

SHORT COMMUNICATION

POLY-ISOPRÉNES DE *SATUREIA MONTANA*

CHRISTIANE TABACIK et MICHÈLE HUBERT

Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'Ecole Normale, Montpellier 34, France

(Received 6 April 1969)

Résumé—L'extrait total à l'éther de pétrole de *Satureia montana* L. est constitué essentiellement par un mélange de carbures polyisopréniques; il contient, en outre, un mélange de substances aliphatiques (alcane, acides), triterpéniques (série ursane et oleanane) ainsi que le couple rédox carvacrol-thymoquinone.

Abstract—The light petroleum extract from *Satureia montana* L. is composed mainly of poly-isoprenoid hydrocarbons. It also contains a mixture of aliphatic compounds (hydrocarbons, acids), triterpenoids (ursane and oleanane series) and the redox couple: carvacrol-thymoquinone.

Le genre *Satureia* L. appartient à la famille des Labiées, sous-famille des Stachyoidées, tribu des Satureiées. L'espèce envisagée, *Satureia montana*, très répandue sur le littoral méditerranéen, n'a pas encore fait l'objet d'une étude systématique: on peut signaler seulement les travaux de Pourrat et Le Men¹ qui, dans le cadre d'une étude générale sur les Labiées, en ont isolé l'acide ursolique.

Les rameaux de *Satureia montana* L., en provenance des environs de Montpellier, ont été, après séchage et broyage, extraits à l'éther de pétrole, et l'extrait total soumis à des opérations de fractionnement. Celles-ci se sont avérées complexes et laborieuses, en raison même de la nature des composants de l'extrait; elles ont mis en oeuvre des techniques un peu particulières telles que la chromatographie sèche,² les méthodes courantes de séparation (entraînement des acides sous forme de leur sel alcalin, chromatographie d'élution etc.) n'ayant pas donné de résultats sur l'extrait brut. On a isolé successivement; *des composés aliphatiques*, c'est-à-dire un mélange d'alcane de C₂₇ à C₃₅, un mélange d'acides gras à l'état libre (acides palmitique, oléique, linoléique, linolénique) et sous forme d'esters d'alcools triterpéniques et polyterpéniques (C₅₅, C₆₀, C₆₅);³ *des composés triterpéniques*, le mélange acide ursolique-acide oléanolique, le mélange α -amyrine- β -amyrine (sous forme d'esters d'acides gras)⁴ et le β -sitostérol (estérifié avec des acides aliphatiques); le couple rédox *carvacrol-thymoquinone*, avec prédominance de carvacrol; *un polymère*, identifié à un mélange de polyisoprènes et constituant environ 22 % de l'extrait.

Nous fournirons quelques détails sur ce dernier composant dont la présence dans l'extrait nous paraît intéressante, en dehors de son importance pondérale. Il se présente sous forme d'un liquide visqueux, de consistance élastique dont le poids moléculaire, mesuré par osmométrie est d'environ 4400.* Un échantillon, fractionné sur Séphadex LH 20,^{5,6} montre

* Nous remercions vivement Mr. F. Kaufmann (Institut de Chimie de Strasbourg) pour la mesure du poids moléculaire.

¹ H. POURRAT et J. LE MEN, Fac. Pharm. Paris, *Ann. Pharm. Franc.* **11**, 190 (1953).

² B. LOEV et K. M. SNADER, *Chem. & Ind* **15** (1965).

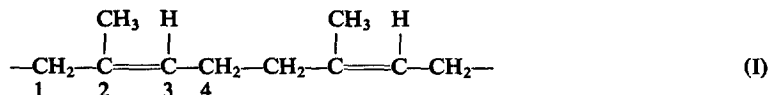
³ CH. TABACIK-WLOTZKA et P. PISTRE, *Phytochem.* **6**, 597 (1967).

⁴ CH. TABACIK et M. HUBERT, publication sous presse, dans *Bull. Soc. Chim. Fr.*

⁵ T. WIELAND et H. DETERMAN, *J. Chromatog.* **28**, 2 (1967).

⁶ M. JOUSTRA, B. SODERQVIST et L. FISHER, *J. Chromatog.* **28**, 21 (1967).

4 zones de poids moléculaire dont l'une, qui constitue le produit principal, correspond bien à un poids moléculaire de l'ordre de 4000. Les spectres i.r. et de RMN sont caractéristiques d'un carbure poly-isoprénique en accord avec de nombreux auteurs^{3,7} et en particulier Kistler et coll.⁸ qui ont étudié une série de poly-isoprènes de synthèse avec des enchaînements différents. Il s'agit, dans notre cas (composé S), d'une addition 1-4 *cis* (I)



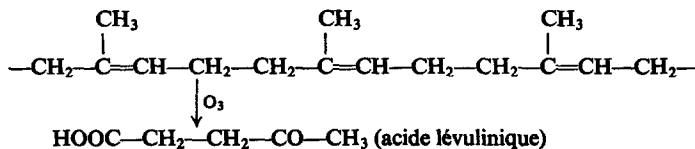
En effet, les protons méthyliques et méthyléniques résonnent à des champs différents suivant l'orientation des méthyles par rapport aux protons oléfiniques⁸ (Tableau 1).

TABLEAU 1. VALEUR DE τ EN RMN

	<i>cis</i>	<i>trans</i>	Composé S
$\text{CH}_3\text{--C}=\text{C}$	8.34	8.44	8.36
$\text{--CH}_2\text{--C}=\text{C}$	8.02 (d)	8.06 (d)	8.00 (d)

Le mode d'enchaînement a été déterminé par dégradation oxydative des ozonides⁹ (Fig. 1). Le mélange d'acides résultant (analysé par chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse des esters méthyliques) est constitué d'acide lévulinique et d'acide succinique dans le rapport 80-20; la présence de faibles quantités d'acides glycolique et oxalique correspond aux bouts de chaîne. Le polyprène étudié résulte donc d'une addition 1-4 *cis*, essentiellement en tête à queue (80%) mais comportant toutefois environ 20% de motifs en queue à queue.

Enchaînement tête-queue 1 ... 4 ... 1 ... 4 ...



Enchaînement queue-queue 1 ... 4 ... 4 ... 1 ...

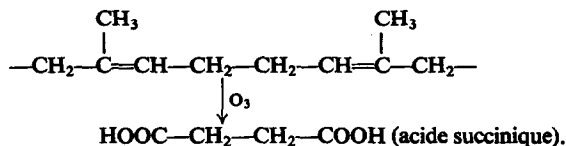


FIG. 1.

⁷ R. B. BATES et D. M. GALE, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4759 (1960).

⁸ J. P. KISTLER, G. FRIEDMAN et B. KAEMPF, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4759 (1967).

⁹ B. O. LINDGREN, *Acta SChem. Scand.* **19**, 1317 (1965).

¹⁰ L. ZEICHMEISTER, *Progrès dans la Chimie des Substances Naturelles*, XX, p. 109, Springer-Verlag, Wien (1962).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les rameaux fleuris de *Satureia montana* L., récoltés à 25 km environ de Montpellier en octobre 1966, sont séchés 2 semaines sur claies et broyés. Après 24 h d'extraction à l'éther de pétrole dans un appareil Soxhlet, 500 g de poudre fournissent 27 g environ d'extrait brut E_1 . 100 g d'extrait E_1 en solution éthéropétrolique laissent déposer, au bout de quelques jours, environ 2,5 g de cristaux constitués essentiellement par un mélange d'acide ursolique et d'acide oléanolique.

Séparation du Poly-isoprène

A 97,5 g d'extrait E_1 débarrassé des acides triterpéniques, on ajoute 1 l. d'alcool à 99°. Le mélange est chauffé à 50° sous agitation pendant 2 h: le polyprène précipite et s'agglutine sur l'agitateur et au fond du ballon. La solution alcoolique tiède est décantée et laisse déposer, par refroidissement, environ 5 g d'un mélange de composés aliphatiques qui sont essorés. La solution alcoolique fournit, après décantation, 70 g de résidu qu'on appellera E_2 .

Etude du Poly-isoprène

Substance amorphe, de consistance élastique. (Analyse: $(C_5H_8)_n$; tr. C: 87,94; H: 11,62; calc. 88,16, 11,84%). Spectre i.r. (CCl_4): bandes intenses d'insaturation à 3030, 1660, 830 cm^{-1} . Spectre de RMN ($CDCl_3$): protons méthyliques à 8,36 τ (s), méthyléniques à 8,0 τ (d), éthyléniques à 4,95 τ (m) avec épaulement à 5,05 τ .

Hydrogénation (CH_2Cl_2/PtO_2). Après 12 h, l'hydrogénation est réalisée à environ 50%; spectre de RMN: diminution de l'intensité des signaux du spectre précédent; apparition de pics à 9,12 τ (méthyles) et 8,75 τ (méthylènes).

Ozonolyse. 1,2 g de poly-isoprène fraîchement isolé sont dissous dans 20 ml de $CHCl_3$ et soumis à un courant d'ozone pendant 4 h, à -15°. Après distillation du $CHCl_3$ à 20° sous vide, on ajoute 60 ml d'eau oxygénée à 20 volumes et chauffe à 50° pendant 8 h.⁹ La solution est refroidie et le polyprène non ozonisé surnageant à la surface du liquide est séparé de la solution. Après décomposition de l'excès de H_2O_2 par chauffage à 100° en présence Pt_2O , le mélange est filtré et la solution concentrée et extraite à l'éther. On recueille, dans l'éther, 0-300 g d'un mélange d'acides; ceux-ci sont identifiés par comparaison, en chromatographie sur couche mince et en phase gazeuse, de leurs esters méthyliques avec des échantillons étalons, à l'acide lévulinique (75%), l'acide succinique (18%) et aux acides oxalique et glycollique (7%). Sur le mélange, on prépare la 2,4-dinitrophénylhydrazone de l'acide lévulinique, P.F. 91-93°.

Chromatographie sèche de l'extrait E_2

50 g de E_2 sont chromatographiés par la méthode sèche sur 1800 g de silicagel II-III;² éluant: benzène. Le fractionnement est effectué en 7 zones:

- (1) Le groupe I (7 g) est un mélange d'esters qui, après saponification, permet de séparer (par chromatographie d'élution sur silicagel): une série d'acides aliphatiques, identifiés (par chromatographie en phase gazeuse de leurs esters méthyliques) aux acides palmitique, oléique, linoléique et linolénique; un mélange de poly-isoprénols, identifié par comparaison en chromatographie sur couche mince de silicagel à 5 éluations, au mélange de pistaciaprénols (3 alcools en C_{55} , C_{60} et C_{65}) issu de *Pistacia terebinthus* L.;³ un mélange α -amyrine- β -amyrine, identifié par chromatographie sur couche mince à élution continue;⁴ du β -sitostérol.
- (2) Le groupe II (0,5 g) contient un mélange d'esters aliphatiques et une quinone (non identifiée) (essai de séparation par chromatographie d'élution mais quantité de matière première trop faible);
- (3) Le groupe III (4,3 g) est un mélange d'esters d'acides aliphatiques et d'alcools terpéniques (non identifiés);
- (4) Le groupe IV (9 g) comporte comme constituant principal la thymoquinone, purifiée par distillation suivie de chromatographie et identifiée par comparaison de ses caractéristiques physico-chimiques à celles d'un échantillon de référence, ainsi que par chromatographie en phase gazeuse. P.F.: 44-45°; $Eb_{0,1}$ = 60-63°;
- (5) Le groupe V (3,2 g) est un mélange carvacrol-thymoquinone;
- (6) Le groupe VI (7 g) comporte comme constituant principal le carvacrol, purifié par chromatographie suivie de distillation;
- (7) Le groupe VII (19 g) est un mélange à partir duquel on a séparé, par chromatographie d'élution sur silicagel: un mélange acide ursolique-acide oléanolique (séparés par chromatographie sur couche mince de silicagel à élution continue);⁴ une série d'acides aliphatiques; du β -sitostérol; de la lutéine.