

mit Benzol und darauf mit Petroläther (40–45°) gewaschen und im Wasserstrahlvakuum bei 40° getrocknet. Das erhaltene  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-triphenyl-phosphonium-bromid (VII, 370 g) schmilzt bei 242°.

*3',4'-Dehydro- $\gamma$ -carotin (II)* (Torulin). 5 g  $\beta$ -Apo-4'-carotinal(C<sub>35</sub>) (VI) und 5 g  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallyl-triphenyl-phosphonium-bromid (VII) werden in 80 ml Methylenchlorid gelöst. Darauf tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre innerhalb von 1 Std. eine Natriumalkoholatlösung, bereitet aus 280 mg Natrium und 10 ml Äthanol, zu und rührt weitere 20 Std. Die erhaltene Lösung wird mit Methylenchlorid verdünnt, mehrmals mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Wasserstrahlvakuum eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man an 500 g Aluminiumoxyd (GIULINI, Akt. II, mit 5% Wasserzusatz desaktiviert). Dazu trägt man den in Benzol gelösten Rückstand auf die Säule auf und entwickelt mit Petroläther (40–45°). Das 3',4'-Dehydro- $\gamma$ -carotin (II) wird durch 5% Ätherzusatz zum Petroläther eluiert (4,5 g). Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol, dem vorsichtig etwas Methanol zugesetzt wird, oder aus Essigester erhält man das 3',4'-Dehydro- $\gamma$ -carotin (II) in Form feiner roter Nadeln. Smp. 183–184°; Abs.-Max. bei 460, 484 und 518  $\mu$  ( $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2315, 3240$  und  $2680$  (s. Fig. 2). IR.-Spektrum s. Fig. 3.

C<sub>40</sub>H<sub>54</sub> Ber. C 89,82 H 10,18% Gef. C 89,58 H 10,33%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. A. DIRSCHERL) ausgeführt.

#### SUMMARY

The total synthesis of 7',8'-dihydro- $\gamma$ -carotene ( $\beta$ -zeacarotene) has been accomplished by a WITTIG reaction of 15,15'-dehydro-apo-12'-carotenal(C<sub>25</sub>) with farnesyl-triphenyl-phosphonium bromide.

Torulin has been synthesized in the same manner from  $\beta$ -apo-4'-carotenal(C<sub>35</sub>) and dimethylallyl-triphenyl-phosphonium bromide.

Chemische Forschungsabteilung der  
F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. AG., Basel

### 118. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXVI<sup>1</sup>) Sur les acides gras libres à nombre d'atomes de carbone impair de l'huile essentielle de rhizome d'iris

par Yves-René Naves et Aldo Odermatt

(8 IV 61)

L'huile essentielle de rhizome d'iris, connue aussi en raison de son aspect comme «beurre» ou «concret» d'iris, renferme une forte proportion (en moyenne 75 à 80%) d'acides gras libres dont neuf dixièmes environ d'acide myristique.

Ces acides ont été étudiés par divers auteurs<sup>2)3)4)</sup>; ils sont accompagnés d'esters méthyliques<sup>3)5)</sup>. L'un de nous (YRN) a, au cours de l'étude de ces esters, rencontré

<sup>1</sup>) CLXXVe communication: Helv. 44, 637 (1961).

<sup>2</sup>) F. A. FLÜCKIGER, Arch. Pharmaz. 208, 481 (1876).

<sup>3</sup>) F. TIEMANN & P. KRÜGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 2675 (1893).

<sup>4</sup>) P. LANGLAIS & J. GOBY, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 179, 173 (1924); Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1307 (1924). – CH. TAVEL, Recherches méthodiques, analytiques et synthétiques dans le domaine du parfum de violette. Thèse, E. P. F., Zurich 1946.

le pélargonate de méthyle alors qu'il n'a pu mettre en évidence ni l'undécanoate ni le tridécanoate de méthyle encore que P. LANGLAIS & J. GOBY aient identifié avec une remarquable aisance les acides correspondants, à côté de l'acide pélargonique et des acides en C<sub>8</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> et C<sub>14</sub>, dans le beurre d'iris. Ces auteurs ont étudié les acides par distillation fractionnée; en dépit des difficultés bien connues de séparation dues à l'association, ils ont obtenu des fractions nettement individualisées, identifiées notamment par la préparation d'anilides.

La présence de l'acide pélargonique dans les produits végétaux ne saurait surprendre étant donné qu'il peut résulter, comme on le sait, de l'oxydation d'acides insaturés fort répandus, renfermant le radical CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)—CH=CH— (acides oléique, linoléiques, etc.). Par contre, celle d'undécanoïque, de tridécanoïque ou de leurs esters n'a été que rarement signalée<sup>6)</sup> et les identifications paraissent d'ailleurs, pour la plupart, criticables.

Tirant parti des progrès accomplis dans l'analyse directe des mélanges d'acides gras par la chromatographie de vapeurs, et dont un certain nombre ont été exposés ou résumés récemment par METCALFE<sup>7)</sup>, nous avons examiné un certain nombre de «beurres» d'iris en vue d'y rechercher les acides en C<sub>11</sub> et C<sub>13</sub>. Ces «beurres» étaient obtenus par distillation dans la vapeur, soit de poudre de rhizome d'iris, soit d'extraits (résinoïdes)<sup>8)</sup> obtenus par le traitement de la poudre au benzène. Les acides ont été isolés tantôt au moyen d'une lessive d'hydroxyde de potassium, tantôt par l'intermédiaire de leurs sels de lithium<sup>9)</sup>.

Tandis qu'on en est venu, dans la chromatographie des acides, à utiliser avantageusement comme phase liquide, une huile silicone additionnée d'acide stéarique ou d'acide β-antraquinone-carboxylique, l'apiezone L, des esters d'acides dibasiques et de «polyglycols» seuls ou traités par l'acide phosphorique, phases montées sur celite, nous utilisons plus avantageusement encore, à notre avis, l'apiézone L montée sur poudre de Teflon (Haloport F).

Dans aucun cas nous n'avons pu déceler la présence des undécanoïque et tridécanoïque. Le beurre d'iris étudié par LANGLAIS & GOBY et dont l'authenticité ne saurait être mise en doute possédait donc une composition exceptionnelle.

**Partie expérimentale.** — Les matières premières utilisées ont été les suivantes: Les «beurres» d'iris de Florence obtenus à partir de rhizomes récoltés à trois ans de culture. Ces beurres ont été produits en 1943 (N° 1); 1947 (N° 2) et 1954 (N° 3).

Les «beurres» obtenus respectivement en 1955 (N° 4) et en 1956 (N° 5) à partir de rhizomes d'iris de Florence récoltés à un an de culture et à deux ans de culture.

Le «beurre» obtenu en 1956 (N° 6) à partir de rhizomes d'iris récoltés au Maroc à trois ans de culture.

<sup>5)</sup> Y. R. NAVES, *Helv.* 32, 2306 (1949). — W. TREIBS, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 83, 431 (1950).

<sup>6)</sup> Dans l'huile essentielle d'*Artemisia frigida* WILLD.: F. RABAK, U. S. Dept. of Agric., Bureau Plant Ind., *Bull.* N° 235; — dans l'huile essentielle de *Chamaecyparis pisifera* ENDL.: So UCHIDA, *J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.)* 31, 158–159 B; — dans l'huile essentielle de *Thymus marchallianus* WILLD. (= *Th. serpyllum* L.): S. J. SPIRIDOVA, *Chem. Zhur. Ser. A* 6 [68], 1510–1513 (1936); — dans l'huile de noix de coco: H. NOBARI, *J. Soc. chem. Ind. Japan* 45, 141 (1942).

<sup>7)</sup> L. D. METCALFE, *Nature* 188, 142–143 (1960).

<sup>8)</sup> Y. R. NAVES & G. MAZUYER, *Les Parfums Naturels*, p. 310 (Gauthier-Villars, Paris 1939).

<sup>9)</sup> L. S. GLITCHITCH & Y. R. NAVES, *Parfums de France* 9, 371 (1931); Y. R. NAVES, *Helv.* 31, 907 (1946); *Bull. Soc. chim. France* 1950, 99.

Les «beurres» obtenus en 1944 (N° 7) et en 1960 (N° 8) à partir du résinoïde préparé à partir de rhizomes d'iris de Florence récoltés à trois ans de culture.

Les rhizomes ont été emmagasinés avant traitement durant 2 à 3 ans, sauf ceux relatifs aux N°s 4 et 5 (six mois à un an seulement après épluchage) et au N° 7 (six ans)<sup>10)</sup>. Les «beurres» N°s 4, 5 et 7 n'entrent pas dans la catégorie des produits usuellement marchands.

Les acides ont été extraits des beurres N°s 1, 3, 4, 5, 7 au moyen de la lessive d'hydroxyde de potassium, et des beurres N°s 2, 6 et 8, par l'intermédiaire de leurs sels de lithium.

Le chromatographe utilisé est le modèle 300 de la F & M SCIENTIFIC CORPORATION. La charge de colonne a été constituée par 5 parties en poids d'apiezone L déposée sur 95 parties en poids de Haloport F (ég. F & M SCIENTIFIC CORPORATION). La colonne de verre avait 0,45 cm de diamètre intérieur et 190 cm de longueur.

Le gaz porteur a été l'hydrogène effluant au débit de 60 ml/min à la pression atmosphérique. La température à l'injecteur a été de 265°, et dans la colonne, de 200°. Dans ces conditions, les temps de rétention ont été d'environ 3 min (C<sub>10</sub>), 6,5 min (C<sub>12</sub>) et 16 min (C<sub>14</sub>). Nous nous sommes assurés que l'incorporation aux mélanges des acides de 0,25% d'acide C<sub>11</sub> ou C<sub>13</sub> était décelée, la sensibilité étant voisine de 0,1%.

#### SUMMARY

The mixtures of fatty acids removed from eight batches of orris butter, analysed by gas chromatography, contain neither undecanoic nor tridecanoic acids.

Laboratoire de recherches de L. Givaudan & Cie  
Vernier-Genève

- <sup>10)</sup> Voy. E. S. GUENTHER, *The essential oils*, vol. 6, p. 82, Van Nostrand, New York 1952; E. GILDEMEISTER & F. HOFFMANN, *Die ätherischen Öle*, 4e édition par W. TREIBS & K. BOURNOT, vol. 4, p. 462 (Akademie Verlag, Berlin 1956).

### 119. Farbe und Konstitution der Isoalloxazin-Silber-Komplexe<sup>1)</sup>

Zum Verhalten des Riboflavins gegen Metallionen II<sup>2)</sup>

von P. Bamberg<sup>3)</sup> und P. Hemmerich

(11. IV. 61)

Wie in der ersten Arbeit dieser Reihe<sup>2)</sup> gezeigt wurde, lässt sich – im Gegensatz zu den Annahmen anderer Autoren<sup>4)</sup> – keine Wechselwirkung des chinoiden Isoalloxazin-Systems LH mit den zweiwertigen Metallionen der ersten Übergangsreihe feststellen.

Dieser Befund wurde inzwischen auch durch BAARDA & METZLER<sup>5)</sup> erhärtet. In eingehenden Untersuchungen an Modells-substanzen<sup>6)</sup> konnten wir ferner die Unbeständigkeit «Oxinat»-analoger Flavochinon-Chelate IIa auf den anomal hohen proto-

<sup>1)</sup> Die Bezeichnungen Isoalloxazin und Flavin werden synonym gebraucht.

<sup>2)</sup> P. HEMMERICH & S. FALLAB, *Helv. 41*, 498 (1958).

<sup>3)</sup> Auszug aus der Dissertation P. BAMBERG, Basel 1961.

<sup>4)</sup> A. ALBERT, *Biochem. J.* **47**, xxvii (1950); T. R. HARKINS & H. FREISER, *J. phys. Chemistry* **63**, 309 (1959).

<sup>5)</sup> I. F. BAARDA & D. F. METZLER, *Biochim. biophysica Acta*, im Druck.

<sup>6)</sup> P. BAMBERG, P. HEMMERICH & H. ERLLENMEYER, *Helv.* **43**, 395 (1960).