides en C 16 et C 18 notamment s'explique par la longue distillation (20 à 30 heures) dans la vapeur d'eau qui livre l'essence d'iris. Il est vraisemblable qu'une forte proportion de ces esters est hydrolysée au cours de la distillation et que les acides correspondants demeurent en grosse part dans l'alambic. On peut supposer encore que les distillats des résinoïdes d'iris, résultant de l'entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite des extraits benzéniques d'iris, sont proportionnellement plus riches en esters supérieurs que l'essence produite directement à partir de la poudre du rhizome.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et la plupart des autres déterminations analytiques par *Gilbert Reymond* hormis les déterminations spectrales en vue desquelles j'ai été assisté par *Pierre Ardzio*.

Δn représente $(n_D - n_C) \cdot 10^4$. Les points de fusion sont corrigés. Ceux des acides et de leurs esters méthyliques ont été déterminés en tubes capillaires et les valeurs notées correspondent à la transition solide-liquide (Setting points⁴⁾).

¹⁾ XCVIe communication: *Helv.* **32**, 2186 (1949).

²⁾ *B.* **26**, 2675 (1893).

³⁾ *C. r.* **179**, 174 (1924); *Bl.* [4] **35**, 1309 (1924).

⁴⁾ Voyez *Francis* et *Collins*, *Soc.* **1936**, 137.

Matières premières. La fraction neutre non cétonique obtenue en partant de 10 g d'huile essentielle (beurre) d'iris a été rectifiée dans la vapeur d'eau surchauffée à 125–130° sous 30 à 35 mm de Hg. Le distillat a été lavé à neutralité à l'aide d'une solution de carbonate de sodium, débarrassé ensuite des phénols et des lactones subsistant au moyen de la lessive de soude à 5%. Le produit pesant 490 g a été fractionné par les distillations répétées systématiquement. Les fractions ont été éprouvées par la technique d'analyse de *Zeisel*, avant et après saponification. Ces épreuves ont montré qu'elles étaient exemptes de proportions notables d'éthers méthyliques.

Un premier bilan des distillations a donné les indications ci-après:

1. E ₃	= 47–100°	26,7 g	soit 5,45%	de la charge initiale
2. E ₃	= 100–120°	81,9 g	16,7%	
3. E _{3,6}	= 125–140°	88,2 g	18,0%	
4. E _{3,8}	= 144–155°	220,5 g	45,0%	
5. E ₃	= 153–180°	47,1 g	9,65%	
Résidus		20,0 g	4,1%	

Caprylate de méthyle. La fraction issue d'une reprise systématique, E_{2,1} = 42–60°, pesant 9,7 g, possédait un indice de méthyle correspondant à la présence de 4,8 g d'esters exprimés en caprylate de méthyle alors que la teneur apparente déduite de l'indice de saponification était de 5,3 g. Cette fraction a été saponifiée et il a été isolé 3,7 g d'acides liquides d'indice de neutralisation = 374,0 (acide C 8 = 389,0; acide C 9 = 354,7); d₄²⁰ = 0,9092; n_D²⁰ = 1,4289. Par distillations dans un appareil de *Widmer* il a été obtenu 2,2 g d'acide caprylique sensiblement pur:

E_{2,1} = 99–100°; F. = 16,1–16,3°; d₄²⁰ = 0,9100; n_C²⁰ = 1,42534; n_D²⁰ = 1,42742; n_F²⁰ = 1,43247; Δn = 71,3; indice d'acides (par neutralisation) = 387,4 (théorie = 389,0).

L'identification a été complétée par la préparation du sel de plomb qui, cristallisé de l'alcool, se présente en feuillets F. 84–85°¹⁾, et par celle du caprylate de phénylphénacyle, F. 66–67° (épreuve du mélange)²⁾.

Pélargonate et caprate de méthyle. La fraction E_{2,1} = 63° à E_{2,2} = 95°, pesant 29,5 g, renfermait, exprimé en caprate de méthyle, 16,6 g (d'après l'analyse selon *Zeisel*) ou 20,8 g (d'après l'indice de saponification) d'esters. Il a été obtenu par saponification 14,5 g d'acides huileux qui ont été estérifiés par l'alcool méthylique ensemble avec 1,4 g d'acides distillant après l'acide caprylique et provenant de la phase d'étude précédente. Les esters ont été fractionnés par distillation dans une colonne *Widmer* de 160 mm. Il a été obtenu: 3,1 g de pélargonate de méthyle:

E₂ = 75–76°; d₄²⁰ = 0,8748; n_C²⁰ = 1,41949; n_D²⁰ = 1,42164; n_F²⁰ = 1,42686; Δn = 73,7.

10,1 g de caprate de méthyle:

E₂ = 87–89°; d₄²⁰ = 0,8738; n_C²⁰ = 1,42373; n_D²⁰ = 1,42588; n_F²⁰ = 1,43101; Δn = 72,8.

Les acides ont été libérés par saponification et rectifiés par distillation.

L'acide pélargonique:

E_{2,2} = 111–112°; d₄²⁰ = 0,9089; n_C²⁰ = 1,43007; n_D²⁰ = 1,43220; n_F²⁰ = 1,43735; Δn = 72,8; indice de neutralisation = 357,0 (théorique = 354,7),

a été identifié par la préparation de son sel de plomb, cristallisant de l'alcool en feuillets F. 94–95°¹⁾ et du 2(n-octyl)-benzimidazol, F. 141–142° (épreuve du mélange)³⁾.

L'acide caprique:

E_{2,1} = 123–124°; F. = 31–31,5°; d₄⁵⁰ = 0,8782; n_C⁵⁰ = 1,42237; n_D⁵⁰ = 1,42452; n_F⁵⁰ = 1,42973; Δn = 73,6; indice de neutralisation = 314,0 (théorique = 316,5),

a lui aussi été identifié par son sel de plomb, feuillets (de l'alcool) F. 99–100°¹⁾, par le caprate de p-bromophénacyle F. 66–67° et par l'anilide caprique F. 69–69,5' (épreuve du mélange).

¹⁾ *Voyez Neave, Analyst* **37**, 399 (1912).

²⁾ *Voyez Reid et coll., Am. Soc.* **42**, 1055 (1920); **54**, 2101 (1932).

³⁾ *Pool, Hardwood et Ralston, Am. Soc.* **59**, 178 (1937).

Laurate de méthyle et myristate de méthyle. La fraction $E_{2,3} = 95^{\circ}$ à 130° , provenant des reprises distillatoires, pesant 66,3 g, renfermait, exprimé en laurate de méthyle, 29,8 g d'esters d'après l'analyse selon *Zeisel*, ou 36,7 g d'après la saponification alcaline. La saponification a donné 33,5 g d'acides qui ont été réestérifiés par l'alcool méthylique. La distillation des esters a donné:

1. 10,6 g d'un mélange:

$E_{2,3} = 100-112^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8886$; $n_C^{20} = 1,44256$; $n_D^{20} = 1,44503$; $n_F^{20} = 1,45102$;
 $\Delta n = 84,6$; $\alpha_D = -2,36$, indice d'esters = 258,2.

Les solutions alcooliques présentaient un maximum d'absorption à $225 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 9.600$; $\log. \epsilon = 2,98$) et un autre maximum à $286 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2.290$; $\log. \epsilon = 2,36$).

$C_{13}H_{26}O_2$	Calculé C	72,84	H	12,23	OCH_3	14,48%
(214,338)	Trouvé „	72,97	„	12,16	„	14,35%

2. 18,0 g de myristate de méthyle:

$E_{2,2} = 125-127^{\circ}$; $F. = 17,5-17,7^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8756$; $n_C^{20} = 1,43600$; $n_D^{20} = 1,43822$;
 $n_F^{20} = 1,44360$; $\Delta n = 76,0$; indice d'esters = 228,8 (théorique = 231,5).

De la première fraction saponifiée, il a été obtenu par distillation suivie de cristallisation dans l'acétonitrile, 3,4 g d'acide laurique, $F. 43,5-44^{\circ}$; indice de neutralisation = 278,8 (théorique = 280,1), identifié par la préparation de son sel de plomb, $F. 104-104,5^{\circ 1)}$, et du laurate de p-bromophénacyle, $F. 76-77^{\circ}$ (épreuve du mélange)²⁾.

La saponification de la seconde fraction a livré de l'acide myristique, identifié par son $F. 53,5-54^{\circ}$, son indice de neutralisation = 243,9 (théorique = 245,5), par la préparation de son sel de plomb, $F. 108-109^{\circ 3)}$ et du myristate de p-bromophénacyle, $F. 81-82^{\circ}$ (épreuve du mélange)⁴⁾.

Myristate de méthyle. Le myristate de méthyle constituait la plus grande part de la fraction de reprises $E_{2,3} = 125-130^{\circ}$, pesant 210 g et renfermant, d'après l'analyse selon *Zeisel*, 186 g d'esters méthyliques exprimés en myristate de méthyle. La saponification a conduit à 163 g d'acides donnant par distillation 152 g d'acide myristique: $E_{2,5} = 160-162^{\circ}$; $F. = 53-53,5^{\circ}$; $n_D^{60} = 1,4317$; indice de neutralisation = 243,5 (théorique = 245,5). Le dérivé de p-bromophénacyle $F. 81-82^{\circ}$.

Palmitate de méthyle. La fraction résultant des reprises, $E_{2,1}$ à $2,2 = 138-152^{\circ}$ renfermait, selon la technique de *Zeisel*, 17 g, et d'après la saponification alcaline 18,1 g d'esters exprimés comme palmitate de méthyle. Par saponification, il a été obtenu 13 g d'acide palmitique, $E_2 = 178-182^{\circ}$, $F.$, après recristallisations dans l'alcool, à $62,5-62,8^{\circ}$ et ayant pour indice de neutralisation 216,4 (théorique = 218,8). L'acide a été en outre identifié par les préparations du sel de plomb, $F. 112-113^{\circ 5)}$ et de l'anilide, $F. 90-91^{\circ}$ (épreuve du mélange).

Stéarate, oléate et linoléate de méthyle. La fraction résultant des reprises distillatoires, $E_2 = 160-172^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,883$; $n_D^{20} = 1,4625$, pesant 34,2 g renfermait 21,1 g d'esters d'après l'analyse selon *Zeisel* ou 24 g d'après la saponification, exprimés en stéarate de méthyle. Les acides isolés par la saponification pesaient 17,2 g et possédaient un indice de neutralisation de 200,1 et un indice d'iode de 108,2.

16 g ont été traités par 160 cm^3 d'acétone⁶⁾. La fraction solide essorée après une nuit de repos à -16° et pesant 3 g a été recristallisée dans le benzène. Elle a donné 2,2 g d'acide stéarique, $F. 69-69,3^{\circ}$, d'indice de neutralisation = 199,0 (théorie = 197,2), identifié en outre par la préparation de l'anilide, $F. 94-95^{\circ}$ (épreuve du mélange).

¹⁾ *Neave*, loc. cit.; *Jacobson et Holmes*, *J. Biol. Chem.* **25**, 29 (1916).

²⁾ *Reid et coll.*, *Am. Soc.* **52**, 819 (1930); **54**, 2101 (1932).

³⁾ *Neave; Jacobson et Holmes*, loc. cit.

⁴⁾ *Reid et coll.*, loc. cit.

⁵⁾ *Jacobson et Holmes; Neave*, loc. cit.

⁶⁾ Voyez *Brown et Shinowara*, *Am. Soc.* **59**, 6 (1937).

La solution-mère acétonique a été ensuite refroidie à -50° et le solide essoré a été recristallisé à trois reprises dans 5 fois le poids d'acétone¹). Les filtrats ont été exploités systématiquement par évaporations partielles et par recristallisations de précipités. Toutes ces opérations ont finalement conduit à 8 g d'un produit riche en acide oléique. La purification de celui-ci a été approfondie en traitant le produit brut, en solution alcoolique, par une proportion faible (10% par rapport à l'indice de neutralisation) d'acétate de plomb. La préparation finale, pesant 5,5 g, avait pour caractères:

$E_{1,8} = 197-199^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,8938$; $n_D^{20} = 1,45179$; $n_D^{20} = 1,45940$; $n_F^{20} = 1,46573$; $\Delta n = 89,4$; indice de neutralisation = 196,8 (théorique = 198,6); indice d'iode = 89,0; indice de thiocyanogène = 87,6²).

L'acide a été en outre identifié par sa conversion en acide dihydroxystéarique, F. 131—132^o, en traitant la solution alcaline de son sel de potassium en un léger excès de solution de permanganate de potassium³), entre 0 et 10^o, rapidement⁴), et en purifiant par l'éther de pétrole⁵).

La fraction dissoute par l'acétone à -50° a été récupérée. Elle avait pour indice d'iode 142,0 et pour indice de thiocyanogène 88,0; $n_D^{20} = 1,4670$. L'acide linoléique a été obtenu en redissolvant dans l'acétone et en refroidissant entre -75° et -80° . Le produit essoré a été recristallisé dans l'hexane à -50° . Il a été obtenu ainsi 2,1 g d'acide, $n_D^{20} = 1,4692$; d'indice d'iode = 170,4 (théorique = 181,4) et d'indice de thiocyanogène = 90,8 (acide pur = 96,5⁶). L'acide linoléique a été identifié par la préparation de l'acide tétra-bromostéarique, F. 114,5—115^o après lavages par de l'hexane. A partir de 0,4 g d'acide, il a été obtenu 0,39 g de dérivé bromé, soit 97,5% en poids et 46% en théorie. Il s'agit donc de l'acide cis-cis-linoléique⁷).

L'identification a été parfaite par la mesure de l'absorption spectrale des solutions de l'acide et des solutions de l'acide isomérisé par la potasse en solution glycolique⁸). Il a été fait usage d'iso-octane (triméthyl-2,2,4-pentane) et d'un spectromètre photo-électrique modèle DU de *Beckman*. Les coefficients d'extinction étaient respectivement $E_{1\text{ cm}}^{1\%} = 14,2$ et 855 à 233,5 $m\mu$ ⁹).

RÉSUMÉ.

L'huile essentielle du rhizome d'iris renferme des esters méthyliques. A côté du myristate et de l'oléate de méthyle, déjà rencontrés par *Tiemann* et *Krüger*, l'auteur a décelé et caractérisé le caprylate, le pélargonate, le caprate, le laurate, le palmitate, le stéarate et le linoléate de méthyle.

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

¹) Voyez *Hartsuch*, Am. Soc. **61**, 1142 (1939).

²) Voyez *Brown* et *Shinowara*, Am. Soc. **59**, 7 (1937).

³) *Robinson* et *Robinson*, Soc. **127**, 177 (1925).

⁴) *Lapworth* et *Mottram*, Soc. **127**, 1629 (1925).

⁵) *Smith*, Soc. **1939**, 974.

⁶) Il s'agit de la valeur observée sur une préparation d'acide linoléique obtenue par la débromuration d'acide tétrabromostéarique (voyez *O'Connor*, *Heinzelman*, *Caravella* et *Bauer*, Oil & Soap **23**, 5 (1946)).

⁷) Voyez *Hilditch*, The chemical constitution of natural fats, 422—424, Londres 1947, et *Markley*, Fatty acids, 63, New-York 1947. Voyez ég. *White* et *Brown*, J. Am. Oil Chem. Soc. **26**, 385 (1949).

⁸) Mode opératoire de *Mitchell*, *Kraybill* et *Zscheile*, Ind. eng. chem. anal. **15**, 1—3 (1941), sans modification.

⁹) Voyez *Brode*, *Patterson*, *Brown* et *Frankel*, ibid. **16**, 77—80 (1944).