

lassen. Nach 1, 2, 4, 8 und 15 Min. wurden je 0,4 ml Lösung abpipettiert, mit 0,1 ml 5-proz. Essigsäure in Methanol versetzt und mittels Dünnschichtchromatographie analysiert (Al_2O_3 -Platten, Fließmittel: Chloroform-Benzol-1:2). Nach einer Reaktionszeit von 1–4 Minuten liess sich Desoxypodophyllotoxin (II) neben Desoxypikropodophyllin (IV) und Ausgangsmaterial (VIII) nachweisen. Später trat nur noch die Pikroverbindung IV auf; nach ca. 15 Min. begann Desoxypikropodophyllin (IV) in der Reaktionslösung auszukristallisieren.

SUMMARY

The isolation of lignan J, $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$, a new compound from the roots and rhizomes of American *Podophyllum peltatum* L. and Indian *P. emodi* WALL. is described. Lignan J is easily cleaved to desoxypodophyllotoxin and D-glucose. By degradation of its penta-phenylurethane, the structure of lignan J has been deduced as the 1 β -D-glucopyranosylester of desoxypodophyllinic acid. It is suggested that glucose esters of this type may act as intermediates in the biogenesis of lignans.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien
SANDOZ AG., Basel

**240. Etudes sur les matières végétales volatiles CLXXXVII¹⁾.
Présence de maaliol et de valéranone dans l'huile essentielle
de Spikenard (*Nardostachys jatamansi* DC.) chinoise**

par Yves-René Naves

Dédié au Professeur THÉODORE POSTERNAK pour son soixantième anniversaire.

(9 VIII 63)

L'huile essentielle de Spikenard²⁾ est obtenue à partir d'une valérianacée: *Nardostachys jatamansi* (ROXB.) DC. (= *Patrinia jatamansi* WALLICH = *Valeriana spica* VAHL), qui croît dans l'Himalaya. Depuis 1955, elle est distillée régulièrement en Chine, dans le nord-est du Ssen-tch'ouan³⁾.

Elle renferme une forte proportion de sesquiterpènes parmi lesquels ont été identifiés le calarène (ou β -gurjunène) (I), le β -maaliène (II)⁴⁾, et l'aristolène (III)⁵⁾.

J'ai examiné, en 1957, avec l'assistance technique de Mme D. MARCOVICI, l'huile essentielle de Spikenard de Chine et nous en avons isolé par distillation, succédant aux sesquiterpènes, des fractions se solidifiant à froid, d'où nous avons retiré, par recristallisations, du (+)-maaliol (IV). Ce produit s'est révélé identique à un échan-

¹⁾ CLXXXVIc comm.: Bull. Soc. chim. France, à l'impression.

²⁾ Cf. E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 4e éd. par W. TREIBS & K. BOURNOT, 7, 542, Akademie-Verlag, Berlin 1961.

³⁾ CHIANG HSI-CHANG, Perfum. essent. Oil Rec. 49, 15 (1958).

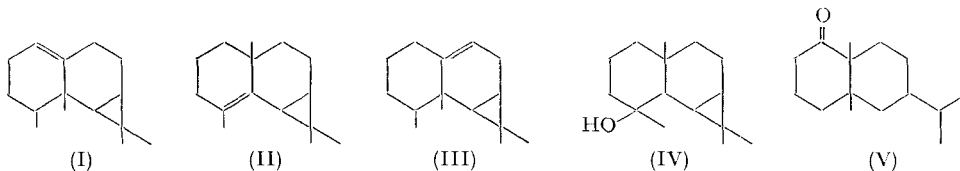
⁴⁾ G. BÜCHI, F. GREUTER & T. TOKOROYAMA, Tetrahedron letters 1962 (18), 827; cf. au sujet du calarène: J. URKOČ, J. KŘEPINSKY, V. HEROUT & F. ŠORM, *ibid.* 1963 (4), 225.

⁵⁾ P. PESNELLE & G. OURISSON, Bull. Soc. chim. France 1963, 913.

tillon de l'alcool extrait de la racine de *Valeriana officinalis* L.⁶⁾ qui m'a été adressé par le Professeur D^r A. STOLL, à qui je renouvelle ici mes remerciements.

Rappelons que le maaliol, découvert en 1908, dans la résine de *Canarium samoense* ENGL., ou baume de MAALI⁷⁾, existe en fortes proportions dans les huiles essentielles australiennes d'*Eriostemon myoporoides* DC. et de *Prostanthera prunelloides*⁸⁾. Sa synthèse a été effectuée à partir de l'épi- α -cypérone⁹⁾.

Des fractions qui distillent après le maaliol, nous avons préparé une semicarbazone C₁₆H₂₉ON₃, F. 206–207°, et la dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondante, F. 102–102,5°. Or GOVINDACHARI, RAJADURAI & PAI, qui ont identifié la jatamansone (V) dans un extrait éthéropétrolique de racine de *Nardostachys jatamansi* indienne¹⁰⁾, ont indiqué comme points de fusion respectifs de ses dérivés 206–208° et 101°. La jatamansone a été identifiée à la valéranone (semicarbazone F. 208–210°; dinitrophénylhydrazone F. 99–100°) extraite par STOLL, SEEBECK & STAUFFACHER⁶⁾ de la racine de *Valeriana officinalis*, et sa structure¹¹⁾ et sa stéréochimie, établies¹²⁾. L'identité de la semicarbazone obtenue à partir de l'huile essentielle étudiée ici a été confirmée par l'hydrolyse. La cétone obtenue possédait les caractères d'absorption UV. et IR. reconnus à la valéranone.



Le problème de l'origine commune des constituants de l'huile essentielle de *Nardostachys jatamansi* peut être débattu en partant des considérations relatives aux maaliènes et au calarène exposées par STREITH, PESNELLE & OURISSON¹³⁾. On y rattachera aisément les cas de l'aristolène, du maaliol et de la valéranone.

Partie expérimentale. - Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. HOHL; les spectres, mesurés par Mlle A. GASSER (Mme LEBEDEFF) sur appareil PERKIN-ELMER, modèle 12c. - Les F. sont corrigés.

Huile essentielle de Spikenard. Elle a été exportée de Chine par Shanghai. C'est un liquide mobile, de couleur jaune-verdâtre, dont l'odeur rappelle celles des huiles essentielles de cèdre et de patchouly, avec un relent musqué. $d_4^{20} = 0,9504$; $n_D^{20} = 1,5100$; $\alpha_D = -7,4^\circ$; I. acides = 0,8; I. esters = 9,8; I. carbonyle = 24,5.

⁶⁾ A. STOLL, F. SEEBECK & D. STAUFFACHER, *Helv.* **40**, 1205 (1957). *Schweiz. Apoth.-Ztg.* **95**, 115 (1957); voyez J. KŘEPINSKY, V. HEROUT & F. ŠORM, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **24**, 1884 (1959).

⁷⁾ *Bull. Schimmel*, oct. 1908, 45 voyez ég. 76; G. BÜCHI, M. SCHACH v. WITTENAU & D. M. WHITE, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1968 (1959).

⁸⁾ R. D. HELLYER, *Austral. J. Chemistry* **15**, 157 (1962). Il fut confondu par les auteurs antérieurs, pour ce qui concerne *Eriostemon myoporoides*, avec le lédol.

⁹⁾ R. B. BATES, G. BÜCHI, T. MATSUURA & R. R. SHAFFER, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1968 (1959).

¹⁰⁾ T. R. GOVINDACHARI, S. RAJADURAI & B. R. PAI, *Chem. Ber.* **91**, 908 (1958).

¹¹⁾ T. R. GOVINDACHARI, B. R. PAI, K. K. PURUSHOTAMAN & S. RAJADURAI, *Tetrahedron*, **17**, 105 (1961); J. KŘEPINSKY, M. ROMANÚCK, V. HEROUT & F. ŠORM, *Coll. Czechoslov. chem. Commun.* **27**, 2638 (1962).

¹²⁾ C. DJERASSI, T. R. GOVINDACHARI, B. R. PAI & K. K. PURUSHOTAMAN, *Tetrahedron letters* **1961** (6), 226.

¹³⁾ J. STREITH, P. PESNELLE & G. OURISSON, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 521.

51 g ont été distillés dans l'appareil à bande tournante ABEGG-BÜCHI, sous 1,5 Torr, donnant: 36,7 g d'un mélange de sesquiterpènes où la chromatographie de vapeurs indique la présence de six constituants dont un est fortement prédominant, 2,5 g de fractions se solidifiant par refroidissement, 5,6 g de fractions plus lourdes renfermant, d'après le spectre d'absorption infrarouge, des constituants carbonylés (ν C=O = 1702 cm^{-1}).

Maaliol. Les fractions solides ont donné, après recristallisations dans l'alcool à 70%, 1,7 g d'alcool F. 103,5-105°; $[\alpha]_D = +18,35^\circ$ (alcool, $c = 1,1$; lu sous 2 dm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ (222,36) Calc. C 81,02 H 11,79% Tr. C 80,92 H 11,84%

Le mélange avec un échantillon authentique (Prof. Dr. A. STOLL⁶⁾) n'a pas montré de dépression de F. Les spectres IR. des deux préparations sont identiques (cf. ¹⁴): 1456 (*F*); 1381 (*F*); 1337-1326 (crén., *m*); 1303 (*m*); 1270 (*m*); 1240 (*f*); 1229-1218 (crén., *m*); 1198 (*f*); 1175(*F*); 1158 (*m*); 1143 (*f*); 1123 (*f*); 1105 (*F*); 1069 (*f*); 1054 (*f*); 1037 (*F*); 1018 (*mf*); 1005 (*f*); 985(*f*); 976 (*F*); 954-948 (crén., *f*); 936 (*F*); 917 (*m*); 901 (*mF*); 882 (*m*); 870 (*m*); 856 (*f*); 836 (*m*); 797 (*m*); 753 (*m*) cm^{-1} .

Valéranone (Jatamansone). Les fractions cétoniques ont été traitées par l'acétate de semicarbazide, en milieu hydroalcoolique. Le mélange des semicarbazones (2,1 g), F. 160-180°, recristallisé dans le méthanol, a donné 0,85 g de semicarbazone en fines aiguilles, F. 206-207°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{O N}_3$ (279,42) Calc. C 68,77 H 10,46 N 15,04% Tr. C 68,84 H 10,54 N 14,98%

0,20 g a été converti en dinitrophénylhydrazone par hydrolyse par l'acide chlorhydrique en présence de dinitro-2,4-phénylhydrazine. Le dérivé, recristallisé dans le méthanol, est en feuillets jaunes, F. 102-102,5°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_4$ (402,45) Calc. C 62,69 H 7,52 N 13,92% Tr. C 62,58 H 7,66 N 13,84%

0,30 g de semicarbazone a été hydrolysé par la solution de 1 g d'anhydride phtalique dans le mélange de 10 ml d'eau et de 10 ml de propanediol-1,2, en distillant l'eau avec cohobation. La cétone régénérée, $n_D^{20} = 1,4936$, a montré, en solution alcoolique, un seul maximum d'absorption entre 220 et 350 $\text{m}\mu$ (à 295 $\text{m}\mu$; $\epsilon = 49$). Son spectre IR. a été mesuré; il est très proche de celui de la valéranone¹⁵: 1702 (*F*); 1458-1442 (crén., *F*); 1385-1372 (crén., *F*); 1314 (*m*); 1244 (*mf*); 1154 (*m*); 1110 (*f*); 1045 (*m*); 935 (*F*); 855-843 (crén., *f*); 828 (*m*); 730 (*f*) cm^{-1} .

SUMMARY

Chinese Spikenard oil (from *Nardostachys jatamansi* DC.) contains, besides sesquiterpenes, maaliol and valeranone (jatamansone).

Laboratoires de Recherches de GIVAUDAN,
Société Anonyme,
Vernier-Genève

¹⁴) J. PLIVA, M. HORAK, V. HEROUT & F. ŠORM, Sammlung der Spektren und physikalischen Konstanten, Teil I, Sesquiterpene, n° 199, Akademie-Verlag, Berlin 1960.

¹⁵) Cf. ⁶), ¹¹) et ¹⁴) (n° 196).