

### 130. Etudes sur les matières végétales volatiles CLV<sup>1)</sup>. Sur la composition de l'essence absolue de jasmin

par Yves-René Naves

(23 IV 59)

On obtient, au moyen d'éther de pétrole Eb. 60–80°, à partir de la fleur du jasmin (*Jasminum officinale* var. *grandiflorum* L.), l'essence concrète, dont l'ensemble des constituants solubles dans l'alcool à 15–20° sous 0° constitue l'essence absolue utilisée en parfumerie<sup>2)</sup>. La fraction volatile de l'essence concrète renfermerait, d'après HESSE & MÜLLER<sup>3)</sup>, 6% d'alcool benzylique, 15,5% de linalol, 65% d'acétate de benzyle et 7,5% d'acétate de linalyle.

J'ai, avec GRAMPOLOFF<sup>4)</sup>, constaté l'existence, dans des absolues d'origine italienne, de 26 à 37% de produits peu volatils, dont 4,5 à 6,5% de benzoate de benzyle. LEDERER & DEMOLE<sup>5)</sup> ont identifié parmi ces produits, outre le benzoate de benzyle, le phytol; l'isophytol ( $[\alpha]_D = +7,23^\circ$ ); le géranyl-linalol ( $[\alpha]_D = +14,5^\circ$ ) et l'acétate de phytyle, qu'accompagnent d'autres esters.

HESSE & MÜLLER<sup>3)</sup> ont supposé la présence de l'acétate de linalyle dans l'essence concrète en raison du fait que les fractions pouvant le renfermer, soumises à l'oxydation permanganique dans les conditions où l'acétate de benzyle n'est pas attaqué, perdent des esters. Ni GRAMPOLOFF ni moi-même, nous ne sommes parvenus à isoler de l'acétate de linalyle au cours de distillations fractionnées d'absolues<sup>4)</sup>.

Je viens d'examiner quatre absolues préparées par M. E. P. MEUNIER à partir d'essences concrètes industrielles et authentiques.

Concrètes produites en 1958	en Provence	en Italie	au Maroc	aux Iles Comores
Rendement en absolues .	53%	55%	53%	56%
$d_4^{20}$ . . . . .	0,9332	0,9317	0,9406	0,9439
$n_D^{20}$ . . . . .	1,4780	1,4818	1,4861	1,4872
$\alpha_D$ . . . . .	+ 2,8°	+ 3,0°	+ 2,7°	+ 3,0°
I. acides/I. esters . . . .	9,3/107,7	12,3/113,0	9,9/122,8	12,7/124,7

Ces caractères sont très proches de ceux des absolues étudiées par ROVESTI<sup>6)</sup> ou par GRAMPOLOFF et moi-même<sup>4)</sup>.

J'ai examiné ces absolues par chromatographie de partition vapeurs-liquide dans les conditions où le temps de rétention apparent est d'environ 6,4 mn pour l'alcool benzylique, 8 mn pour le linalol, 10 mn pour l'acétate de benzyle, 16 mn pour l'acétate de linalyle.

<sup>1)</sup> CLIV<sup>6</sup> communication: Helv. 42, 1174 (1959).

<sup>2)</sup> Y. R. NAVES & G. MAZUYER, Les parfums naturels, p. 223, Gauthier-Villars, Paris 1939.

<sup>3)</sup> A. HESSE & F. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 777 (1899); A. HESSE, Z. angew. Chem. 25, 363 (1912).

<sup>4)</sup> Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Helv. 25, 1500 (1942).

<sup>5)</sup> E. DEMOLE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 233, 1883 (1956); E. DEMOLE & E. LEDERER, Bull. Soc. chim. France 1958, 1128.

<sup>6)</sup> G. ROVESTI, Riv. ital. Essenze 10, 185 (1928).

Je n'ai trouvé d'acétate de linalyle dans aucune des absolues dans les conditions où l'incorporation de 0,25% de cet ester est encore décelable. Les trois autres constituants sont présents, par rapport à leur somme, dans les pourcentages suivants:

Origine de l'essence concrète	Provence	Italie	Maroc	Iles Comores
Alcool benzylique . . . . .	1,6	2,7	0,8	4,4
Linalol . . . . .	22,6	24,4	15,5	22,3
Acétate de benzyle . . . . .	75,8	72,9	83,7	73,2

On remarquera que le rapport entre l'alcool benzylique et l'acétate de benzyle est moindre qu'il ne ressort des travaux de HESSE & MÜLLER.

L'insuccès éprouvé dans les tentatives d'isoler l'acétate de linalyle par HESSE & MÜLLER et par GRAMPOLOFF et moi-même, est expliqué par l'absence de cet ester. Les chromatogrammes nous enseignent encore que les teneurs en divers constituants volatils bien identifiés de l'absolue: le p-crésol, le créosol, le géranol, le nérol, l' $\alpha$ -terpinéol, l'eugénol, le nérolidol, le farnésol sont très faibles. Par contre la présence de jasmone, dont le temps de rétention apparent est d'environ 17,5 mn, est nettement inscrite; l'éluat a été identifié par spectrométrie infra-rouge.

L'examen des absolues elles-mêmes par spectrométrie infra-rouge confirme la présence du benzoate de benzyle, évaluable par l'absorption à 14,06  $\mu$ .

Une préparation de linalol isolée d'absolue de jasmin par GRAMPOLOFF et moi-même<sup>4)</sup> avait pour  $[\alpha]_D + 14,10^\circ$ . Cette préparation, bien conservée, a été étudiée par chromatographie de partition vapeurs-liquide. Elle renferme, à côté du linalol, 4,8% d' $\alpha$ -terpinéol, 2,1% de géranol et nérol, et 2% d'alcool benzylique. Nous en avons re préparé le xényl-uréthanne de linalyle; F. 90-91°;  $[\alpha]_D^{20} = + 16,2^\circ$  (benzène; c = 5) tandis que le produit au maximum d'activité rotatoire optique atteint 19,6° ( $\pm 0,2^\circ$ )<sup>7)</sup>. Ainsi le linalol présent dans la fleur de jasmin n'a que 80% de l'activité rotatoire optique maximale. On rapprochera cette constatation de celles faites au sujet du linalol de la fleur de l'oranger<sup>8)</sup> et du linalol de la sauge sclarée<sup>9)</sup>. Il serait intéressant de connaître le taux de pureté rotatoire optique du géranyl-linalol dextrogyre contenu dans le jasmin; quant à l'isophytol, comme il renferme 2 atomes de carbone asymétriques de plus que le linalol et le géranyl-linalol, son pouvoir rotatoire relève de considérations d'un autre ordre.

Les chromatographies de vapeurs ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental déjà décrit<sup>10)</sup>, avec l'absorbant C de la PERKIN-ELMER CORPORATION (Silicone DC 550 sur celite), un courant d'hydrogène de 50 à 52 ml/mn et en opérant à 160°.

#### SUMMARY

Contrary to what has been assumed, the Jasmin absolute contains no linalyl acetate, in noticeable proportions at least. The free linalool it contains has about 80% of the optical activity of (+)-linalool.

Laboratoires de recherches de L. GIVAUDAN & CIE, S. A., Vernier-Genève

<sup>7)</sup> Y. R. NAVES, *Helv.* **29**, 562 (1946).

<sup>8)</sup> Y. R. NAVES, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **222**, 1043 (1946).

<sup>9)</sup> Y. R. NAVES, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **242**, 547 (1956); cf. P. TEISSEIRE & P. BERNARD, *Recherches* **5**, 37 (1955).

<sup>10)</sup> Y. R. NAVES, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **246**, 2163 (1958); Y. R. NAVES & A. ODERMATT, *ibid.* **247**, 300 (1958).