

verwendung kryoskopischer Daten kann für den Fall des Ni-Bis-(N-phenylsalicylaldimins) auf eine Assoziation geschlossen werden, die nicht über ein Dimeres hinausgeht. Die intermolekularen Wechselwirkungen, die sich auch im Festkörperverhalten äussern, erlauben die Vermutung einer Metall-Metall-Bindung.

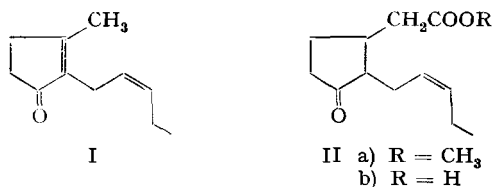
Anorganisch-chemisches Institut der
Universität Zürich

80. Isolement et détermination de la structure du jasmonate de méthyle, constituant odorant caractéristique de l'essence de jasmin¹⁾

par E. Demole, E. Lederer et D. Mercier

(18 I 62)

Introduction. – L'huile essentielle de la fleur de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.) a déjà fait l'objet de recherches chimiques nombreuses. Dès 1899, HESSE & MÜLLER²⁾ identifièrent, dans cette essence, l'acétate de benzyle, l'acétate de linalyle³⁾, le *d*-linalol, l'alcool benzylique, l'indol, l'antranilate de méthyle et une cétone nouvelle, la jasmonone (I)⁴⁾. Ce n'est qu'en 1933 que la structure de cette dernière fut établie, grâce aux travaux de RUZICKA & PFEIFFER⁷⁾ et de TREFF & WERNER⁸⁾. Comme le β,γ -hexénol⁹⁾ et les nonadiène-2,6 al¹⁰⁾ et -ol¹¹⁾ naturels, la jasmonone (I)



- ¹⁾ Ce travail a été effectué en 1957/1958 au cours d'un séjour de l'un de nous (E. D., adresse actuelle: Laboratoires de Recherches de FIRMENICH & CIE., Genève) dans le service du Professeur E. LEDERER (adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (S. et O.), France) à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris.
- ²⁾ A. HESSE & F. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. **32**, 565, 765 (1899); A. HESSE, *ibid.* **32**, 2611 (1899); **33**, 1585 (1900); **34**, 291, 2916 (1901); **37**, 1457 (1904).
- ³⁾ Il s'agit, en ce qui concerne l'acétate de linalyle, d'une erreur. NAVES [Helv. **42**, 1237 (1959)] a démontré l'inexistence de cet ester dans l'essence de jasmin, fait confirmé par nos propres résultats.
- ⁴⁾ Cette cétone n'est pas rigoureusement caractéristique de l'essence de jasmin. Elle existe également dans les essences de fleur d'oranger⁵⁾, de jonquille⁵⁾ et de menthe⁶⁾.
- ⁵⁾ Y. R. NAVES & G. MAZUYER, Natural perfume materials, Reinhold 1947, p. 202 et 226.
- ⁶⁾ H. SCHMIDT, Ber. deutsch. chem. Ges. **80**, 538 (1947); R. H. REITSEMA, J. Amer. Pharm. Assoc., Scient. Edit. **47**, 265 (1958).
- ⁷⁾ L. RUZICKA & M. PFEIFFER, Helv. **16**, 1208 (1933).
- ⁸⁾ W. TREFF & H. WERNER, Ber. deutsch. chem. Ges. **68**, 640 (1935).
- ⁹⁾ L. CROMBIE & S. H. HARPER, J. chem. Soc. **1950**, 873; S. H. HARPER & R. J. D. SMITH, J. chem. Soc. **1955**, 1512.
- ¹⁰⁾ C. JUTZ, Chem. Ber. **92**, 1983 (1959).
- ¹¹⁾ L. RUZICKA, H. SCHINZ & B.-P. SUSZ, Helv. **27**, 1561 (1944).

contient une double liaison *cis* disubstituée¹²⁾ caractéristique que nous retrouvons dans le jasmonate de méthyle (IIa). Il semble a priori possible que les substances de ce groupe soient biochimiquement apparentées.

En 1910 puis 1926, ELZE¹³⁾ ajouta le *p*-crésol, le géraniol et le farnésol à la liste des composants connus de l'essence de jasmin. Plus récemment, PFEIFFER¹⁴⁾ découvrit encore le benzoate de β,γ -hexényle, SABETAY & TRABAUD¹⁵⁾ l'eugénol, NAVES & GRAMPOLOFF¹⁶⁾, le crésol, l'acide benzoïque, le benzaldéhyde, l' α -terpinéol, le nérol, le nérolidol et le benzoate de benzyle. Enfin, nous avons identifié l'isophytol¹⁷⁾ le phytol¹⁸⁾, le géranyl-linalol¹⁸⁾, l'acétate de phytyle¹⁸⁾, le palmitate et le linoléate de méthyle¹⁸⁾ dans une fraction supérieure d'essence de jasmin, au cours de la première partie de nos recherches.

Bien que les vingt-quatre composants reconnus que nous venons de nommer représentent, dans leur ensemble, la presque totalité de l'essence de jasmin, leur mélange ne possède pas l'odeur typique du produit naturel. Comme l'ont fait remarquer Sabetay & Trabaud¹⁵⁾, ceci «ne peut s'expliquer que par la présence, dans le produit naturel, d'autres éléments odorants encore inconnus». Dans ce qui suit, nous établissons que l'un de ces derniers est le jasmonate de méthyle (IIa).

Isolement et propriétés du jasmonate de méthyle (IIa). — La matière première utilisée est une essence absolue éthéro-pétrolique provenant d'Egypte. Soumise à une distillation sous pression réduite, cette essence livre, après les composants odorants volatils, une fraction bouillant de 100 à 160° sous 0,05 Torr. Par chromatographie de celle-ci sur acide silicique en présence de benzène on isole, successivement, des traces d'hydrocarbures insaturés, un mélange d'acétate de phytyle, de benzoate de benzyle, de benzoate de β,γ -hexényle, de palmitate de méthyle, de linoléate de méthyle et d'indol, puis l'isophytol suivi d'un mélange de géranyl-linalol, phytol et eugénol. Ensuite, un solvant légèrement plus polaire élue une fraction agréablement odorante, riche en jasmone (I) et jasmonate de méthyle (IIa). Le contrôle et l'interprétation de l'ensemble de cette analyse chromatographique assez complexe s'effectuent très commodément au moyen de chromatoplaques¹⁹⁾. La distillation fractionnée de la dernière fraction permet d'obtenir facilement la jasmone (I) (Eb. 60°/0,02 Torr) et le *jasmonate de méthyle* (IIa) (Eb. 93°/0,02 Torr) à l'état pur, comme le prouvent les examens par spectrographie infra-rouge et ultra-violet et par chromatographie gaz-liquide.

Le jasmonate de méthyle (IIa), liquide mobile, incolore, d'odeur fine et persistante, répond à la formule $C_{13}H_{20}O_3$. Nous avons trouvé les constantes physiques suivantes: $n_D^{21,8} = 1,4730$; $D_4^{22,6} = 1,021$; $[\alpha]_D = -76,5^\circ$ (CH_3OH , $c = 3,4$).

¹²⁾ L. CROMBIE & S. H. HARPER, J. chem. Soc. 1952, 869.

¹³⁾ F. ELZE, Chem. Ztg. 34, 912 (1910); 50, 782 (1926).

¹⁴⁾ Travaux non publiés, 1934. Nous remercions le Dr M. STOLL, Genève, de la communication de ces travaux.

¹⁵⁾ S. SABETAY & L. TRABAUD, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 208, 1242 (1939).

¹⁶⁾ Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Helv. 25, 1500 (1942).

¹⁷⁾ E. DEMOLE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 1883 (1956).

¹⁸⁾ E. DEMOLE & E. LEDERER, Bull. Soc. chim. France 1958, 1128; E. DEMOLE, Thèse, Paris 1958.

¹⁹⁾ R. H. REITSEMA, Analyt. Chemistry 26, 960 (1954); E. DEMOLE, J. Chromatography 1, 24 (1958); Chromatographic Rev. 1, 1 (1959); E. DEMOLE, J. Chromatography 6, 2 (1961); Chromatographic Rev. 4 (1962), sous presse.

Cette substance ne présente pas d'absorption caractéristique dans l'ultra-violet (220 à 300 m μ) et son spectre infra-rouge (fig. 1) montre une forte bande carbonyle à 1740 cm⁻¹.

Il n'est pas exclu que la «cétolactone C₁₂H₁₆O₃», isolée d'une essence de jasmin d'Italie par NAVES & GRAMPOLOFF¹⁶) en 1942 soit, en réalité, un échantillon légèrement impur de jasmonate de méthyle (IIa).

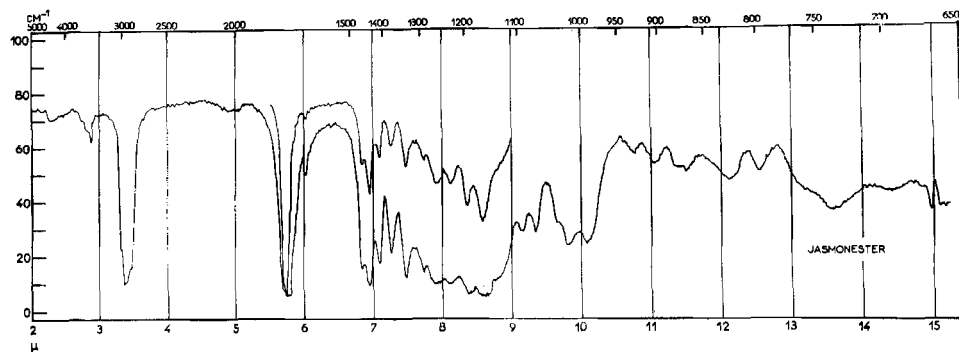


Fig. 1. Spectre IR. du jasmonate de méthyle (IIa)

Structure du jasmonate de méthyle (IIa). – 1^o Fonctions oxygénées. L'emplacement (1740 cm⁻¹) de la bande carbonyle dans le spectre infra-rouge du jasmonate de méthyle (IIa) (fig. 1) et l'obtention d'une dinitro-2,4-phénylhydrazone sont en faveur d'une structure de cyclopentanone. La présence d'une fonction ester résulte du test hydroxamique de FEIGL²⁰), du microdosage de ZEISEL et du fait que la dinitro-2,4-phénylhydrazone du jasmonate de méthyle (IIa) présente, dans l'infra-rouge, une bande C=O à 1740 cm⁻¹. La saponification du jasmonate de méthyle (IIa) donne l'acide jasmonique (IIb), céto-acide C₁₂H₁₈O₃; le spectre infra-rouge de ce dernier présente deux bandes carbonyle: C=O carboxylique à 1710 cm⁻¹ et C=O cétonique (cyclopentanone) à 1740 cm⁻¹ (fig. 2). Dans le spectre infra-rouge du jasmonate de méthyle (IIa), les bandes d'absorption des fonctions cétone et ester sont superposées.

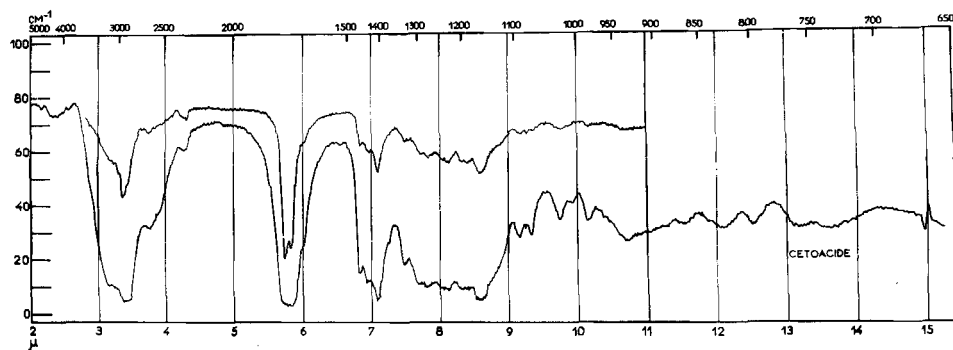


Fig. 2. Spectre IR. de l'acide jasmonique (IIb)

²⁰) F. FEIGL, Spot tests in organic analysis, Elsevier 1956, p. 237.

Voici les constantes physiques de l'acide jasmonique (IIb): $n_D^{19} = 1,4885$; $D_4^{18,2} = 1,064$; $[\alpha]_D = -83,5^\circ$ (CHCl_3 , $c = 0,97$).

Cet acide forme une dinitro-2,4-phénylhydrazone jaune *F.* 157–159°, soluble dans l'hydrogencarbonate de sodium à 5%. Le jasmonate de méthyle (IIa) ne donne lui-même, sous diverses conditions expérimentales, qu'un dérivé à *F.* mal défini (50–70°). Le jasmonate d'argent, méthylé, redonne le jasmonate de méthyle (IIa), celui-ci fournissant à nouveau une dinitro-2,4-phénylhydrazone fondant peu nettement malgré sa pureté apparente (démontrée par chromatographie sur papier). On ne peut donc utiliser le *F.* de ce dérivé comme critère de pureté.

Les résultats ci-dessus démontrent que le jasmonate de méthyle (IIa) est l'ester méthylique d'un céto-acide à squelette de cyclopentanone, la nature des trois atomes d'oxygène étant ainsi établie.

2° Squelette carboné. Cinq des atomes de carbone du jasmonate de méthyle (IIa) se trouvent engagés dans un groupe cyclopentanone, et deux dans la fonction carbo-méthoxy. On peut déduire de la formule brute $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ que les six atomes de carbone restants font partie soit d'une chaîne latérale mono-insaturée, soit d'un second système cyclique saturé. La première de ces possibilités est correcte car le jasmonate de méthyle (IIa) s'hydrogène facilement en *dihydrojasmonate de méthyle* (III) qui présente les constantes physiques suivantes: $n_D^{20} = 1,4583$; $D_4^{21} = 0,9968$; $[\alpha]_D = -33,8^\circ$ (CHCl_3 , $c = 2,9$).

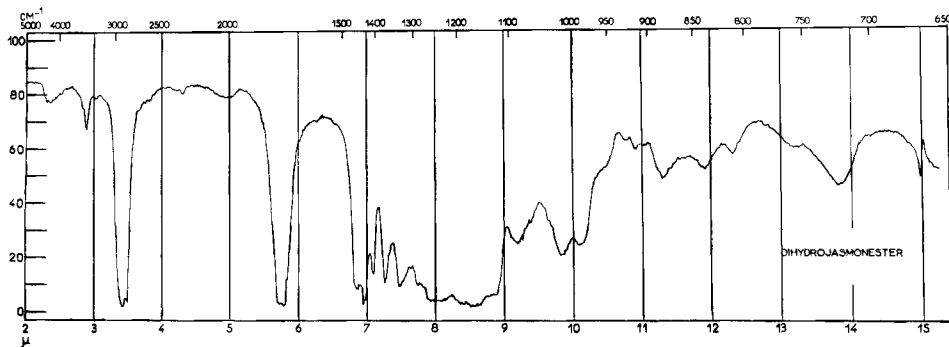
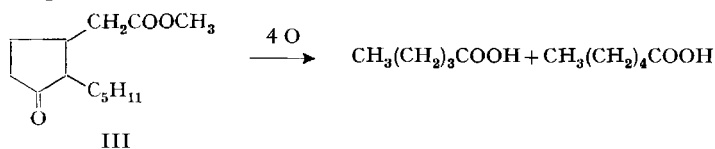


Fig. 3. Spectre IR. du dihydrojasmonate de méthyle (III)

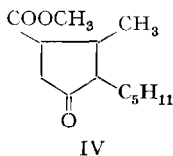
La position de la double liaison du jasmonate de méthyle (IIa) ressort des dégradations oxydatives effectuées par l'action du tétraoxyde d'osmium puis du tétra-acétate de plomb ou par celle de l'ozone. Dans tous les cas on obtient, comme partie carbonylée volatile, l'aldéhyde propionique (identifié sous forme de dinitro-2,4-phénylhydrazone). Ce résultat constitue une première indication de la présence, dans la molécule du jasmonate de méthyle (IIa), d'une chaîne latérale identique à celle de la jasmone (I). On obtient une confirmation à cet égard en soumettant le dihydrojasmonate de méthyle (III) à la technique de dégradation permanganique employée par TREFF & WERNER²¹) pour l'étude de la tétrahydro-jasmone. On recueille en effet, comme acides volatils d'oxydation, un mélange d'acides caproïque et valérianique

²¹) W. TREFF & H. WERNER, Ber. deutsch. chem. Ges. 66, 1521 (1933).

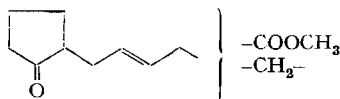
dont la formation peut s'expliquer par la présence d'une chaîne n-pentyle en α du groupe cétonique:



Une série d'oxydations comparatives portant sur le jasmonate de méthyle (IIa), le dihydrojasmonate de méthyle (III) et une substance témoin IV, préparée d'après ELLIOTT²²⁾ 23) conduit aux mêmes conclusions. Ces oxydations, effectuées à petite



échelle en utilisant le procédé de KUHN & ROTH modifié par BICKEL, SCHMID & KARRER²⁴⁾, livrent en effet l'acide caproïque accompagné de ses homologues inférieurs dans le cas du dihydrojasmonate de méthyle (III) et de la substance IV. Le jasmonate de méthyle (IIa) ne donne que les acides acétique et propionique avec une trace d'acide butyrique (l'identification de ces acides est effectuée d'après²⁵⁾ par chromatographie circulaire sur papier en présence d'éthylamine). On voit donc que le jasmonate de méthyle (IIa) doit posséder la structure partielle suivante:



On peut envisager de placer les deux groupes restants de deux manières: ou bien liés en un unique substituant $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, ou bien indépendamment l'un de l'autre, comme par exemple dans la substance IV. Dans cette dernière hypothèse, le jasmonate de méthyle devrait posséder, comme la jasmone (I) ou la substance IV, deux groupes $\text{C}-\text{CH}_3$ dans sa molécule. Or, la comparaison des résultats du dosage selon KUHN & ROTH effectué sur ces substances est nettement en défaveur de cette dernière hypothèse au profit de la première:

	C-CH ₃ trouvé
jasmonc (I)	1,5
céto-ester IV	1,8
jasmonate de méthyle (IIa)	0,9
dihydrojasmonate de méthyle (III)	0,9

La molécule du jasmonate de méthyle (IIa) doit donc contenir un substituant acétique $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$, ce fait étant appuyé d'autre part par des considérations

²²⁾ M. ELLIOTT, J. chem. Soc. 1956, 2231.

²³⁾ Cette synthèse est décrite dans le prochain Mémoire.

²⁴⁾ H. BICKEL, H. SCHMID & P. KARRER, Helv. 38, 649 (1955); R. ENTSCHEL, C. H. EUGSTER & P. KARRER, Helv. 39, 1263 (1956).

²⁵⁾ B. LINQVIST & T. STORGÅRDS, Acta chem. scand. 7, 87 (1953); E. R. HISCOX & N. J. BERTRIDGE, Nature 166, 522 (1950).

d'ordre biochimique²⁶). Cette conclusion est d'ailleurs confirmée par le fait que le borohydrure de sodium réduit le dihydrojasmonate de méthyle (III) en un hydroxy-ester conduisant, après saponification et lactonisation, à une δ -lactone V (bande C=O à 1740 cm^{-1} dans l'infra-rouge, fig. 4).

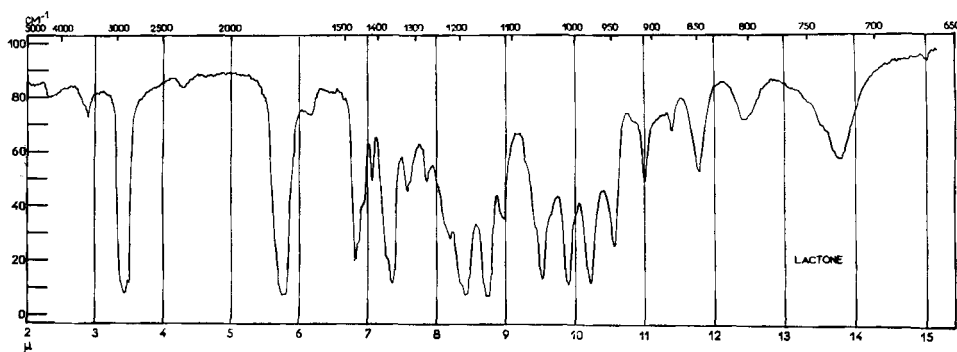
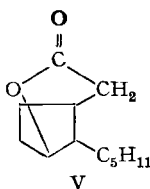
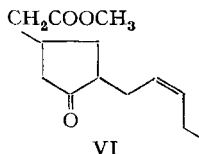
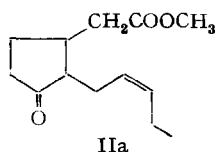


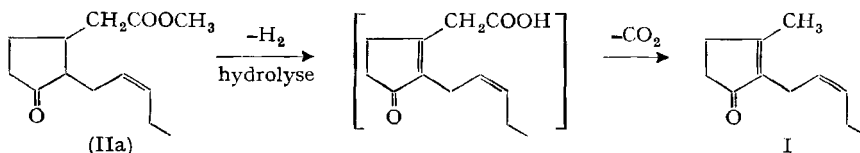
Fig. 4. Spectre IR. de la lactone V

L'obtention d'une δ -lactone ne peut être conciliée avec l'ensemble de nos autres résultats que si l'on admet les structures IIa ou VI pour le jasmonate de méthyle, la première devant être préférée pour son analogie avec celle de la jasmone (I).



L'étude par spectrographie de masse²⁷ du jasmonate de méthyle (IIa), du dihydrojasmonate de méthyle (III) et du céto-ester (IV) confirme ces conclusions. Le spectre de masse du jasmonate de méthyle (IIa) montre, entre autres, l'ion molé-

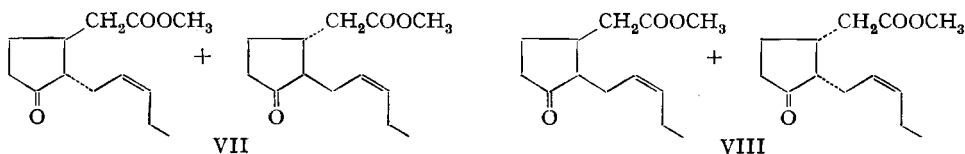
²⁶) Nous remercions vivement le Professeur G. BÜCHI, M. I. T., Cambridge (U.S.A.), de ses suggestions intéressant la biosynthèse du jasmonate de méthyle (IIa). Ce dernier pourrait être le précurseur de la jasmone (I) par l'intermédiaire des réactions suivantes:



²⁷) Nous remercions vivement le Professeur K. BIEMANN, M. I. T., Cambridge (U.S.A.), d'avoir bien voulu déterminer et interpréter les spectres de masse de nos substances.

laire attendu (m/e 224) accompagné des fragments correspondant à la perte, respectivement, de la chaîne pentényle (m/e 156), du substituant acétique (m/e 151), et de ces deux groupes à la fois (m/e 83) («base peak»). La fragmentation ionique des deux céto-esters saturés III et IV s'opère de manière similaire. Ces constatations ne permettent toutefois pas de choisir définitivement entre les formules IIa et VI pour le jasmonate de méthyle. Pour trancher l'alternative, nous avons synthétisé le dihydrojasmonate de méthyle (III) et vérifié ainsi directement l'exactitude de la formule IIa. Ce travail fait l'objet du Mémoire suivant.

3° *Stéréochimie du jasmonate de méthyle (IIa)*. L'examen du spectre infra-rouge (fig. 1) prouve que la configuration de la double liaison est *cis* (bande d'absorption caractéristique à 730 cm^{-1} , absence de la bande correspondant au groupe $-\text{CH}=\text{CH}-$ *trans* vers 970 cm^{-1}). Le jasmonate de méthyle (IIa) contient donc, comme la jasmone (I), le groupe *cis*-pentène-2-yle dans sa molécule. Il possède d'autre part deux atomes de carbone asymétriques et peut théoriquement exister sous les quatre formes optiquement actives correspondant aux racémiques VII et VIII:



Il n'est guère possible, pour l'instant, de préciser quel est le stéréoisomère naturel. La forme *trans* VII paraît la plus probable.

Du point de vue olfactif, le jasmonate de méthyle (IIa) remplit une fonction essentielle dans le parfum de jasmin. Ses qualités odorantes permettent de l'utiliser pour la composition d'essences de jasmin et d'autres extraits floraux artificiels.

Remerciements. Nous remercions la Maison FIRMENICH & CIE., Genève, de l'attribution d'une bourse de recherches à l'un de nous (E. D.) ainsi que des subventions ayant facilité ce travail. Les analyses élémentaires ont été exécutées, et les spectres infra-rouges, déterminés dans le service de physico-chimie de cette même Maison. Nous remercions les Dr. M. STOLL, Directeur des Laboratoires de Recherches, et E. PALLUY de ces mesures.

Partie expérimentale

Les spectres IR. ont été enregistrés sur un spectrographe PERKIN-ELMER n° 21 à double faisceau. Les F. sont corrigés (microscope à platine chauffante).

Traitement de l'essence de jasmin. L'essence concrète éthéro-pétrolique est délipidée par traitement à l'alcool méthylique²⁸⁾ puis distillée sous vide dans un appareil à faible course de vapeur. Il n'est pas nécessaire de neutraliser l'essence (faiblement acide) avant d'effectuer cette distillation. On prélève la fraction Eb. 100 à 160°/0,05 Torr, $n_D^{21} = 1,486$, qui représente près de 15% du poids de la concrète mise en œuvre, et chromatographie 20 g de ce produit sur 400 g d'acide silicique²⁹⁾ (colonne adsorbante de 43 mm de diamètre et 490 mm de longueur, préparée en présence de benzène). On obtient le fractionnement suivant (voir tableau p. 682).

La composition des groupes de fractions s'établit ainsi:

Groupe A: hydrocarbures insaturés.

Groupe B: mélange d'indol et d'esters supérieurs (benzoates de benzyle et de β, γ -hexényle, linoléate de méthyle, palmitate de méthyle et acétate de phytyle).

²⁸⁾ Y. R. NAVES & G. MAZUYER, *Natural perfume materials*, Reinhold 1947, p. 122.

²⁹⁾ MALLINCKRODT, analytical reagent (100 mesh).

Groupe C: isophytol.

Groupe D: mélange de géranyl-linalol, phytol, eugénol avec traces d'acétate de benzyle.

Groupe E: mélange de jasmonate de méthyle et de jasmone.

On réunit les fractions 34 à 39 (groupe E, 950 mg) et lave le mélange, en présence d'éther, avec une solution de NaHCO_3 à 5% puis avec du Na_2CO_3 à la même dilution. La phase organique, séchée et concentrée, livre 880 mg d'une huile neutre qui distille en montrant deux paliers d'ébullition: Eb. 66-70-89-96°/0,03 Torr; 740 mg.

Chromatographie (colonne de silice) de 20 g de fraction Eb. 100-160°/0,05 Torr

Solvant	Fraction	ml	mg élués	Fraction	ml	mg élués	
benzène pur	1	40	43	A	13	120	309
	2	40	273		14	160	770
	3	40	208		15	160	817
	4	40	63		16	160	500
	5	60	46		17	160	333
	6	80	930		18	160	446
	B	7	80	2121	19	160	703
		8	80	1892	20	160	757
		9	60	1001	21	160	610
		10	80	781	22	160	535
		11	80	373	23	160	477
		12	80	202	24	240	624
benzène/ acétate d'éthyle 19:1 (v/v)	26-32	240	430	D	33	120	60
		240	317		34	120	71
		240	210		35	120	191
		240	149		36	120	247
		215	225		37	120	187
		160	1459		38	120	156
		80	139		39	120	98
Bilan, mg						19305	(96%)

L'examen de ce distillat par chromatographie gaz-liquide sur huile de silicone confirme la présence de deux constituants. On sépare ceux-ci au moyen de plusieurs distillations fractionnées successives. Le plus volatil est la *jasmone*: Eb. 58°/0,02 Torr; $n_D^{21} = 1,4970$; $D_4^{22,4} = 0,9430$; R. M. = 50,92 (calculée = 49,87).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ Calc. C 80,44 H 9,83 1 C- CH_3 9,15% Tr. C 80,58 H 9,87 C- CH_3 14,0%

Le spectre infra-rouge est rigoureusement identique à celui de la *cis*-jasmone synthétique.

Le second composant du mélange est la *jasmonate de méthyle*: Eb. 94°/0,05 Torr; $n_D^{21,8} = 1,4730$; $D_4^{22,6} = 1,021$; R. M. = 61,57 (calculée = 61,23).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$ Calc. C 69,61 H 8,99 OCH_3 13,84 C- CH_3 7,11%
Tr. „ 69,71 „ 9,01 „ 13,69 „ 6,97%

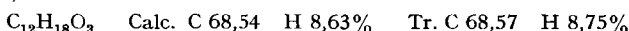
Dinitro-2,4-phénylhydrazone du jasmonate de méthyle. On ajoute 21 mg de jasmonate de méthyle à une solution de 40 mg de dinitro-2,4-phénylhydrazine dans 7,5 ml d'alcool bouillant acidifié avec deux gouttes de HCl concentré, et laisse refroidir. Après 24 h, on additionne cette solution d'eau et l'abandonne 48 h à 0°. Le dérivé cristallise en aiguilles jaunes, F. 50-54-67° (27 mg). Une recrystallisation fractionnée dans le pentane à 0° donne les jets suivants: jet 1, 9 mg, F. 54-72°; jet 2, 5 mg, F. 47-63°; jet 3, 3 mg, huileux.

La préparation de cette dinitro-2,4-phénylhydrazone dans d'autres solvants (alcool méthylique, acide acétique) conduit également à un dérivé fondant mal. L'intervention d'une stéréoisomérisation possible (formes *syn*- et *anti*- de la dinitro-2,4-phénylhydrazone³⁰) pourrait expliquer ce comportement.

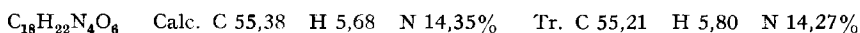
Saponification alcaline du jasmonate de méthyle. On fait bouillir à reflux 436 mg de jasmonate de méthyle durant 90 min dans 10 ml de KOH alcoolique 0,5N. La solution jaunit, puis brunit lentement. Le titrage en retour (phénolphthaléine) nécessite l'adjonction de 30,15 ml d'acide oxalique 0,099N. Un essai à blanc ayant consommé 49,65 ml, le poids moléculaire du jasmonate de méthyle est trouvé égal à 226 (calculé 224).

On dilue la solution titrée à l'eau, l'extrait 2 fois à l'éther, et lave la phase organique avec une solution de potasse caustique à 5% puis à l'eau. Après traitement usuel, on obtient 10 mg de partie neutre de saponification. L'acidification et l'extraction étherée des lavages alcalins livrent 398 mg d'une huile très visqueuse dont on distille 185 mg: fr. 1, Eb. 115–120°/0,01 Torr, 23 mg; fr. 2, Eb. 125°/0,001 Torr, 116 mg; fr. 3, Eb. 125°/0,001 Torr, 21 mg; résidu 25 mg.

La fraction 2 représente l'acide jasmonique pur: $n_D^{19} = 1,4885$; $D_4^{18,2} = 1,064$; R. M. = 56,98 (calculée = 56,49).



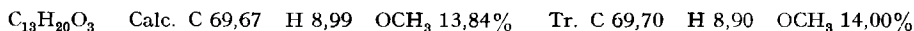
Dinitro-2,4-phénylhydrazone de l'acide jasmonique. On ajoute 48 mg d'acide jasmonique à une solution filtrée de 100 mg de dinitro-2,4-phénylhydrazine dans 20 ml d'acide acétique glacial et 10 ml d'eau. Après 24 h à 0°, on dilue à l'eau puis abandonne la solution encore un jour au froid. Le dérivé cristallise en paillettes jaune citron (63 mg); après recristallisation dans un mélange éther/éther de pétrole, F. 152–154°/157–159° (double fusion). Cette dinitro-2,4-phénylhydrazone est soluble dans l'hydrogénocarbonate de sodium à 5%, d'où elle reprécipite par acidification.



Méthylation de l'acide jasmonique. On neutralise 95,5 mg d'acide jasmonique au moyen d'une solution alcoolique 0,0985N de potasse. La consommation observée de 4,365 ml d'alcali correspond au poids moléculaire de 222 (calculé 210).

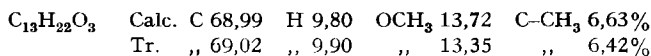
On amène la solution de titrage à sec sous vide, reprend le résidu dans 5 ml d'eau, ajoute un excès de nitrate d'argent et concentre sous vide au volume de 3 ml. Après 24 h à 0°, on isole par filtration 91 mg de jasmonate d'argent, poudre blanche, F. 150° environ. Les eaux-mères, concentrées, livrent encore 13 mg du même produit. On fait bouillir à reflux, pendant 5 h, 95 mg de ce sel suspendus dans 0,5 ml d'iodure de méthyle et 2 ml d'éther absolu. Après filtration et concentration du filtrat à sec on obtient 68 mg d'huile que l'on distille: fr. 1, Eb. 93°/0,15 Torr, 16 mg; fr. 2, Eb. 100°/0,20 Torr, 39 mg; résidu 10 mg.

La fraction 2 est du jasmonate de méthyle pur: $n_D^{19} = 1,4742$; $D_4^{18,5} = 1,026$; R. M. = 61,47 (calculée = 61,23).



Le spectre infra-rouge est identique à celui du jasmonate de méthyle naturel. La dinitro-2,4-phénylhydrazone obtenue (F. 43–65°) est également identique, d'après l'absorption infra-rouge, à celle du jasmonate de méthyle naturel.

Hydrogénation du jasmonate de méthyle. On hydrogène 408 mg de jasmonate de méthyle dans 10 ml d'hexane en présence de 33 mg d'oxyde de platine ADAMS³¹). Après 40 min l'absorption s'arrête à 50,6 ml d'hydrogène (20°, 731 Torr), soit 45,3 ml H₂ à 0° et 760 Torr; calculé pour une double liaison, compte tenu de l'oxyde de platine utilisé, 46,5 ml H₂. On filtre la solution d'hydrogénation, concentre et distille le résidu: Eb. 100°/0,03 Torr, 324 mg. Il s'agit du *dihydrojasmonate de méthyle*: $n_D^{20} = 1,4583$; $D_4^{21} = 0,9968$; R. M. = 61,93 (calculée = 61,70).



³⁰) B. E. GORDON, F. WOPAT, H. D. BURNHAM & L. C. JONES, *Analyt. Chemistry* 23, 1754 (1951); L. I. BRADDOCK *et al.*, *ibid.* 25, 301 (1953); H. VAN DUIN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 73, 78 (1954).

³¹) R. ADAMS, V. VOORHEES & R. L. SHRINER, *Synth. Org.*, Coll. Vol. I (trad. française), p. 420.

Oxydation du jasmonate de méthyle ($\text{OsO}_4/\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$). On ajoute 150 mg de jasmonate de méthyle à une solution de 390 mg de tétr oxyde d'osmium dans 10 ml de pyridine anhydre. Après abandon durant une semaine à la température ambiante, on traite le mélange par un courant prolongé de H_2S , filtre le précipité et concentre le filtrat à sec. Il reste 147 mg d'une substance visqueuse. On additionne ce produit d'un léger excès de tétra-acétate de plomb en solution benzénique, laisse une dizaine d'heures à 0° puis traite par un courant d'azote. Ce gaz entraîne une partie des produits carbonylés volatils que l'on capte dans des barboteurs à dinitro-2,4-phénylhydrazine. On distille la solution benzénique et traite également le distillat par la dinitro-2,4-phénylhydrazine. On obtient en tout 44 mg d'une dinitro-2,4-phénylhydrazone, F. 154–157° après recristallisation dans l'alcool éthylique. L'essai du F. de mélange montre qu'il s'agit du dérivé de l'aldéhyde propionique (F 156–159°), identité confirmée par chromatographie circulaire sur papier en présence du système diméthylformamide/décaline³²).

Oxydation du dihydrojasmonate de méthyle (KMnO_4). On ajoute par portions, durant 2 h, une solution de 380 mg de permanganate de potassium dans 20 ml d'eau à un mélange bien agité de 200 mg de dihydrojasmonate de méthyle et de 10 ml d'eau. On poursuit l'agitation du mélange durant 48 h à la température ambiante, puis filtre le précipité de bioxyde de manganèse et épure le filtrat à l'éther. La phase aqueuse, acidifiée et extraite en continu à l'éther, livre 207 mg d'une fraction acide. On entraîne ce produit à la vapeur d'eau et épure le distillat à l'éther, en continu. Il reste finalement 60 mg d'acides volatils de dégradation que l'on méthyle par l'action de CH_3N_3 puis examine par chromatographie gaz-liquide sur silicone. On observe deux pics, de volumes de rétention rigoureusement identiques à ceux des valérianate et caproate de méthyle.

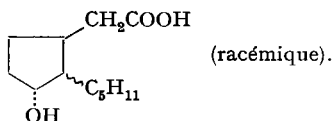
Oxydation du dihydrojasmonate de méthyle (CrO_3). On distille un mélange de 38 mg de dihydrojasmonate de méthyle et de 60 ml d'une solution chromique préparée en dissolvant 22,33 g de CrO_3 pur dans 42 ml d'acide sulfurique concentré et 166 ml d'eau. Durant cette distillation, le niveau du liquide dans le ballon doit être gardé constant par de fréquentes additions d'eau. On recueille, en 20 min environ, 60 ml de distillat que l'on neutralise par l'adjonction de 4 gouttes de solution aqueuse à 33% d'éthylamine puis concentre sous vide (en ne chauffant pas à plus de 45°) jusqu'au volume approximatif de 1 ml. On examine le concentrat par chromatographie circulaire sur papier en présence d'éthylamine avec le système n-butanol-eau. L'aspersion du chromatogramme avec une solution à 0,5% de vert de bromocrésol dans le butanol permet de révéler 5 bandes correspondant aux acides caproïque, valérianique, butyrique, propionique et acétique (identification assurée par comparaison avec les acides authentiques).

Réduction du dihydrojasmonate de méthyle (NaBH_4). On dissout 277 mg de dihydrojasmonate de méthyle dans 7 ml d'alcool méthylique, ajoute par portions 200 mg de borohydrure de sodium et abandonne à la température ambiante durant une douzaine d'heures. On acidifie le mélange avec 10 à 15 ml d'acide acétique à 10%, dilue à l'eau et épure 2 fois à l'éther. La phase étherée, lavée à l'hydrogencarbonate de sodium à 5% et à l'eau, livre par concentration 282 mg d'une substance visqueuse inodore donnant un test hydroxamique positif et un test cétonique négatif. On saponifie cet hydroxy-ester par ébullition à reflux durant 160 min dans la potasse alcoolique 0,5N. L'extraction étherée de la solution, après dilution à l'eau, permet d'isoler 8 mg de partie neutre. Les eaux alcalines sont acidifiées et laissées quelque temps à la température ambiante dans le but de favoriser la lactonisation spontanée de l'hydroxy-acide. Celle-ci ne se produit pas car, après extraction étherée de la solution acide et lavages de la phase organique avec du carbonate de sodium à 5%, on ne récupère que 6 mg de partie neutre. Les lavages alcalins, à nouveau acidifiés et extraits à l'éther, permettent d'isoler 248 mg d'hydroxy-acide (liquide visqueux). On lactonise 213 mg de cette substance par ébullition dans 50 ml de benzène en présence de 20 mg d'acide *p*-toluènesulfonique. Après avoir concentré la solution au volume de 10 ml environ, on dilue à l'éther, lave avec une solution de carbonate de sodium à 5% et obtient finalement 124 mg de lactone odorante. Ce produit, distillé (Eb. $110^\circ/0,03$ Torr), est analysé. $n_D^{23,5} = 1,4750$; $D_4^{24} = 1,009$; R. M. = 54,76 (calculée = 54,87).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ Calc. C 73,43 H 10,27 C- CH_3 7,65% Tr. C 73,28 H 10,36 C- CH_3 7,41%

³²) L. HORNER & W. KIRMSE, Liebig's Ann. Chem. 597, 50 (1955).

Le traitement usuel permet d'isoler 85 mg de partie acide de cette lactonisation. Il s'agit principalement de l'hydroxy-acide *trans*, non lactonisable:



SUMMARY

A new odoriferous component, for which we propose the name «methyl jasmonate», has been isolated from jasmine oil (*Jasminum grandiflorum* L.). This compound is shown to be (–)-methyl *cis*-2-pent-2'-enyl-3-oxo-cyclopentylacetate.

Institut de Biologie Physico-Chimique,
Paris

81. Synthèse du dihydrojasmonate de méthyle (pentyl-2-oxo-3-cyclopentylacétate de méthyle)¹⁾

par E. Demole, E. Lederer et D. Mercier

(18 I 62)

L'étude du jasmonate de méthyle était en cours dans notre laboratoire²⁾ quand le Professeur G. BÜCHI³⁾, se basant sur nos résultats et sur des considérations biochimiques, a suggéré la structure (I) pour cette substance. A l'époque, la formule III paraissait mieux en accord avec un premier dosage de C–CH₃ effectué comparativement sur le jasmonate de méthyle (I) et la jasmone. Cependant, le céto-ester Va, synthétisé pour la circonstance, s'est révélé différent du dihydrojasmonate de méthyle (IVa).

De nouveaux dosages de C–CH₃⁴⁾ portant sur le jasmonate de méthyle (I), le dihydrojasmonate de méthyle (IVa) et la jasmone, ont pu par la suite être interprétés d'une façon plus précise grâce à l'emploi du céto-ester (Va) comme terme de comparaison. Ces dosages se sont révélés en bon accord avec la structure I pour le jasmonate de méthyle, structure rendue probable par dégradation chimique et par spectrographie de masse⁵⁾. Néanmoins, nos conclusions réclamaient une vérification directe par synthèse afin d'exclure notamment la variante structurale II. Nous avons en premier lieu étudié la synthèse du dihydrojasmonate de méthyle (IVa), et la description de ce travail constitue le sujet principal du présent Mémoire. La synthèse du céto-ester isomère Va en constitue le sujet secondaire.

¹⁾ Ce travail a été effectué en 1959 au cours d'un séjour de l'un de nous (E. D., adresse actuelle: Laboratoires de Recherches de FIRMENICH & CIE, Genève) dans le service du Professeur E. LEDERER (adresse actuelle: Institut de Chimie des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (S.-et-O.), France) à l'Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris.

²⁾ E. DEMOLE, E. LEDERER & D. MERCIER, *Helv.* 45, 675 (1962).

³⁾ Nous remercions vivement le Professeur G. BÜCHI, M. I. T., Cambridge (U.S.A.), de ses suggestions.

⁴⁾ Mentionnés dans le Mémoire précédent²⁾.

⁵⁾ Nous remercions vivement le Professeur K. BIEMANN, M. I. T., Cambridge (U.S.A.), de la détermination et de l'interprétation des spectres de masse de nos substances.