

50. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXVI ¹⁾
Présence de β -déhydro-elsholtziane dans l'huile essentielle
d'*Elsholtzia oldhami* HEMSL.

par Yves-René Naves et Paul Ochsner

(5 XII 59)

L'elsholtzia-cétone $C_{10}H_{14}O_2$, que nous proposons d'appeler et que nous appelons elsholtziane, a été découverte dans l'huile essentielle d'*Elsholtzia cristata* WILLD. par ASAHINA & MURAYAMA²⁾. Sa structure, confirmée par la synthèse³⁾, en fait un méthyl-3-(méthyl-3-butylone-1)-2-furanne⁴⁾. Elle coexiste dans l'essence de *Perilla frutescens* BRIT. var. *citriodora* OHWI (= *P. ocimoides* L.) avec la périllacétone⁵⁾. En outre, FUJITA l'a retrouvée dans l'essence d'*Elsholtzia oldhami* HEMSL. (= *E. formosana* HAY.), dans laquelle elle serait accompagnée de naginata-cétone⁶⁾.

FUJITA a attribué à la naginata-cétone la composition $C_{11}H_{14}O_2$ et la structure méthyl-3-(méthyl-4-pentène-3-ylone-1)-2-furanne.

En examinant l'essence d'*Elsholtzia oldhami* HEMSL., nous avons isolé, à côté de 45% environ d'elsholtziane, 18 à 20% d'une cétone $C_{10}H_{12}O_2$ dont l'hydrogénation partielle (H_2) nous a livré l'elsholtziane. L'insaturation de la chaîne latérale est, d'après le spectre IR., du type $-CH=C<$, et elle se trouve, d'après l'exaltation de réfraction moléculaire et d'après l'absorption UV., conjuguée au carbonyle. Cette déhydro-elsholtziane est donc le méthyl-3-(méthyl-3-butène-2-ylone-1)-2-furanne. C'est l'identité que vient de reconnaître à sa naginata-cétone FUJITA⁷⁾.

Nous avons purifié l'elsholtziane par l'intermédiaire de sa semicarbazone F. 171-172°. Les caractères du produit sont sensiblement ceux (entre parenthèses) observés sur une préparation analogue décrite par FUJITA et UEDA⁸⁾: $d_4^{20} = 0,9870$ ($d_4^{30} = 0,9772$); $n_D^{20} = 1,48680$ ($n_D^{30} = 1,4820$); $ERM_D = +1,48$ (+1,6). L'absorption dans l'UV. présente, en solution alcoolique, une λ_{max} à 274 m μ avec $\epsilon = 15700$, en solution isoocanique, deux λ_{max} à 264 et 273 m μ avec, respectivement, $\epsilon = 16000$ et 12600. Les valeurs relatives à cette absorption K sont bien celles que l'on peut attendre de la connaissance du furfural⁹⁾ et de l' α -furyl-éthyl-cétone¹⁰⁾.

¹⁾ CLXV^e communication: Helv. 43, 230 (1960).

²⁾ Y. ASAHINA & Y. MURAYAMA, Arch. Pharmaz. 252, 435 (1914).

³⁾ T. REICHSTEIN, H. ZSCHOKKE & A. GOERG, Helv. 14, 1277 (1931).

⁴⁾ Y. ASAHINA & S. KUWADA, Acta Phytochim. 2, 1 (1924).

⁵⁾ Y. FUJITA & T. UEDA, Nippon Kagaku Zasshi 79, 1070 (1958).

⁶⁾ Y. FUJITA, Nippon Kagaku Zasshi 57, 574 (1936); 79, 1067 (1958).

⁷⁾ Nous avons demandé par lettre du 16 XI 59 à Y. FUJITA s'il ne conviendrait pas d'admettre cette identité. Notre collègue nous a répondu le 26 XI 59 affirmativement en nous annonçant une publication prochaine à ce sujet. Ceci nous a déterminé à ne plus tarder à faire connaître nos propres travaux.

⁸⁾ Voyez ⁵⁾, p. 1072.

⁹⁾ A. E. GILLAM, E. S. STERN & E. R. H. JONES, An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry, p. 74, Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1954.

¹⁰⁾ P. GRAMMATICAKIS, Bull. Soc. chim. France 1953, M 866.

A la semicarbazone F. 171–172° correspondent deux dinitro-2,4-phénylhydrazones, l'une (I) rouge rubis foncé, F. 190°, l'autre (II) orangé clair, F. 128°. Les absorptions dans l'UV. présentent les singularités suivantes:

Semicarbazone (solutions alcooliques)	$\lambda_{\max} = 292 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22\,200$).
DNP (I) (solutions chloroformiques)	$\lambda_{\max} = 266, 302 \text{ et } 400 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13\,200, 9000 \text{ et } 25\,800$).
DNP (II) (solutions chloroformiques)	$\lambda_{\max} = 266, 302 \text{ et } 384 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16\,000, 5200 \text{ et } 25\,000$).

On peut rapprocher ces caractères de ceux des dérivés du furfural¹¹⁾ et de la thiényl- α -méthyl-cétone¹²⁾.

On peut considérer les deux DNP comme des isomères *syn*- et *anti*-. La construction des modèles à calottes selon FISHER, HIRSCHFELDER & TAYLOR montre que la structure la plus tendue, correspondant à la DNP F. 128°, est *anti*-(méthyl-2-furyl-contre dinitro-2,4-anilino-). L'existence de DNP stéréo-isomères semble favorisée, ainsi que l'a noté BREDERECK¹³⁾, par la structure furfurylique.

La *déhydro-elsholtziane* a été purifiée par distillations. Le produit sensiblement pur (98%, avec 2% d'elsholtziane), présente une exaltation de réfraction moléculaire EM_D de 3,86. Les solutions dans l'alcool ont une absorption de $\lambda_{\max} = 297 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16\,300$) et celles dans l'isooctane deux maximums à 282,5 et 291 $\text{m}\mu$ ($\epsilon = 14\,700$ et 15800 resp.). La micro-ozonolyse selon DOEUVRE-NAVES ne donne que 0,07 mol. par mol. d'aldéhyde formique, l'elsholtziane servant pour témoin de zéro. L'hydrogénation partielle sur Pt(O₂) ADAMS ou sur nickel de RANEY, particulièrement sélective avec ce dernier catalyseur, donne l'elsholtziane. La *déhydro-elsholtziane* est donc le méthyl-3-(méthyl-3-butène-2-ylone-1)-2-furanne.

Nous n'avons pas jusqu'à présent réussi à préparer des dérivés cétoniques tels que semicarbazones, hydrazones, dont les analyses élémentaires fussent satisfaisantes. Les travaux sont poursuivis.

D'après KUBOTA¹⁴⁾, qui a étudié un grand nombre de furanoïdes d'origine végétale, leurs absorptions IR. caractéristiques se situent à 3125 cm^{-1} (C–H); 1563 et 1510 cm^{-1} (hétérocycle) et vers 885–870 cm^{-1} (origine indistincte).

Nous rencontrons effectivement plusieurs de ces absorptions dans les spectres de l'elsholtziane (I) et de la *déhydro-elsholtziane* (II):

(I)	3141–3119	1582	889–882
(II)	3137–3114	1577	893

En outre nous considérons comme liées à l'hétérocycle les absorptions de 769–766 cm^{-1} et de 726–732 cm^{-1} .

La vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ est à 1667 cm^{-1} chez l'elsholtziane, à 1656 cm^{-1} chez la *déhydro-elsholtziane*. Elle se confond avec la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ dans le cycle. La vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ dans la chaîne latérale est à 1613 cm^{-1} chez la *déhydro-elsholtziane* en raison de l'ensemble des conjuguaisons, et la vibration $\delta(\text{C}-\text{H})$ relative au même chaînon est à 808 cm^{-1} .

Nous avons mesuré incidemment le spectre du menthofuranne et y avons rencontré les absorptions caractéristiques de 1647 ($\nu(\text{C}=\text{C})$); 1567, 868, 766 et 733 cm^{-1} .

¹¹⁾ P. GRAMMATICAKIS, Bull. Soc. chim. France 1948, M 986; F. H. STADMAN, J. Amer. chem. Soc. 70, 3584 (1948); R. R. RAFFAUF, *ibid.* 72, 754 (1950).

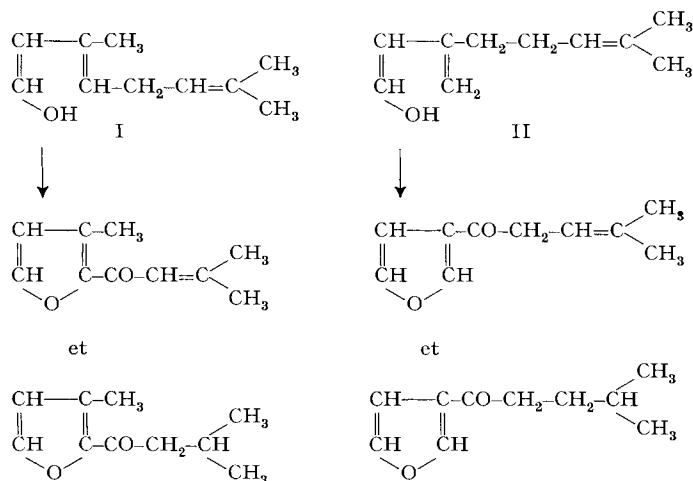
¹²⁾ G. D. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 75, 2721 (1953).

¹³⁾ H. BREDERECK, Ber. deutsch. chem. Ges. 65, 1833 (1932).

¹⁴⁾ T. KUBOTA, Tetrahedron 4, 85 (1958); M. YAMAGUCHI, Japan Analyst 7, 211 (1958).

Par contre, il ne se trouve aucune absorption sélective notable vers 3100 cm^{-1} , ce qui semble dû à l'ensemble des substitutions α, β et β' sur l'hétérocycle.

On peut supposer une biogenèse de la déhydro-elsholtziane à partir de l'énol du *trans*-iso-citral (I). L'iso-citral du type II conduirait par contre à la déhydro-périllacétone, et l'on peut concevoir la coexistence de l'elsholtziane et de la périllacétone dans l'essence de *Perilla citriodora* NAKAI (= *P. frutescens* BRIT. var. *citriodora* OHWI)⁵⁾ comme liée aux cyclisations concurrentes des énoles des deux iso-citral:



Rappelons que l'on a décelé jusqu'à 59% de citral dans l'essence de *Perilla citriodora* NAKAI.

Soulignons d'autre part combien le type structural de l'elsholtziane est rare jusqu'à présent, alors que l'autre type se rencontre non seulement dans le périllène et la périllacétone, mais encore dans les clausénanes, l'acide batatique, la dendrolasine, l'ipoméamarone et la ngaïone, la myoporone, la nupharine (kawahone), etc.

Nous avons examiné les fractions d'essence d'*Elsholtzia oldhami* distillant avant l'elsholtziane et nous en avons extrait du linalol en partie dextrogyre.

Partie expérimentale. — Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHÉE HOHL, et les déterminations par chromatographie de partition vapeurs-liquide et par spectrométrie, par M. ALDO ODERMATT assisté par Mlle YVETTE SCHMIDELY.

Il a été fait usage dans l'UV. d'un spectromètre UNICAM SP 500, dans l'IR. de spectromètres PERKIN-ELMER 12c et INFRACORD. Les chromatogrammes ont été faits dans l'appareil type 26201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORPORATION.

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

Essence d'*Elsholtzia Oldhami* HEMSL. L'huile essentielle avait pour caractères: $d_4^{20} = 1,0242$; $n_D^{20} = 1,4983$; $\alpha_D = -2,76^\circ$; I. acides = 3,6; I. esters = 26,7. Elle a été lavée à neutralité (HNaCO_3 en solution aqueuse à 5%) et ensuite distillée dans une colonne d'une capacité de 25 plateaux théoriques.

Les fractions principales ont été considérées: 1. Eb. $64-66^\circ/3$ Torr; $d_4^{20} = 0,9835$ à $0,9858$; $n_D^{20} = 1,4862$ à $1,4909$ (50% de la charge). — 2. Eb. $76-80^\circ/3$ Torr; $d_4^{20} = 1,0050$ à $1,0169$; $n_D^{20} = 1,5320$ à $1,5400$ (25% de la charge).

1) Elsholtziane. — Sa semicarbazone a été préparée à partir de 58 g de la première de ces fractions au moyen d'acétate de semicarbazide, et recristallisée dans le méthanol. F. $171-172^\circ$. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$ (223,27) Calc. C 59,17 H 7,68 N 18,82% Tr. C 59,16 H 7,84 N 18,86%

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{\max} = 292 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 22200$).

Spectre IR. (dans le nujol): 1712–1701 (bande crénelée, FF); 1592 (F); 1501 (m); 1466 (F); 1412 (f); 1377 (mf); 1348 (f); 1305 (m); 1263 (f); 1225 (ff); 1182–1171 (b. crénel. ff); 1149 (mf); 1129 (mf); 1089 (F); 1057 (mf); 1033 (f); 990 (mf); 924 (ff); 890 (m); 855 (f); 822 (ff); 789 (ff); 769 (F); 759 (f); 743 (f); 720 (mf).

Dinitro-2,4-phénylhydrazones d'elsholtziane. 1,2 g de semicarbazone a été hydrolysé en milieu méthanolique par HCl en présence de 0,9 g de dinitro-2,4-phénylhydrazine. Par cristallisations dans le mélange à volumes égaux de méthanol et d'acétate d'éthyle il a été obtenu deux DNP (I) et (II), à rendements sensiblement égaux, F. resp. 189–190° et 127–128°, la première rouge rubis foncé, la seconde orangé.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{N}_4$ (346,34) Calc. C 55,48 H 5,24 N 16,18% Tr. (I) C 55,62 H 5,34 N 16,24%
(II) C 55,57 N 5,29 H 16,10%

Spectres UV. (CHCl_3): $\lambda_{\max} = 400 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25800$) pour (I); $\lambda_{\max} = 384 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25000$) pour (II).

Spectres IR. (dans le nujol): (I) – 1607–1582 (b. crénel. F); 1501 (F); 1462 (m); 1416 (m); 1374 (f); 1330–1305 (b. crénel. F); 1256 (F); 1217 (m); 1126 (F); 1078 (F); 1057–1050 (b. crénel. f); 1004 (f); 954 (ff); 926 (f); 912 (f); 889 (m); 856 (f); 837–833 (b. crénel. m); 775 (f); 753 (F); 712 (m).

(II) – 1613–1587 (b. crénel. mF); 1462 (m); 1412 (m); 1374 (f); 1326–1305 (b. crénel. F); 1250 (f); 1163 (mf); 1134 (F); 1085 (F); 1060 (ff); 1039 (f); 926–917 (b. crénel. f); 899 (m); 835 (m); 767 (F); 743 (m); 727 (mf); 684 (mf).

Elsholtziane (méthyl-3-(méthyl-3-butylone-1)-2-furanne). 36,7 g de semicarbazone ont été hydrolysés par la solution bouillante de 38 g d'acide phtalique dans 330 ml de mélange à volumes égaux d'eau et de propanediol-1,2, en entraînant de façon continue la cétone libérée par l'eau distillante. Il a été obtenu 26,5 g de cétone rectifiée par distillation (97% théorie). Le produit rectifié est presque pur (99,0%) d'après la chromatographie de partition vapeurs-liquide: Eb. 59,5–60°/2,2 Torr; $d_4^{20} = 0,9870$; $n_D^{20} = 1,48198$; $n_D^{20} = 1,48680$; $n_F^{20} = 1,49850$; $\Delta n = 165,2$; $\Delta n/d = 167,4$; $\text{RM}_D = 48,38$, d'où $\text{EM}_D = +1,48$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166,21) Calc. C 72,26 H 8,49% Tr. C 72,31 H 8,53%

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{\max} = 274 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 15700$); (isooctane): $\lambda_{\max} = 264$ et $273 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16000$ et 12600).

Spectre IR. ($e = 25 \mu$, produit homogène, mesures au-dessus de 1800 cm^{-1} avec optique de LiF): 3323 (f); 3141–3119 (b. crénel. m); 2960–2933–2876 (b. crénel. F); 2736 (f); 2640 (f); 1667 (ff); 1582 (F); 1479 (F); 1406 (F); 1377–1364 (b. crénel. m); 1333 (m); 1295 (F); 1259 (m); 1235 (mF); 1168 (F); 1114 (F); 1055 (mF); 1006 (F); 944 (mF); 926 (f); 889–882 (b. crénel. FF); 836 (m); 769 (FF); 726 (mf); 669 (mf).

2) Déhydro-elsholtziane (méthyl-3-[méthyl-3-butène-2-ylone-1]-2-furanne).

La cétone, purifiée par distillation à partir de la 2^e fraction d'essence considérée, a pour caractères: Eb. 80–81°/2,2 Torr; $d_4^{20} = 1,0160$; $n_D^{20} = 1,52741$; $n_D^{20} = 1,53505$; $n_F^{20} = 1,55335$; $\Delta n = 258,2$; $\Delta n/d = 254,0$; $\text{RM}_D = 50,29$ ($\text{EM}_D = +3,86$). La chromatographie de partition vapeurs-liquide indique 98% de ce produit et 2% d'elsholtziane.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164,20) Calc. C 73,14 H 7,37% Tr. C 73,29 H 7,40%

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{\max} = 297 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16300$); (isooctane): $\lambda_{\max} = 282,5$ et $291 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14700$ et 15800).

Spectre IR. ($e = 25 \mu$, produit homogène, mesures au-dessus de 1800 cm^{-1} avec optique de LiF): 3137–3114 (b. crénel. m); 2973–2915–2855 (b. crénel. F); 2737 (f); 1656 (FF); 1613 (FF); 1577 (F); 1475 (FF); 1433 (mF); 1402 (F); 1285 (F); 1266–1253 (b. crénel. FF); 1188 (m); 1167 (F); 1119 (F); 1082 (mF); 1055 (mF); 1004 (FF); 971 (F); 893 (F); 847 (FF); 808 (FF); 766 (F); 732 (m).

A ce produit succèdent des fractions plus réfringentes (n_D jusqu'à 1,5400; Δn jusqu'à 282,4) dont le spectre IR. est très voisin de celui de la déhydro-elsholtziane, mais dans lesquelles la chromatographie de partition vapeurs-liquide indique la présence, en proportion croissant avec n_D , d'un constituant à temps de rétention plus élevé. L'étude plus approfondie de ces fractions (1,5% de l'huile essentielle) a été délaissée.

Hydrogénation en elsholtziane. 16,4 g de cétone, 2 g $\text{Pt}(\text{O}_2)$ ADAMS et 45 ml d'acétate d'éthyle ont été secoués dans l'hydrogène à 20° et à la pression atmosphérique. Il a été absorbé en 1 h,

à vitesse sensiblement constante, 1 éq. mol. H_2 . Le produit a été distillé, donnant, à côté de 0,2 g de produits légers, 11,8 g d'elsholtziane et 3,0 g d'un mélange d'elsholtziane et de déhydro-elsholtziane non hydrogénée. L'elsholtziane distillée, $d_4^{20} = 0,9847$; $n_D^{20} = 1,4860$ a été identifiée par son spectre d'absorption IR.

La même hydrogénation sur nickel de RANEY, en présence de 45 ml d'alcool à 96%, à 20° et à la pression atmosphérique, a demandé 140 min pour 1 éq. mol. H_2 , dont 50% en 50 min, 75% en 100 min et 90% en 120 min. Il a été distillé 14,8 g d'elsholtziane: $d_4^{20} = 0,9844$; $n_D^{20} = 1,4860$, identifiée également par le spectre IR. Il ne demeurait plus de déhydro-elsholtziane.

3) Isolement de linalol des têtes de distillation de l'huile essentielle. Les premières fractions distillées de l'huile essentielle (env. 5,6% de celle-ci) ont été traitées à 128–130° par le borate tributylque. Les esters boriques lourds résultant de l'alcoolyse du borate tributylque ont été hydrolysés, et les alcools lourds obtenus (3% de l'essence), rectifiés par distillation. Il s'agit d'un mélange de linalol de d' α -terpinéol. La fraction $d_4^{20} = 0,8732$; $n_D^{20} = 1,4626$; $\alpha_D = +6,5^\circ$ renferme 86% de linalol d'après la chromatographie de partition vapeurs-liquide et son spectre IR. est sensiblement celui du linalol.

SUMMARY

Beside elsholtziane, the essential oil of *Elsholtzia oldhami* HEMSL. contains dehydro-elsholtziane, which is a 3-methyl-2-(3-methyl-1-oxo-2-butenyl)-furan.

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

51. Komplexe XXXI. N-(o-Hydroxycyclohexyl)-äthylendiamin-N,N',N'-triessigsäure (OETA)

von Jack Schubert¹⁾, G. Anderegg und G. Schwarzenbach

(7. XII. 59)

Die moderne Biologie benützt heute vielfach Komplexbildner etwa als Maskierungsmittel oder um Lösungen von Metallionen wohldefinierter kleiner Konzentrationen herzustellen²⁾, so z. B. Lösungen mit einem bestimmten pFe-Wert (= $-\log [Fe^{3+}]$). Während das freie Ion Fe^{3+} schon oberhalb pH 1,5 Hydroxokomplexe bildet und bei pH 3 auszufallen beginnt, gelingt es durch Zugabe von Komplexbildnern, das Ausfallen von Hydroxyd in höhere pH-Gebiete zu verschieben. Bei Gegenwart von Äthylendiamin-tetraessigsäure (EDTA) scheidet sich erst oberhalb pH = 9, bei langem Stehen, $Fe(OH)_3$ aus. Fe-EDTA ist also in alkalischem Medium nicht stabil, was schon oft Veranlassung dazu gegeben hat, nach andern Komplexbildnern für Fe^{III} zu suchen. Dabei lag der Gedanke nahe, das für die Komplexbildung extrem günstige sechszählige Grundskelett der EDTA beizubehalten und in diesem nur eine oder zwei der Essigsäurereste durch andere Ligandreste zu ersetzen, um derart grössere Alkali-beständigkeit zu erhalten. Als Ligandreste wurden z. B. o-Hydroxyphenyl und

¹⁾ Argonne National Laboratory, Lemont, Ill., USA. Senior Fellow der National Science Foundation 1956/57.

²⁾ S. CHABERECK & A. E. MARTELL, Organic Sequestrating Agents, John Wiley and Sons Inc., New York, 1959, S. 455–469.