

141. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXXV¹).
Sur les isomérisations des α - et des γ -irones au cours de la
production des huiles essentielles d'iris

par Yves-René Naves.

(19 III 49)

On a supposé²) que les rapports quantitatifs entre les irones isomères contenues dans les essences d'iris auraient été modifiés au cours de la production industrielle de ces essences du fait de traitements de la poudre de rhizome au moyen d'acide sulfurique que comporteraient les procédés de fabrication.

Il est connu que le contact de cet acide provoque l'isomérisation de γ -irones en α -irones et de ces diverses cétones en β -irone. *Ruzicka* et ses collaborateurs³) ont observé cette dernière isomérisation et la formation simultanée d'irène en traitant les irones durant 10 heures par 10 fois leur poids d'une solution bouillante de 20% d'acide sulfurique. Ils ont aussi signalé⁴), sans indiquer de concentration ni de durée, que l'acide sulfurique aurait, à 100°, ramené à 45% le titre en γ -irones d'une préparation titrant initialement 85%⁵).

Les différents auteurs, qui ont évoqué des traitements prédistillatoires ou co-distillatoires de la poudre de rhizome d'iris par l'acide sulfurique, ont mentionné que ces traitements altérant l'odeur de l'essence⁶) ont été rejetés de ce fait de la pratique courante.

Cette dernière affirmation est inexacte. Durant longtemps des traitements acides ont été pratiqués et ils le sont encore chez divers producteurs. Etant donné que les faibles teneurs du rhizome d'iris en irones nécessitent de recourir au produit industriel lorsque l'on veut approfondir la connaissance scientifique de ces cétones, il convient de connaître le degré réel des isomérisations que les irones peuvent avoir subies, pour qualifier les observations anciennes ou celles que l'on ferait aujourd'hui sur les rapports quantitatifs entre isomères. Cette connaissance ne peut être déduite des observations publiées par *Ruzicka*, car elles ont été effectuées dans des conditions

¹) LXXXIV^e communication, *Helv.* **32**, 969 (1949).

²) Voyez par ex. *Helv.* **24**, 1437 (1941); *Firmenich*, Thèse E.P.F., 14, Zurich 1940; *Bosshardt*, Diss. E.T.H., 14, Zürich 1946.

³) *Helv.* **24**, 1445 (1941).

⁴) *Helv.* **31**, 259 (1948).

⁵) En acceptant des approximations proportionnelles dans ces titrages en γ -irones, quoiqu'elles aient été effectuées en suivant une technique inappropriée, comparez *Naves*, *Helv.* **31**, 898 (1948).

⁶) *Parry*, The chemistry of essential oils, 4^e édit. **1**, 96, Londres, 1921; *Gildemeister* et *Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3^e édit. **2**, 419, Leipzig 1930; *Fölsch*, Die Fabrikation und Verarbeitung von ätherischen Ölen, 237, Vienne et Leipzig 1930.

qui sont hors de commune mesure avec celles de la production industrielle.

La distillation de l'essence d'iris à partir de la poudre du rhizome est fort longue. Les irones, ses constituants les plus précieux, distillent au cours d'une période de 20 à 30 heures; elles sont accompagnées dans les distillats successifs par des proportions croissantes de mélanges d'acides gras dont le constituant majeur est l'acide myristique¹). Cette distillation est interrompue avant l'extraction complète des irones, en vertu de considérations économiques.

On peut vraisemblablement attribuer la lenteur de la distillation des irones à deux causes principales qui agiraient simultanément: la difficulté d'extraire ces cétones des débris organiques (poudre du rhizome) et la lenteur de leur formation à partir de substances plus complexes. En effet:

a) un mélange d'irones surajouté à la charge distillatoire en proportion égale ou plusieurs fois supérieure au rendement total escompté est évacué en quelques minutes par la vapeur d'eau;

b) la distillation des irones à partir d'extraits (résinoïdes²) par l'action de la vapeur d'eau surchauffée est, elle aussi, une opération longue et dans ce cas aussi, un mélange d'irones surajouté distille aisément et rapidement.

On peut déduire de ces remarques que des produits engendrant des irones sous l'action de la chaleur et de l'eau sont extraits par le benzène et par l'éther de pétrole E. = 60 à 80°, solvants utilisés pour la fabrication des résinoïdes d'iris.

D'après les renseignements que j'ai recueillis auprès de techniciens qui pratiquèrent ou qui connurent les traitements de la poudre d'iris par les acides, traitements aujourd'hui à ma connaissance presque partout abandonnés, il s'est agi de manipulations prédistillatoires. La poudre était placée dans un bain acide, dans des cuves réfractaires, ce bain agissant soit à la température de l'atelier, soit à des températures plus hautes, mais toujours inférieures à 60—70°. Après un temps prescrit, l'acide était neutralisé par l'addition de carbonate de calcium ou de carbonate de magnésium et la charge était transférée dans l'alambic. Celui-ci est généralement construit en cuivre et il est associé à une colonne dont la partie supérieure au moins est d'étain fin, ainsi que le serpentín du réfrigérant (on emploie aussi aujourd'hui l'aluminium spécialement traité). C'est dire que l'acidité inorganique devait être parfaitement neutralisée.

L'acidité des bains était réalisée par l'addition de 1 à 6 ou 8 pour mille d'acide sulfurique à l'eau utilisée.

Ces traitements prédistillatoires avaient essentiellement pour but de transformer partiellement l'amidon, dont le rhizome renferme 55 à 60%³), de manière à dépasser le stade des dextrines à solutions visqueuses défavorables à la distillation, et à réaliser ainsi des amidons solubles tels qu'on les obtient par les procédés classiques de *Wolff-Fernbach*.

¹) Voyez *Guenther*, *American Perfumer* **30**, 17, 56 (1935); *Naves*, *Drug & Cosmetic Industry* **59**, 479, 586 (1946); **60**, 364 (1947); *Givaudanian*, mars 1947, 2-6; *Rivista Italiana Essenze* **29**, 242 (1947).

²) *Naves* et *Mazuyer*, *Les parfums naturels*, 310, Paris 1939; *Natural perfume materials*, 281, New York 1947.

³) A côté d'autres hydrates de carbone donnant du galactose et de l'arabinose: *Stieger*, *Z. physiol. Chem.* **86**, 270 (1913).

On a aussi constaté que de tels traitements entraînaient une granulation de la poudre d'iris favorable à la conduite de la distillation¹⁾.

On a supposé que l'acide provoquerait l'hydrolyse d'hétérosides générateurs d'huile essentielle. Le seul hétéroside isolé de l'iris est l'iridine, glucoside d'une hydroxyflavone $C_{18}H_{16}O_2$, l'irigénine²⁾, mais la présence d'hétérosides libérateurs d'essence semblerait démontrée par un essai de *Flückiger*³⁾.

J'ai constaté que de tels traitements prédistillatoires, s'ils favorisent la conduite de la distillation, ne modifient pas notablement la vitesse d'évacuation des irones. Ils paraissent être sensiblement inactifs sur les combinaisons complexes à partir desquelles est engendrée une partie des irones au cours de la distillation. Un avantage correspondant à une distillation plus rapide des irones pourrait d'ailleurs résulter d'une modification de la texture de la poudre d'iris, entraînant une libération mécanique ou physique plus aisée des irones que la poudre d'iris renferme à l'état non combiné.

Il n'en demeure pas moins que tant les irones elles-mêmes que la fraction moléculaire de combinaisons complexes possédant l'élément structural ironylique peuvent être isomérisées sous l'influence de l'acide sulfurique. Toutefois, tout ce que nous venons d'exposer montre qu'on ne saurait valablement présumer l'importance des isomérisations résultant de ces prétraitements d'après les isomérisations réalisées par *Ruzicka* et ses collaborateurs en mettant les irones durant 10 heures au contact d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 20% portée à l'ébullition.

L'acidité des bains est d'ailleurs atténuée par la réaction de l'acide sulfurique sur les matières minérales et les sels minéraux d'acides organiques que renferme la poudre d'iris⁴⁾.

Pour toutes ces raisons, il a paru nécessaire d'éprouver les isomérisations subies par les γ -irones et par les α -irones au contact de bains renfermant 1 à 8 pour mille d'acide sulfurique, agissant à 20° C ou à 60° C durant des temps limités, ou dans des conditions plus dures, mais point trop distantes. Il a également paru judicieux, afin de tenir compte d'une plus grande sensibilité éventuelle des complexes générateurs d'irones, d'examiner les produits obtenus à partir d'iris traité en bain acide.

Ces divers essais ont montré que *dans les conditions considérées, des isomérisations des α -irones ou des γ -irones en β -ironc et la formation d'irène sont presque inappréciables et que des isomérisations de γ -irones en α -irones sont généralement de peu d'importance.*

¹⁾ *Parry*, loc. cit.; *Robert*, J. parf. et savonn. **23**, 65 (1910).

²⁾ *De Laire et Tiemann*, B. **26**, 2010 (1893); *Bargellini*, G. **55**, 945 (1925); *Baker*, Soc. **1928**, 1022.

³⁾ D'après *Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie **2**, 1153, Leipzig 1917.

⁴⁾ Matières minérales et sels de l'iris: *Passerini*, Bl. Staz. Sper. Agr. Ital. **21**, 565 (1891).

On peut donc tenir pour valable que les essences d'iris produites, autrefois comme aujourd'hui, en faisant usage de prétraitements acides ne peuvent guère différer des autres essences pour ce qui concerne les rapports quantitatifs entre les diverses irones isomères qui eussent été atteints à l'abri de ces prétraitements.

J'ajoute incidemment que l'examen et la comparaison de certaines huiles essentielles commerciales d'iris sont compliqués en raison d'une pratique industrielle détestable qui consiste à introduire, durant la distillation, dans la branche descendante du col de cygne, de l'huile de vaseline, afin de remédier à l'obstruction du réfrigérant par le distillat riche en acide myristique qui s'y figerait.

Partie expérimentale.

J'ai bénéficié des concours techniques de *A. V. Grampoloff*, de *P. Ardizio* et de *G. Reymond* au cours d'essais divers rapportés ci-après.

Déterminations de l'acidité. Les p_{H} ont été déterminés à l'électrode de verre, l'électrode au calomel servant en référence. La précision était de 0,1 (sensibilité: 0,05).

Déterminations des γ -irones. Les teneurs en γ -irones ont été évaluées par ozonolyse selon *Doeuvre*¹⁾.

Spectres d'absorption. Les spectres ont été déterminés sur des solutions alcooliques au moyen d'un spectrophotomètre *Beckman*, modèle DU.

Vitesses de distillation des irones.

A. L'appareil utilisé était constitué par un ballon de 3 litres chauffé sur cône de *Babo*, alimenté d'eau à niveau constant, portant une courte colonne calorifugée l'accouplant à un réfrigérant vertical efficace.

Aa. Dans l'appareil renfermant 100 cm³ d'eau portée à l'ébullition, il a été introduit 0,45 g d'irones, soit environ 10 fois la quantité contenue dans 200 g de poudre d'iris. L'irone dissoute dans 0,5 cm³ d'acétone était contenue dans une petite ampoule en verre mince placée dans un tube de cuivre ouvert aux deux bouts et lui servant de lest. La vitesse de distillation étant de 20 à 25 cm³ par minute, toute l'irone avait distillé cinq minutes après l'explosion de l'ampoule (contrôle à l'odeur et par extraction du distillat avec lavage du réfrigérant).

Ab. Le ballon renfermait 200 g de poudre d'iris, 1000 cm³ d'eau et était chauffé non sur cône de *Babo*, mais au bain d'huile. Sans irone ajoutée, le distillat renfermait après 10 minutes 0,062 g de produits extractibles par le pentane; avec irone ajoutée il en contenait, toutes autres conditions égales, 0,496 g.

B. Les essais sur résinoïde d'iris ont été effectués à l'aide de l'appareil pour entraînement par la vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite déjà décrit²⁾. L'irone était ajoutée, dans l'appareil chauffé, dans une petite éprouvette, et le temps était compté à partir de la réintroduction de vapeur.

En 10 minutes, il a été distillé à partir de 10 g de résinoïde, 0,110 g de produit constitué par des irones, des acides gras, etc., et à partir de la même quantité de résinoïde additionnée de 0,206 g d'irones, 0,286 g de produit. La presque totalité des irones avait donc distillé durant ce temps alors qu'il faut 3 à 4 heures pour obtenir celles normalement livrées par le résinoïde.

¹⁾ *Helv.* **31**, 908 (1948); **32**, 1151 (1949).

²⁾ *Naves et Mazuyer*, Les parfums naturels, 173, Paris 1939; *Natural perfume materials*, 149, New York 1947.

Acidité des pâtes de poudre d'iris.

a) 10 g de poudre d'iris (tamis 60 à 140) ont été délayés dans l'eau de manière à atteindre 50 cm³. On a procédé de même avec un autre lot de poudre d'iris.

b) On a réalisé des mixtures similaires, mais en leur incorporant 2 cm³ de solution demi-normale d'acide sulfurique (ce qui correspond à 0,98 pour mille d'acide ajouté).

c) On a réalisé un second jeu de mixtures comme en b). Elles ont été portées durant 15 minutes au reflux, ensuite refroidies à 20°. Les p_H ont été déterminés dans tous les cas après 2 heures.

| | Essais a | Essais b | Essais c |
|---|----------|----------|----------|
| p _H poudre d'iris du 1 ^{er} lot . . . | 4,80 | 2,75 | 2,40 |
| p _H poudre d'iris du 2 ^{eme} lot . . | 4,75 | 2,75 | 2,35 |

Les titrages contre la phtaléine du phénol ont indiqué une consommation de 50 à 55% de l'acide ajouté dans les essais b et c.

Dans de nouvelles séries d'essais, l'acidité sulfurique incorporée correspondait à 2, 4 et 8 pour mille en acide sulfurique. Les p_H ont été déterminés après divers temps de contact à 20°.

| Lot de poudre | Acide pour mille | 15 minutes | 2 heures | 5 heures |
|---------------|------------------|------------|----------|----------|
| 1 | 2 | 1,50 | 2,10 | 2,00 |
| 2 | 2 | 1,60 | 2,15 | 2,05 |
| 1 | 4 | 1,10 | 1,75 | 1,70 |
| 2 | 4 | 1,15 | 1,75 | 1,70 |
| 1 | 8 | 0,80 | 1,50 | 1,40 |
| 2 | 8 | 0,80 | 1,50 | 1,45 |

Isomérisations des α-irone et néo-γ-irone au contact d'acide sulfurique à 2 pour mille et à 8 pour mille.

Les échantillons d'irone pure (1 g) ont été mis durant 20 heures au contact de 100 cm³ de solution bouillante d'acide, en atmosphère d'azote; les mesures d'absorption spectrale ont été effectuées sur les produits rectifiés par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée à 85—90° sous 30 à 35 mm, séchés et mis en solution alcoolique.

| | n _D ²⁰ | (n _F - n _C) × 10 ⁴ | ε à 295 mμ | % par ozonolyse |
|---|------------------------------|--|------------|--------------------|
| α-Irone originale | 1,50012 | 133,4 | 162 | — |
| α-Irone, acide à 2 ^o / ₀₀ | 1,50032 | 134,2 | 212 | — |
| α-Irone, acide à 8 ^o / ₀₀ | 1,50124 | 137,6 | 416 | — |
| Néo-γ-irone originale | 1,50172 | 130,3 | 118 | 96,5 |
| Néo-γ-irone, acide 2 ^o / ₀₀ | 1,50242 | 133,8 | 194 | 94,8 |
| Néo-γ-irone, acide 8 ^o / ₀₀ | 1,50336 | 138,8 | 550 | 87,0 |

Isomérisations au cours de la production d'essences d'iris.

Les essais ont porté parallèlement:

1. sur la poudre d'iris vierge;
2. sur la poudre d'iris prémacérée à 15–20° dans 6 fois le volume (par rapport au poids) d'acide sulfurique à 8 pour mille durant 30 heures;
3. sur la poudre d'iris traitée dans les mêmes conditions d'acidité, mais durant 10 heures seulement et à 60°.

Au terme des temps de macération, l'acidité a été neutralisée au moyen de carbonate de magnésium.

La distillation a été menée de la manière habituelle dans un appareil d'essai, en acier inoxydable, muni d'un agitateur à large pale, avec cohobation des eaux, l'essence étant extraite par circulation à travers du toluène. La distillation a été poursuivie durant 30 heures.

Les essais par ozonolyse ont été pratiqués sur les distillats bruts et sur leurs fractions non acides, isolées par la méthode à l'acétate de lithium¹⁾.

| Essais | 1 | 2 | 3 |
|---|-------|-------|-------|
| Rendements en essences % | 0,206 | 0,222 | 0,240 |
| Indices d'acides des essences | 196,2 | 202,0 | 198,4 |
| γ -Irones dans les essences % | 5,10 | 4,30 | 3,95 |
| « Absolue » neutre % | 16,6 | 16,2 | 15,6 |
| Irones % dans les absolues (oximation) | 74,8 | 72,2 | 72,7 |
| γ -Irones, % des irones totales | 38,6 | 34,4 | 32,6 |
| γ -Irones x 10 ⁴ par rapport à l'iris | 98,7 | 112,4 | 88,7 |

RÉSUMÉ.

On a supposé que les huiles essentielles d'iris obtenues au cours de fabrications comportant le contact d'acide sulfurique contiendraient relativement moins de γ -irones (et, par voie de conséquence plus d' α -irones et de β -irone) que celles produites sans l'intervention de ce réactif.

Élargissant le domaine des hypothèses, on admis que les essences d'iris relativement pauvres en γ -irones résulteraient de l'emploi d'acide sulfurique.

Or, il est expérimentalement démontré que, dans les conditions où il est fait usage de cet acide, l'isomérisation des γ -irones et des α -irones en β -irone est faible et que les transformations de γ -irones en α -irones sont beaucoup moins accentuées qu'on avait voulu l'admettre.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

¹⁾ *Glichitch et Naves, Parfums de France* **9**, 372 (1931); *Chimie et Industrie* **27**, 659 (1933).