

Sur quelques progrès récents de la chimie des constituants terpéniques des huiles essentielles

Par YVES-RENÉ NAVES, Genève

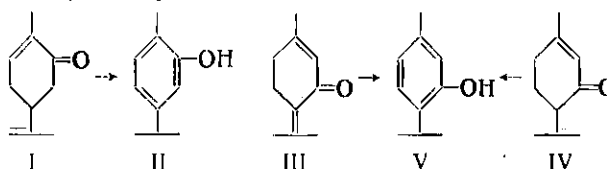
L'étude des huiles essentielles et de leurs constituants tient une grande place dans les origines et dans les progrès de la chimie organique. A échéance plus ou moins éloignée, la connaissance de la structure de constituants d'huiles essentielles, celle de leurs produits de dégradation ont permis ou facilité le défrichement de nouveaux domaines de cette science : j'en mentionnerai pour exemples l'étude de combinaisons terpéniques supérieures telles que les résines, celle des produits lignaniques, celle des caroténoïdes. Les nombreuses méthodes qui ont été créées ou développées en vue de l'étude des constituants des huiles essentielles ont pu être utilisées pour résoudre d'innombrables autres problèmes de la chimie organique. Ainsi se justifie la curiosité passionnée que les chimistes organiciens continuent d'accorder à tous les progrès accomplis dans la connaissance des huiles essentielles car cette connaissance demeure une source inépuisable d'inspirations et d'informations profitables comme son développement constitue un banc d'épreuve inégalable à l'égard de nombreuses techniques de laboratoire.

Les chimistes demeurent encore impuissants à rivaliser avec succès avec la mise en œuvre des matières premières végétales de nombreuses substances terpéniques car elle est moins onéreuse que la synthèse. D'ailleurs, la plupart des productions naturelles de cette catégorie demeurent perfectibles, par exemple par la sélection des espèces, par la création de races végétales nouvelles, par l'amélioration de la culture, par la mise en œuvre de nouveaux procédés industriels d'exploitation. Or, non seulement l'étude des huiles essentielles, l'isolement et la connaissance de nouveaux constituants et de leurs relations livrent à l'organicien des inspirations nouvelles et de nouvelles matières premières pour ses synthèses, mais encore cette étude permet de placer la sélection et la culture des plantes productrices sur des bases véritablement scientifiques en jetant de nouvelles clartés sur le métabolisme végétal¹.

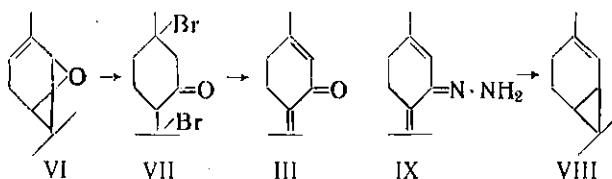
Aussi allons-nous examiner et classer, en vue de l'information générale, quelques découvertes effectuées au cours des derniers vingt ans.

L'expérience nous a fourni de nombreux « ponts » entre les corps terpéniques et les produits de la série aromatique, au départ des premiers. La plupart sont le fruit d'opérations de déshydrogénation, d'oxydation ou d'isomérisations qu'on appelle justement et souvent des « aromatisations ».

Un exemple classique d'aromatisation est la conversion de la carvone (I) en carvacrol (II). Un exemple du même ordre résulte de la découverte de la pipériténone (III) et de l'isopipériténone (IV) faite en 1942 dans certaines essences de menthe pouliot (*Mentha Pulegium*)². La conversion de ces cétones en thymol (V) est particulièrement aisée³.



PENFOLD, RAMAGE et SIMONSEN auraient auparavant obtenu des préparations renfermant de la pipériténone (III) à partir de l'époxycarène (VI) extrait de l'essence de *Ziera Smithii*, et par l'intermédiaire du dibromo-1,8-menthane⁴ (VII) et j'ai effectué la synthèse du Δ^4 -carène (VIII) en traitant l'hydrazone de la pipériténone (IX) par la méthode de KISHNER-WOLFF⁵. La synthèse de la pipériténone vient d'être effectuée par VODOZ⁶.



Lorsqu'on parle de constituants terpéniques aliphatiques, on comprend le plus souvent, indûment, sous ce vocable, des produits hydroterpéniques. Les constituants véritablement terpéniques aliphatiques des huiles essentielles sont peu nombreux. Aussi faut-il saluer avec intérêt la découverte de l'acide déhydro-géranique (X) et celle des tagéténones (XI a, b, c, d) dans des huiles essentielles.

L'acide déhydro-géranique a été d'abord rencontré comme ester du géraniol dans l'essence de bois de *Callitropsis araucarioides* de la Nouvelle-Calédonie⁷. Son identité a été établie par CAHN, PENFOLD et SIMONSEN⁸ et par la synthèse effectuée par KUHN et HOFFER⁹. Il a été depuis lors isolé par NEUHAUS

² NAVES, *Helv. Chim. Acta* **25**, 732 (1942).

³ *Helv. Chim. Acta* **25**, 734 (1942).

⁴ *J. Chem. Soc.* **1939**, 1496.

⁵ *Helv. Chim. Acta* **25**, 737 (1942).

⁶ Thèse, E. P. F., Zürich.

⁷ PENFOLD, *Perfumery Record* **16**, 3, 41 (1925), **18**, 335 (1927).

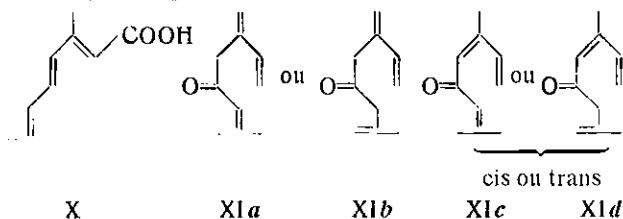
⁸ *J. Chem. Soc.* **1931**, 3134.

⁹ *Ber. deutsch. chem. Ges.* **65**, 651 (1932).

¹ Cf. SIMONSEN, *Suomen Kemistilehti A* **21**, 164 (1948).

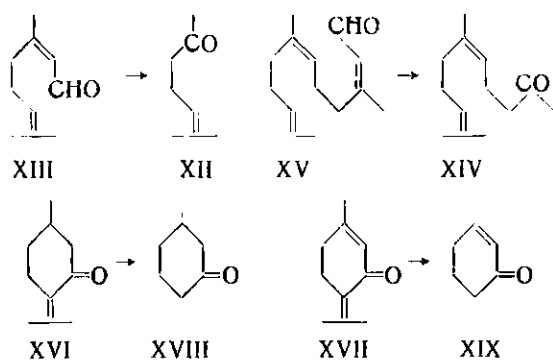
et REUTER de l'essence du *Callitris glauca*, le pin-cypres des Nouvelles Galles du Sud¹⁰.

Les tagéténones (ociménones, myrcénones) ont été rencontrées dans l'essence d'une verbénacée de l'Afrique Orientale: *Lippia asperifolia*¹¹, tandis que les tagétones (dihydro-tagéténones) ont été isolées précédemment de l'essence de *Tagetes glandulifera*. Ces constituants peuvent résulter de mécanismes d'oxydation de CH_2 en α de doubles liaisons, mécanismes auxquels on peut rapporter les formations des constituants les plus importants des essences de labiées, ainsi que je l'ai montré¹².



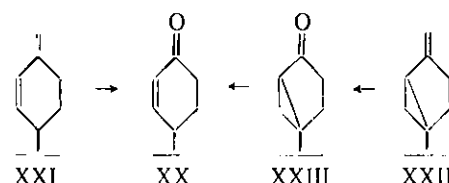
Il ne convient pas de séparer de l'étude des constituants terpéniques des essences celle de diverses substances qui les accompagnent dans un certain nombre de ces dernières car l'on doit regarder ces constituants terpéniques comme leurs progéniteurs soit du fait de mécanismes biologiques, soit en raison de modifications subies par les constituants végétaux au cours de l'isolement de l'huile essentielle. C'est ainsi que la méthylhepténone (XII) accompagne le citral (XIII) dans plusieurs essences et que j'ai décelé la géranylacétone (XIV) à côté du farnésal (XV) dans l'essence de lemon-grass du *Cymbopogon citratus*¹³.

L'essence de menthe pouliot renferme, à côté de pulégone (XVI) et de pipériténone (XVII), la méthyl-1-cyclohexanone-3 (XVIII) et la méthyl-1-cyclohexène-1-one-3¹⁴ (XIX).



En 1920, BAKER et SMITH ont isolé de l'essence d'*Eucalyptus hemiphloia* le cryptal¹⁵ que CAHN, PEN-

FOLD et SIMONSEN ont identifié comme isopropyl-4-cyclohexène-2-one (XX) en l'appelant cryptone¹⁶. Cette cétone a été rencontrée dans d'autres essences d'eucalyptus (*E. cneorifolia* et *E. polybractea*) ainsi que dans l'essence de *Phellandrium aquaticum*¹⁷. Elle accompagne généralement le β -phellandrène (XXI) et l'on peut concevoir également sa biogenèse à partir de sabinène (XXII) par l'intermédiaire de la cétone sabinénique (XXIII). Je l'ai rencontrée récemment (inédit), à côté de ces deux terpènes, dans l'essence du *Xanthoxylum Rhetsa*. Le cryptol existe dans l'essence du fenouil aquatique.



J'ai récemment établi la présence, dans les essences de Cabreuva (*Myrocarpus frondosus* et *M. fastigiatus*) et de bois de rose (*Aniba rosaedora*) de la tétrahydro- Δ^3 -p-méthyl-acétophénone et de la p-méthyl-acétophénone. On peut rapporter la première à une dégradation d'un terpinéol ou d'un bisabolol homologue¹⁸, la seconde résultant d'un processus de déshydrogénation.

Par contre, PFAU et PLATTNER ont vu l'origine de la tétrahydro-p-méthyl-acétophénone des essences de cèdre de l'Himalaya et de l'Atlas dans la scission de l' α -atlantone¹⁹.

Il paraît hautement probable que les ionones que l'on a jusqu'à maintenant rencontrées dans plusieurs essences, plusieurs dizaines d'années après les avoir élaborées par synthèse, proviennent de l'oxydation de caroténoïdes. C'est en 1927 que PENFOLD a découvert la β -ionone dans l'essence du boronia brun (*Boronia megastigma*) ou je l'ai retrouvée, à côté d' α -ionones d et d,²⁰. Elle existe, d'après BOHNSACK, dans les marcs de framboise²¹. Enfin j'ai décelé dans l'essence de la racine du *Costus* de l' α -ionone, de la β -ionone et de la cis-dihydro-ionone²².

Le squelette des ionones, que met en évidence la structure méthyl-6-cyclogéranique enfin démontrée, possède une ramification étrangère aux enchaînements «isopréniques», et que l'on retrouve dans des stérols. Ces cétones existent dans les essences d'iris. Durant longtemps on les a regardées comme des isomères des ionones et ce n'est qu'en 1933 que RUZICKA, SEIDEL et SCHINZ ont dévoilé leur composition

¹⁰ J. Chem. Soc. 1931, 1366.

¹¹ BERRY, MACBETH et SWANSON, J. Chem. Soc. 1937, 1448; WIENHAUS et STRIEGLER, Ber. Schimmel, 1937, 91.

¹² Helv. Chim. Acta 31, 46 (1948).

¹³ Helv. Chim. Acta 17, 131, 141, 149 (1934).

¹⁴ PENFOLD, J. Roy. Soc. W. Austr. 14, 2 (1927); NAVES et PARRY, Helv. Chim. Acta 30, 419 (1947).

¹⁵ Helv. Chim. Acta 30, 956 (1947).

¹⁶ Helv. Chim. Acta 32, 1066 (1949).

¹⁰ Austr. Chem. Inst., J. & Proc. 15, 185 (1948).

¹¹ NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 29 (1948).

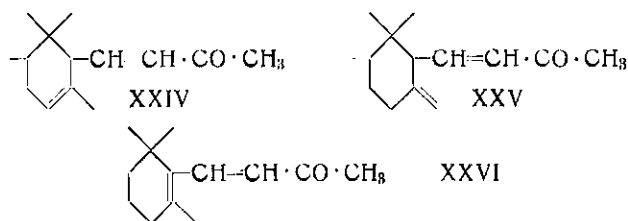
¹² Schweiz. Chem.-Ztg. 25, 203 (1942).

¹³ Parfums de France 1931, 64.

¹⁴ NAVES, Helv. Chim. Acta 26, 168 (1943).

¹⁵ A Research on the Eucalyptus and Their Essential Oils, 2^e éd., 387 (1920).

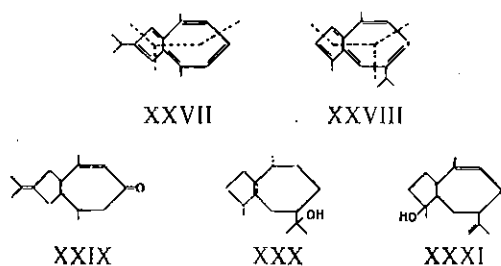
exacte. On a jusqu'à présent extrait d'essences d'iris trois des α -irones stéréoisomères (XXIV), une des γ -irones (XXV) (sur deux au moins dont l'existence paraît établie), une β -irone²³ (XXVI).



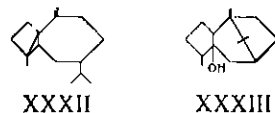
La conception géniale de WALLACH²⁴, assimilant les structures terpéniques à l'enchaînement d'unités isopréniques, étendue et systématisée, a rendu, on le sait, d'incalculables services. L'hypothèse de l'enchaînement régulier (l'atome de carbone 1 d'une unité d'isoprène étant lié à l'atome de carbone 4 d'une autre unité) a éclairé la structure de la plupart des produits terpéniques connus.

Grâce à cette hypothèse et, en particulier aux travaux de SEMMLER et à ceux de RUZICKA, on a pu rattacher la plupart des sesquiterpènes bicycliques à deux des trois enchaînements hydro-naphthaléniques prévisibles (correspondant aux types cadinol et eudesmol). Les beaux travaux de PFAU et de PLATTNER ont dévoilé, dans des structures hydroazuléniques, deux nouveaux types structuraux (ceux du vétivazulène [XXVII] et du gaïazulène [XXVIII]) sur les neuf théoriquement possibles, dérivant du bicyclo-[0,3,5]-décane²⁵.

Cette connaissance a surgi de l'étude de cétones sesquiterpéniques de l'essence de vétiver et de la connaissance de la structure de la β -vétivone²⁶ (XXIX); la structure de l' α -vétivone a été dévoilée ultérieurement²⁷. La connaissance de la structure du gaïol (XXX) a suivi²⁸; au gaïazulène se rattache encore la parthénol du Guayule²⁹ (XXXI).



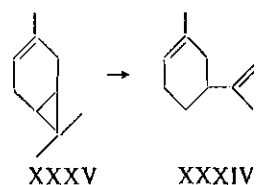
Les premières hypothèses faisant appel à des structures tricycliques dérivant du squelette azulénique ont eu trait aux structures du lédol et de l'aromadendrène³⁰ d'une part, du cédrène³¹ de l'autre. La structure attribuée à l'aromadendrène a été écartée par TREIBS et BARCHET au profit d'une autre formule (XXXII) tenue pour plus probable et liée toujours au gaïazulène³²; le squelette attribué au cédrène est celui de l'alcool solide du patchouly, auxquels TREIBS attribue une structure (XXXIII) appuyée de nombreuses preuves³³. Le squelette du cédrène serait différent, mais du même ordre.



Ainsi, tandis que PLATTNER et ses élèves continuent d'approfondir plus particulièrement la connaissance des azulènes eux-mêmes, TREIBS et son école étendent activement la connaissance des produits naturels hydro-azuléniques, si magistralement ouverte sous la conduite de feu ALEX. STAN. PFAU.

On qualifie d'irréguliers les enchaînements isopréniques dans lesquels la liaison se produit autrement qu'entre le carbone 1 d'un chaînon et le carbone 4 d'un autre chaînon.

Un tel exemple est celui du sylvestrène (XXXIV), mais l'on semble être d'accord pour ne pas voir dans ce terpène un produit physiologique, mais bien le résultat d'une isomérisation du Δ^3 -carène³⁴ (XXXV).



Par contre, on ne saurait exclure une origine physiologique au sujet d'un certain nombre d'autres constituants terpéniques des essences, mais ils sont eux aussi, de toute apparence, des produits de l'isomérisation d'édifices possédant un enchaînement isoprénique régulier. De récentes découvertes illustrent cette catégorie de nouveaux exemples : l'acide β -santalique (XXXVI), isolé de l'essence de santal par GUHA et BHATTACHARYA³⁵ qui correspond au β -santalol tel que l'ont imaginé RUZICKA et THO-

²³ Résumé et bibliographie NAVES, Proc. Scient. Sect. Toilet, Goods Ass., may 1949, New-York.

²⁴ WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 239, 49 (1887); Terpene und Campher, 196, Leipzig 1914.

²⁵ Helv. Chim. Acta 19, 869 (1936).

²⁶ Helv. Chim. Acta 19, 867 (1936), 23, 768 (1940).

²⁷ NAVES et PERROTTET, Helv. Chim. Acta 24, 3 (1941).

²⁸ PLATTNER et MAGYAR, Helv. Chim. Acta 24, 191 (1941), 25, 581 (1942).

²⁹ HAAGEN-SMIT et FONG, Amer. Chem. Soc. 70, 2075 (1948).

³⁰ Voyez RADCLIFFE et SHORT, J. Chem. Soc. 1938, 1201; NAVES et PERROTTET, Helv. Chim. Acta 23, 913 (1940).

³¹ NAVES, PERROTTET et PAPAZIAN, Helv. Chim. Acta 26, 312 (1943).

³² Liebigs Ann. Chem. 566, 89 (1949).

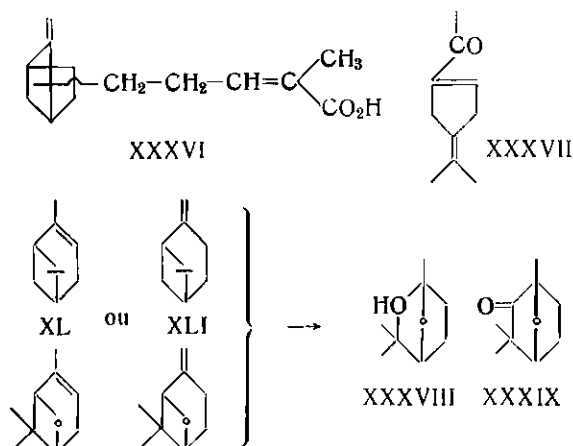
³³ Liebigs Ann. Chem. 564, 141 (1949).

³⁴ SIMONSEN et coll., J. Chem. Soc. 117, 570 (1920), 123, 549 (1923), 127, 2494 (1925), 1928, 359, 1929, 305; SEMMLER et SCHILLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1591 (1927).

³⁵ J. Ind. Chem. Soc. 21, 333 (1944).

MANN³⁶; l'isopropylidène-3-acétyl-1-cyclopentène (XXXVII), que SCHMIDT vient d'isoler de l'essence d'*Eucalyptus globulus* d'Espagne³⁷.

Quoi qu'en pensent certains chimistes, l'alcool fenchylique (XXXVIII) que l'on a rencontré dans l'essence de *Pinus palustris*, la fenchone (XXXIX) décelée dans les essences de *Foeniculum vulgare*, de *Thuya occidentalis* et de *Lavandula dictata* peuvent trouver leur origine physiologique dans des transformations d'édifices possédant l'enchaînement isoprénique régulier. Il est bien établi que l'alcool fenchylique se forme par l'hydratation du pinène (XL) et du nopinène³⁸ (XLI).



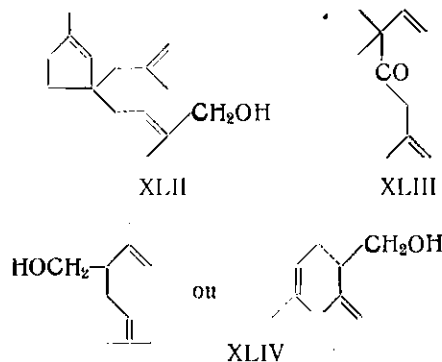
L'enchaînement irrégulier de chaînons isopréniques se présente indépendamment de toute hypothèse admettant une dépendance d'ordre physiologique par rapport à un édifice «régulier» dans le lancéol, l'artémisiaacétone et le lavandulol.

Le lancéol, alcool $C_{15}H_{24}O$, isolé de l'essence de bois du *Santalum lanceolatum* par PENFOLD³⁹, posséderait, d'après BRADFIELD, FRANCIS, PENFOLD et SIMONSEN⁴⁰, une formule (XLII) dans laquelle nous voyons trois chaînons associés par le carbone 1, deux d'entre eux étant aussi, liés au troisième par son carbone 4.

L'artémisiaacétone, isolée par IMADA de l'essence d'*Artemisia annua*⁴¹ possède un enchaînement par le carbone 3, sa formule (XLIII) est bien assise sur la belle synthèse effectuée par COLONGE et DUMONT⁴².

Le lavandulol possède un enchaînement (XLIV) par le carbone 2. Il a été isolé de l'essence de lavande par SCHINZ et SEIDEL⁴³ et étudié par SCHINZ et

BOURQUIN⁴⁴. Ces auteurs ont présenté une excellente systématisation des types structuraux basée sur l'union de deux chaînons isopréniques⁴⁵.



Un certain nombre de constituants des essences renferment des chaînons isopréniques associés à un ou à deux groupes carbonés dans lesquels on ne saurait voir sans une excessive hardiesse les ruines d'éléments isopréniques.

L'angustione $C_{11}H_{16}O_3$ et la déhydroangustione $C_{11}H_{14}O_3$ ont été isolées par PENFOLD⁴⁶ en 1923 de l'essence de *Backhousia angustifolia*. En outre, la déhydroangustione a été rencontrée dans l'essence de la variété A de *Boronia thuyonae*⁴⁷ et dans l'essence d'*Eucalyptus rariflora*⁴⁸. Les recherches de GIBSON, PENFOLD et SIMONSEN⁴⁹ et de CAHN, GIBSON, PENFOLD et SIMONSEN⁵⁰ ont permis d'attribuer à ces produits les formules d'une acétyl-4-triméthyl-2,2,4-cyclohexanedione-1,5 (XLV) et d'une déhydroacétyl-4-triméthyl-2,2,4-cyclohexanedione-1,5 (XLVI).

La calythrone $C_{12}H_{16}O_3$, dérivé β -dicétonique, a été extraite des essences de la variété A du *Calythrix tetragona* et de l'essence de *Calythrix virgata*. La formule XLVII proposée par PENFOLD et SIMONSEN oppose deux chaînons isopréniques liés par un groupe $-\text{CH}=\text{}$, l'un des chaînons portant une ramification CH_3 rapprochant cette cétone des irones⁵¹.

Dans le baeckeol (XLVIII), constituant des essences de diverses myrtacées, notamment des essences de *Baeckea crenulata* et de *Darwinia grandiflora*, découvert par PENFOLD et MORRISON⁵², et dont la structure a été décrite par PENFOLD et SIMONSEN⁵³, nous trouvons deux chaînons du type isoprénique assemblés par un CH surnuméraire.

³⁶ Helv. Chim. Acta 18, 355 (1935).

³⁷ Ber. Schimmel, 1948, 126.

³⁸ DELÉPINE, C. R. Acad. Sci. 178, 2088, 179, 175 (1924).

³⁹ J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 62, 60 (1928), 66, 240 (1932).

⁴⁰ J. Chem. Soc. 1936, 1619.

⁴¹ J. Pharm. Soc. Japan 420, 119 (1917).

⁴² C. R. Acad. Sci. 220, 500 (1945).

⁴³ Helv. Chim. Acta 25, 1572 (1942).

⁴⁴ Helv. Chim. Acta 25, 1591 (1942).

⁴⁵ Helv. Chim. Acta 25, 1599 (1942).

⁴⁶ J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 57, 300 (1923).

⁴⁷ J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 62, 231 (1929).

⁴⁸ PENFOLD, RADCLIFFE et SHORT, J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 64, 104 (1930).

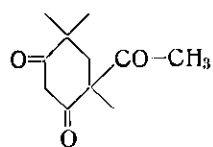
⁴⁹ J. Chem. Soc. 1930, 1124.

⁵⁰ J. Chem. Soc. 1931, 286.

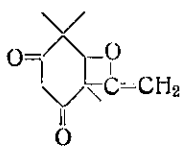
⁵¹ J. Chem. Soc. 1940, 42.

⁵² J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 56, 87 (1922).

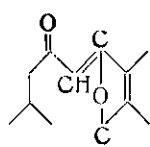
⁵³ J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 71, 291 (1937).



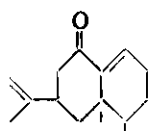
XLV



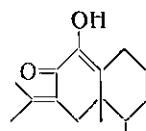
XLVI



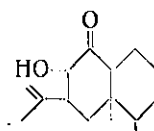
XLVII



LI



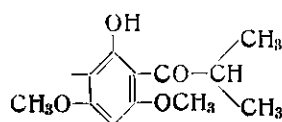
LII



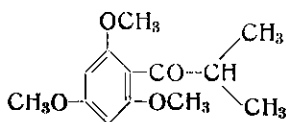
LIII

Dans la conglomerone (XLIX), cétone aromatique isolée de l'essence d'*Eucalyptus conglomerata* par LAHEY et JONES⁵⁴, le groupe méthyle jouxta-nucléaire de la formule du baeckeol fait défaut.

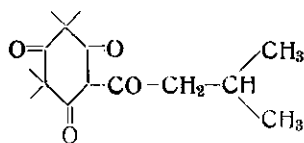
La leptospermone (L) $C_{15}H_{22}O_4$ découverte par PENFOLD dans l'essence de *Leptospermum flavescens*⁵⁵ et plus tard par JOHNSON et SHORT dans celles de *Leptospermum ericoides* et de *Leptospermum scoparium*⁵⁶ a été étudiée notamment par BRIGGS, PENFOLD et SHORT⁵⁷ et par BRIGGS, HASSAL et SHORT⁵⁸. On décèle dans sa structure deux rameaux isopréniques et un rameau composite renfermant une fraction de rameau isoprénique.



XLVIII



XLIX



L

Dans l'essence du bois d'*Eremophila Mitchellii* (*Biddah* ou santal bâtard), BRADFIELD, PENFOLD et SIMONSEN ont isolé l'éremophilone $C_{15}H_{22}O$ (LI), l'hydroxyéremophilone $C_{15}H_{22}O_2$ (LII) et l'hydroxydihydroéremophilone $C_{15}H_{24}O_2$ (LIII)⁵⁹, dont les structures ont été élucidées par les travaux de BRADFIELD, PENFOLD et SIMONSEN⁶⁰, de BRADFIELD, HELLSTROM, PENFOLD et SIMONSEN⁶¹, de PENFOLD et SIMONSEN⁶² et de GILLAM, LYNÄS-GRAY, PENFOLD et SIMONSEN⁶³.

On peut y voir deux éléments à squelette isoprénique ou bien un élément à squelette isoprénique plus un second élément à squelette méthyl-2-isoprénique.

Le domaine de la chimie des constituants «poly-isopréniques» des huiles essentielles pouvait apparaître, il y a trente ans, ordonné comme un jardin «à la française» dans le goût du 18^e siècle. Aujourd'hui, s'y trouve adjoint, notamment par le travail de nos collègues britanniques, un parc aux allées sinueuses et aux détours imprévus, riche en molécules singulières et bizarres, ouvert sur toute une végétation moléculaire dont la description et le classement déroutent le visiteur. Le verrons-nous s'étendre en s'ordonnant en parcelles analogues sur de longues perspectives?

Il serait certes fort arbitraire de ne pas considérer, au sujet des problèmes de la biogénèse des constituants des essences, des produits assurément peu volatils, mais dont la formation relève vraisemblablement des mêmes processus. Parmi ces substances nous devons mentionner un certain nombre de produits aromatiques dans la molécule desquels apparaît un élément isoprénique ou polyisoprénique du fait de son squelette et de son apparentement. Il s'agit principalement de coumarines et de produits dérivés.

Le prototype, relativement volatil, de ces substances est la fœniculine (LIV), qui est l'éther prénylique de l'anol. TAKENS l'a rencontré dans les essences de fenouil et de badiane⁶⁴. Chauffé à 260°, il libère l'anol. Sa synthèse a été effectuée par SPAETH et BRUCK⁶⁵.

L'éther prénylique du xanthotoxol, l'impératorine (LV) (identique à la marmélosine du fruit d'*Aegle marmelos*) a été rencontrée dans l'angélique et l'éther prénylique du bergaptol, l'isomperatorine (LVI), l'accompagne dans l'impératoire⁶⁶.

L'éther géranylique du bergaptol, la bergamottine (LVII), sans doute identique à la bergaptine de v. SODEN et ROJAHN, se trouve dans la bergamote et fut étudiée par SPAETH et KUNRATH⁶⁷. L'éther géranylique de la méthoxy-5-ombelliférone (LVIII) se trouve, d'après CALDWELL et JONES⁶⁸ dans la limette tandis que l'éther farnésylique de l'ombelliférone (LIX) a été rencontré par SPAETH et VIERHAPPER⁶⁹ dans les semences d'angélique: c'est l'ombellipréline.

⁵⁴ Univ. of Queensland, Papers, No. 5, No. 12 (1939).

⁵⁵ J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 54, 199 (1920), 55, 51 (1921).

⁵⁶ Rep. Austral. Ass. Sc. 16, 222 (1928); SHORT, J. Soc. Chem. Ind. 46, 96 T (1926); INDER, Thèse Univ. of New Zealand, 1923; GARDNER, J. Soc. Chem. Ind. 44, 82 T (1925).

⁵⁷ J. Chem. Soc. 1938, 1193.

⁵⁸ J. Chem. Soc. 1945, 706.

⁵⁹ J. & Proc. Roy. Soc. New South Wales 66, 420 (1932).

⁶⁰ J. Chem. Soc. 1932, 2744.

⁶¹ J. Chem. Soc. 1938, 767.

⁶² J. Chem. Soc. 1939, 87.

⁶³ J. Chem. Soc. 1941, 60.

⁶⁴ Riechstoffindustrie 4, 8 (1929).

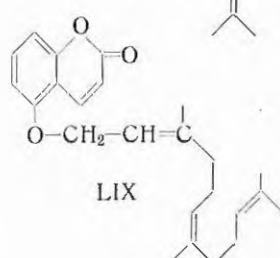
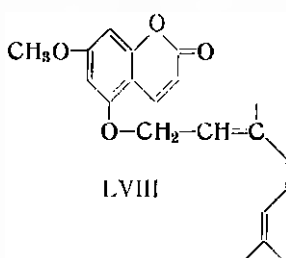
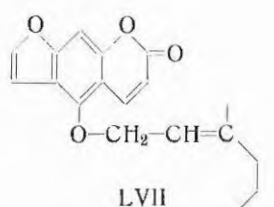
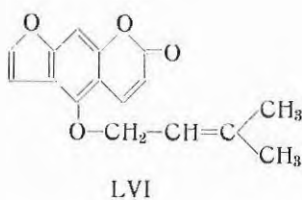
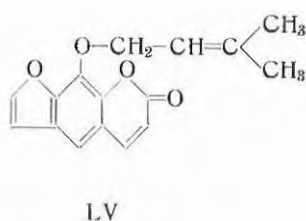
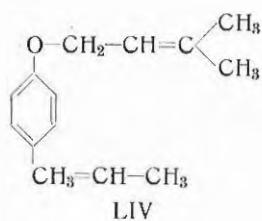
⁶⁵ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2708 (1938).

⁶⁶ Formules: SPAETH et HOLZEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1137 (1933); SPAETH et KARLOVEC, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 1146 (1933).

⁶⁷ Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2272 (1937).

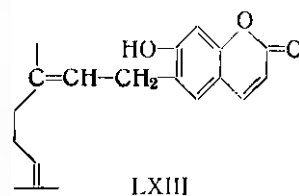
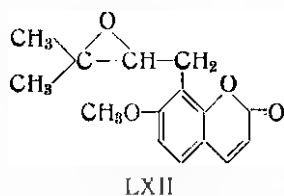
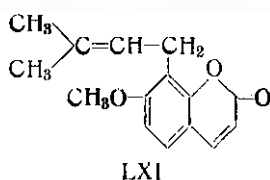
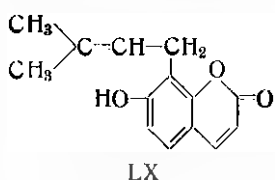
⁶⁸ J. Chem. Soc. 1945, 540.

⁶⁹ Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1667 (1938).



Plus curieuse encore que la présence de ces éthers parmi les produits du métabolisme végétal est celle de coumarines substituées d'éléments isopréniques.

L'osthol⁷⁰ (LX) de la racine d'angélique et l'osthol⁷¹ (LXI), son éther méthylique qui l'accompagne et que l'on a encore trouvé dans l'impératoire appartiennent à ce groupe, aussi la mэрanzine⁷² (LXII) ou auraptène de l'orange, qui est un époxy-osthol, et l'osthrutine⁷³ (LXIII) qui est une géranyl-hydroxycoumarine. L'hydroxypeucédanine⁷⁴ (LXIV) pose un cas troublant car le substituant est un radical homoprénilyque.



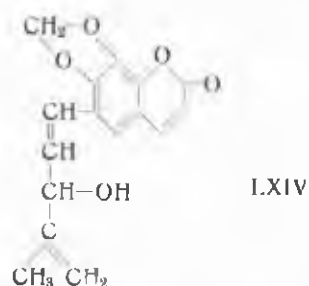
⁷⁰ SPAETH et BRUCK, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1023 (1937).

⁷¹ SPAETH et PESTA, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 853 (1934); SPAETH et VIERHAPPER, Mh. Chem. **72**, 179 (1938).

⁷² BÖHME et coll., Arch. Pharm. **276**, 482 (1938), **279**, 213 (1941); Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 773, 780 (1939).

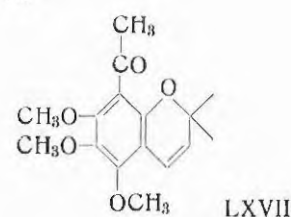
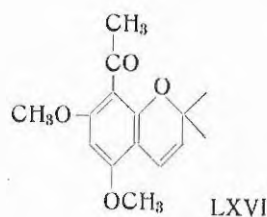
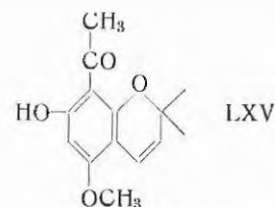
⁷³ SPAETH et KLAPER, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 859 (1934); Liebigs Ann. Chem. **495**, 202 (1932).

⁷⁴ BUTENANDT et MARTEN, Liebigs Ann. Chem. **495**, 202 (1932).



On a identifié dans diverses essences des chromènes dans la molécule desquels apparaît un chaînon isoprénique. Il s'agit de l'évodionol et de l'alloévodionol (LXV), de leurs éthers méthyliques (LXVI) et de l'évodione (LXVII).

L'évodionol a été obtenu de l'*Evodia littoralis*, l'alloévodionol de *Medicosma cunninghamii*⁷⁵, l'éther méthylique de l'évodionol provenait de cette dernière espèce tandis qu'*Evodia elleryana* a livré l'éther méthylique de l'alloévodionol⁷⁶ et l'évodione⁷⁷.



Nous ne saurions terminer sans évoquer la présence d'éléments prééniques dans les molécules des stérols d'origine végétale et des sapogénines et aussi celle d'un chaînon méthylé en 3 dans les stéroïdes du groupe de l'ergostane, éthylé en 3 dans ceux du groupe du stigmastane, rappelant la ramification par le méthyle en 6 sur le noyau des irones.

Pouvons-nous espérer qu'un jour les mécanismes fondamentaux de l'édification des molécules polypréniques se dévoileront à nos yeux? Saurons-nous rattacher à cette édification l'existence d'autres molécules qui en dériveraient par l'élimination de groupements méthylène, isopropylidène, par l'aromatization, dont nous avons quelques exemples relatifs à des molécules terpéniques ou sesquiterpéniques? Le développement de nos connaissances des constituants des huiles essentielles nous en pourrait rapprocher.

⁷⁵ LAHEY et JONES, Queensland Univ. Papers, Chem. **1**, No. 13 (1933).

⁷⁶ LAHEY et JONES, *ibid.*, No. 27 (1946).

⁷⁷ JONES et WRIGHT, *ibid.*, No. 27 (1946); SUTHERLAND, *ibid.*, No. 35 (1949).