

181. Etudes sur les matières végétales volatiles CLVIII¹⁾ Sur la composition de l'essence absolue d'ylang-ylang

par Yves-René Naves

(20 VI 59)

La fleur du *Cananga odorata* HOOK. *fil.* et THOMSON, *forma genuina*, l'ylang-ylang (fleur des fleurs), traitée par l'éther de pétrole Eb. 60–80°, ou exceptionnellement par le benzène, donne l'essence concrète dont la fraction soluble à – 15°/– 20° dans cinq à six parties en volumes d'alcool à 95% pour une partie en poids d'essence concrète, constitue l'essence absolue²⁾. Une pratique détestable est l'addition à l'essence concrète, de l'huile essentielle (dite purges) entraînée lorsqu'on injecte de la vapeur d'eau dans l'extracteur pour récupérer le solvant retenu par les produits résiduaire. Cette addition peut représenter jusqu'à 20% du poids de l'essence concrète.

Il a été établi que l'essence concrète correctement élaborée ne renferme que de faibles proportions de sesquiterpènes tandis que l'huile essentielle obtenue à partir de la fleur en contient, en moyenne, 60 à 65%; ces sesquiterpènes sont engendrés au cours de la distillation de l'essence, à partir de substances insolubles dans l'éther de pétrole mais solubles dans le benzène³⁾. La présence d'une proportion notable de sesquiterpènes dans une essence concrète est due à l'addition d'huile essentielle, par exemple sous la forme de purges.

De l'analyse fonctionnelle d'essences concrètes ou absolues il ressort qu'elles sont riches en esters, en alcools libres et en substances (pour une part phénoliques) solubles dans la lessive aqueuse d'hydroxyde de sodium à 3%. Tandis que de nombreux constituants de l'huile essentielle ont pu être identifiés⁴⁾⁵⁾, nous ne savons rien, jusqu'aux travaux dont il va être rendu compte, de ceux de l'essence concrète.

Diverses préoccupations, dont certaines sont également à l'origine de travaux que nous venons de consacrer à l'étude d'essences de jasmin⁶⁾, nous ont amené à analyser trois essences concrètes d'authenticité certaine, produites en 1958 dans l'Archipel des Comores. Nous en avons préparé et analysé les essences absolues.

¹⁾ CLVII^e communication: Helv. **42**, 1375 (1959).

²⁾ Voyez à ce sujet: a) Y. R. NAVES & G. MAZUYER, Les Parfums Naturels, Gauthier-Villars, Paris 1939, p. 290–293; b) E. S. GUENTHER, The essential oils, Van Nostrand Co., Inc., New York 1952, vol. V, p. 276–316.

³⁾ a) L. S. GLITCHITCH & Y. R. NAVES, Les Parfums de France **10**, 40 (1932); b) L. TRABAUD, Perf. essent. Oil Record **28**, 406 (1937); c) E. GUENTHER, Amer. Perf. essent. Oil Review **37**, N° 11, 44 (1938); d) CH. MULLER, cité dans E. GUENTHER^{2b)}, p. 315; e) E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 4^e édition par W. TREIBS & K. BOURNOT, Akademie-Verlag, Berlin 1956, vol. IV, p. 660.

⁴⁾ Voyez ^{2b)} et ^{3a)}.

⁵⁾ V. HEROUT & D. J. DIMITROV, Chem. Listy **46**, 432 (1952).

⁶⁾ Y. R. NAVES, Helv. **52**, 1237 (1959).

La séparation et l'identification des constituants principaux ont été effectuées par chromatographies de partition vapeurs-liquide (CPVL) et par spectrométrie infra-rouge. Nous avons identifié: l'éther méthylique du p-crésol, le (–)-linalol, le benzoate de méthyle, l'acétate de benzyle et le benzoate de benzyle, tous constituants aussi de l'huile essentielle d'ylang-ylang. Les teneurs (pourcentages) dans les trois essences absolues sont les suivantes:

Absolucs	1	2	3
éther méthylique du p-crésol	6,6	5,8	5,7
(–)-linalol	6,9	8,1	6,5
benzoate de méthyle	7,4	6,9	7,3
acétate de benzyle	26,2	19,6	26,5
benzoate de benzyle	7,1	9,95	6,2
totaux	54,2	50,35	52,2

Ces absolues ne renferment ni alcool benzylique libre, ni acétate de linalyle, dont la présence de 0,2% ou plus n'aurait pu nous échapper. Cette constatation doit être rapprochée de celle que nous avons faite au sujet de l'absence d'acétate de linalyle dans des essences absolues de jasmin riches en linalol. La production des esters dans la plante est certes fondamentalement soustraite aux mécanismes supposés par E. CHARABOT et son école⁷⁾. Le linalol de l'ylang-ylang a pour $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ,1$, valeur très proche de celle relative au (–)-linalol ($-21^\circ,63$)⁸⁾. D'après son spectre infra-rouge, ce linalol est l'isomère β (isopropylidénique).

Partie expérimentale

Les échantillons d'essences concrètes examinées, 1, 2 et 3, proviennent des Iles Comores, et nous les devons respectivement à MM. V. FRINGHIAN, J. GONDRAN et E. P. MEUNIER que nous remercions ici.

Les chromatographies de partition vapeurs-liquide ont été effectuées par M. ALDO ODERMATT, les distillations analytiques par M. JEAN PLUMETTAZ, les spectrométries infrarouges par Mlle YVETTE SCHMIDELY, les microanalyses par Mlle DOROTHÉE HOHL.

Il a été fait usage de chromatographes 28–201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORPORATION associés à des enregistreurs PHILIPS à échelle de 0–3 mV. Les tubes avaient 200 cm de longueur et 0,45 cm de diamètre; le gaz porteur était l'hydrogène. Les distillations ont été faites dans un appareil ABEGG-BÜCHI à bande tournante. Les spectres IR. ont été déterminés avec l'appareil Infracord de la PERKIN-ELMER CORP.

Essences absolues. Les essences absolues ont été préparées de la manière classique^{2a)}.

Essence concrète N°	1	2	3
Rendements % en essences absolues	75,2	61,0	66,9
<i>Caractères des essences absolues</i>			
d_4^{20}	1,0174	1,0116	1,0218
n_D^{20}	1,5130	1,5154	1,5152
$n_F - n_C$	0,0157	0,0160	0,0159
α_D^{20}	$-6^\circ,60$	$-12^\circ,70$	$-6^\circ,20$
IA/IE	2,8/188,4	8,5/170,8	3,5/192,3
OCH ₃ % (ZEISEL)	3,78	3,27	2,40

⁷⁾ Voyez Y. R. NAVES & R. CORTESI, Ann. pharm. franç. 4, 112 (1947).

⁸⁾ Y. R. NAVES, Helv. 29, 555 (1946).

Distillations et identification des constituants. Les produits relativement volatils de l'essence concrète 1 ont été séparés par évaporation à court trajet sous 0,05–0,1 Torr et fractionnés à travers la colonne à bande tournante. Les fractions ont été étudiées par chromatographie de partition vapeurs-liquide.

Les chromatographies relatives aux quatre premiers constituants présents en proportions notables et aux fractions intermédiaires ont été faites à 160° sur une colonne de reoplex 100 de GEIGY LTD. monté sur 3 parties en poids de celite, dans un courant d'hydrogène effluent à la pression atmosphérique au débit de 50 à 52 ml/min. Ces constituants ont été évalués dans l'essence absolue en utilisant l'acétophénone comme étalon interne⁹⁾.

Le premier constituant notable est l'éther méthylique du p-crésol. La fraction distillée la plus pure obtenue à partir de 100 g de concrète avait pour caractères: Eb. 37°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,9692$; $n_D^{20} = 1,5078$; $\alpha_D = +0°,05$.

$C_8H_{10}O$	Calculé	C 78,65	H 8,25	OCH_3 25,40%
(122,16)	Trouvé	„ 78,51	„ 8,37	„ 25,40%

La CPVL montre que la seule impureté est le troisième constituant notable (voir plus loin: benzoate de méthyle) de l'essence concrète qui, dans la distillation, se présente en second, et la fraction renferme 96,4% d'éther méthylique du p-crésol. Le spectre IR. est sensiblement identique à celui d'une préparation synthétique.

Le second constituant issu de la distillation est le benzoate de méthyle. La fraction la plus riche en cet ester avait pour caractères: Eb. 55–56°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,0843$; $n_D^{20} = 1,5148$; $\alpha_D = -0°,25$.

$C_8H_8O_2$	Calculé	C 70,57	H 5,92	OCH_3 22,79%
(136,14)	Trouvé	„ 70,63	„ 6,18	„ 22,86%

La CPVL indique un taux de pureté de 94,2%, les constituants secondaires, précédant le benzoate de méthyle, étant l'éther méthylique du p-crésol (4,6%) et (voir ci-dessous) le linalol. Le spectre IR. est sensiblement identique à celui d'une préparation synthétique.

Le troisième constituant important venant de la distillation est le (–)-linalol. La fraction la plus caractéristique avait pour caractères: Eb. 59–60°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,8652$; $n_D^{20} = 1,4638$; $\alpha_D^{20} = -16°,65$.

La CPVL indique comme impuretés le benzoate de méthyle et l'acétate de benzyle (voir ci-dessous); le pourcentage de linalol est de 95,8. On en déduit pour $[\alpha]_D^{20} = -20°,1$.

Le spectre IR. est sensiblement identique à celui d'une préparation de β -linalol de référence. L'absorption de 889 cm^{-1} de α -linalol¹⁰⁾ fait défaut.

La netteté de la séparation par distillation entre le benzoate de méthyle et le linalol, démontrée par l'isolement de fractions très riches ou en benzoate de méthyle ou en linalol, et par le peu d'importance des fractions intermédiaires, remet en question l'existence de l'azéotrope benzoate de méthyle plus linalol qui renfermerait, d'après M. LECAT¹¹⁾, 55% de linalol.

Le quatrième constituant est l'acétate de benzyle. La fraction la plus riche en cet ester avait pour caractères: Eb. 66–67°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,0554$; $n_D^{20} = 1,5029$; $\alpha_D = -0°,11$.

$C_9H_{10}O_2$ (150,17)	Calculé	C 71,98	H 6,71%	Trouvé	C 71,90	H 6,85%
-------------------------	---------	---------	---------	--------	---------	---------

La CPVL a indiqué un taux de pureté de 99,0%, la seule impureté appréciable étant le linalol. Le spectre IR. est identique à celui d'une préparation synthétique.

Les temps de rétention sont, à 160°, pour l'éther méthylique du p-crésol: 8 mn; pour le linalol: 10,7 min; pour le benzoate de méthyle: 15,2 min et pour l'acétate de benzyle: 21,8 min.

La CPVL montre après ces quatre constituants et dans les trois essences absolues de faibles pics pour des temps de rétention qui correspondent sensiblement à ceux relevés dans l'examen de la fraction d'une huile essentielle renfermant les sesquiterpènes.

Le constituant important succédant à l'acétate de benzyle est le benzoate de benzyle. La fraction le renfermant, obtenue par distillation, avait pour caractères: Eb. 126–128°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,1162$; $n_D^{20} = 1,5620$.

⁹⁾ Y. R. NAVES & A. ODERMATT, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **247**, 300 (1958).

¹⁰⁾ Y. R. NAVES, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. **242**, 549 (1956).

¹¹⁾ M. LECAT, Tables azéotropiques, 2^e édition, Bruxelles 1949, p. 65.

La CPVL a indiqué un taux de pureté de 93,2% par rapport à l'alcool myristique pris comme étalon interne. Le spectre IR. était sensiblement celui d'une préparation synthétique.

Evaluation des constituants dans les absolues. L'évaluation dans les essences absolues a été faite par CPVL à 160°, après incorporation d'acétophénone (temps de rétention: 16,8 mn), pour les quatre premiers, à 220°, après celle d'alcool myristique (temps de rétention: 30 mn), pour le benzoate de benzyle, dont le temps de rétention est de 38 mn.

Les pourcentages sont donnés dans l'exposé précédant la partie expérimentale.

Les pourcentages en éther méthylique du p-crésol et en benzoate de méthyle ont été calculés en OCH₃% équivalent (I), le résultat du calcul est (II)% de OCH₃% évalué sur les essences absolues, et les valeurs II établissent que des éthers ou esters méthyliques inconnus ne sont présents dans les absolues qu'à faibles teneurs.

Essences absolues	1	2	3
(I)	3,363	2,946	2,112
(II)	89,0	90,1	88,0

Les pourcentages en benzoate de méthyle, en acétate de benzyle et en benzoate de benzyle ont été calculés ensemble en I.E. équivalent (I). Le résultat du calcul est (II)% de l'I.E. déterminé sur les essences absolues.

Essences absolues	1	2	3
(I)	147,1	128,05	145,5
(II)	78,07	73,8	75,7

Ceci établit que le quart environ de l'indice d'esters est dû à des constituants de l'essence absolue distillant après le benzoate de benzyle.

Acétate de linalyle et alcool benzylique. L'incorporation de 0,25% de ces substances à chacune des essences absolues est aisément reconnue par la CPVL.

SUMMARY

The ylang-ylang concrete contains as important volatile constituents: p-cresyl methyl ether, methyl benzoate, (–)-linalool, benzyl acetate and benzyl benzoate but no linalyl acetate and benzyl alcohol. It is firmly established that the concrete contains no sesquiterpenes in noticeable proportion.

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