

230. Sur les composants carbonylés de l'essence de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.)

par E. Demole

(2 VIII 62)

A notre connaissance, les cinq composés carbonylés suivants ont été identifiés jusqu'à ce jour dans l'essence de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.): la jasmone¹⁾, le jasmonate de méthyle²⁾, le benzaldéhyde³⁾, la vanilline⁴⁾ et la méthylhepténone⁴⁾. Les deux premiers sont indispensables pour le parfum de jasmin et offrent un nouvel exemple du rôle souvent déterminant joué, sur le plan organoleptique, par les composants carbonylés des huiles essentielles.

Ces cinq substances, caractérisées sans ambiguïté, ne sollicitent plus guère l'attention du chimiste, mais on ne peut en dire autant d'une éventuelle sixième: la cétolactone $C_{12}H_{16}O_3$ isolée d'une essence de jasmin d'Italie par NAVES & GRAMPOLOFF³⁾ en 1942. Un certain doute plane en effet sur l'identité de ce corps, qui n'a fait l'objet d'aucune étude structurale approfondie et dont les constantes physiques sont très proches de celles du jasmonate de méthyle $C_{13}H_{20}O_3$ ²⁾. Nous avons déjà émis l'hypothèse de l'identité éventuelle de ces deux substances²⁾, mais NAVES & GRAMPOLOFF⁵⁾, dans une mise au point récente, ont exclu catégoriquement cette possibilité. N'ayant jamais rencontré de cétolactone au cours de nos propres analyses (conduites, il est vrai, d'une manière très différente), nous avons estimé devoir répéter une partie du travail effectué par ces auteurs afin de confronter leurs résultats avec les nôtres.

Notre étude a porté sur deux absolues éthéro-pétroliques de jasmin provenant respectivement d'Égypte et d'Italie, et offrant des caractères analytiques identiques à ceux définis par NAVES & GRAMPOLOFF³⁾ (voir partie exp., tableau 1). Traitée par le réactif «P» de GIRARD⁶⁾ selon la technique décrite par ces mêmes auteurs³⁾, l'essence égyptienne livre 0,85% d'une partie cétonique séparable en deux fractions par distillation. Dans la fraction de tête (1a) (Eb. 60–92°/0,001 Torr; 0,15% de l'absolue), l'examen par chromatographie gaz-liquide révèle la présence, à côté de substances inconnues (4%), de jasmone (25%) et de jasmonate de méthyle (71%), identifiés par leurs temps de rétention puis, après séparation, par leurs spectres de masse et infrarouges. La fraction cétonique principale (1b) (Eb. 92°/0,001 Torr; 0,70% de l'absolue), liquide mobile, jaune pâle, à odeur de thé, correspond à la cétolactone de NAVES & GRAMPOLOFF³⁾ (voir partie exp., tableau 2). Les examens par chromatographies gaz-liquide et sur couches minces, spectrographies de masse et infrarouge, montrent que cette fraction se compose en fait de jasmonate de méthyle

¹⁾ A. HESSE, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2611 (1899).

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

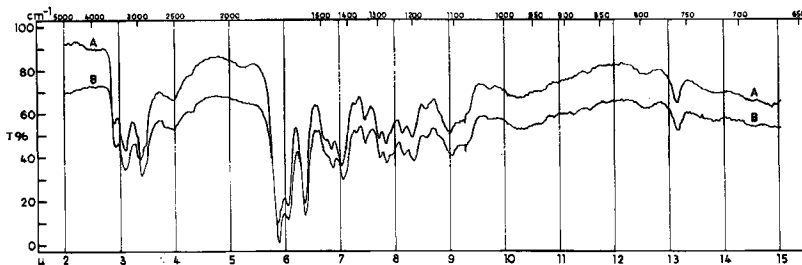
³⁾ Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Helv. 25, 1500 (1942).

⁴⁾ E. DEMOLE, travaux inédits.

⁵⁾ Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Helv. 45, 1161 (1962).

⁶⁾ A. GIRARD & G. SANDULESCO, Helv. 79, 1095 (1936).

(86,5%), de jasmone (4,25%) et d'autres substances (9,25%); la mesure du pouvoir rotatoire confirme ces résultats. Par saponification, on obtient en bon rendement l'acide (-)-jasmonique, aisément caractérisé par sa semicarbazone F. 166–167,5°, elle-même identifiée par l'essai du F. mixte avec le dérivé authentique et par la comparaison des spectres infrarouges (Fig.).



Spectres IR. (KBr) des semicarbazones de l'acide (-)-jasmonique authentique (A) et isolé de la fraction 1b (B), mesurés sur un spectrographe PERKIN-ELMER n° 21 à double faisceau.

Le traitement direct de la fraction cétonique principale par la semicarbazide fournit d'autre part la semicarbazone F. 115–117° du (-)-jasmonate de méthyle; ce dérivé présente une bande C=O à 1740 cm^{-1} dans l'infrarouge. Dans l'ensemble, ces résultats prouvent que la fraction cétonique distillable, isolée de l'absolue de jasmin égyptienne au moyen du réactif «P» de GIRARD⁶⁾, se compose de 83,5% de jasmonate de méthyle, 8,0% de jasmone et de 8,5% d'éléments indéterminés.

Des conclusions analogues peuvent être tirées de l'étude de l'essence italienne déjà examinée par NAVES & GRAMPOLOFF³⁾: la fraction cétonique correspondante (Eb. 90–130°/0,001 Torr; 1,6% de l'absolue), analysée comme ci-dessus, se compose de jasmonate de méthyle (63%), de jasmone (3%)⁷⁾ et d'éléments indéterminés moins volatils (34%)⁸⁾.

Ainsi, il ne nous a pas été possible de confirmer l'existence d'une cétolactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ³⁾ ⁵⁾ dans l'essence de jasmin, même en utilisant les techniques d'investigation les plus sensibles. A cet égard, les indications fournies par la spectrographie de masse sont particulièrement démonstratives, car aucun des spectres de nos diverses fractions cétoniques purifiées ou non ne montre l'ion moléculaire (m/e 208) attendu pour cette substance. On peut en conclure que la cétolactone isolée par NAVES & GRAMPOLOFF³⁾ ⁵⁾ est en réalité, comme nous l'avions déjà supposé²⁾, une préparation légèrement impure de jasmonate de méthyle: cette dernière substance devait de toute manière être présente dans le produit étudié par ces auteurs. L'identité de la semicarbazone F. > 250° et de la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 166°, également

⁷⁾ Moins aisément extractible que le jasmonate de méthyle par le réactif «P» de GIRARD & SANDULESCO⁶⁾, la jasmone a été presque entièrement perdue à la suite du double traitement chimique nécessité par l'isolement de la fraction cétonique du jasmin d'Italie (voir partie exp.).

⁸⁾ Les composants cétoniques indéterminés présents dans les absolues italienne et égyptienne sont identiques et, d'après nos premières vérifications, la triméthyl-6,10,14-pentadécane-2 représenterait le principal d'entre eux; cette cétone résulte probablement de l'oxydation du phytol ou de l'isophytol normalement présents dans l'essence de jasmin⁹⁾. Nous poursuivons notre étude sur ce point.

décrites par NAVES & GRAMPOLOFF³⁾, reste cependant encore obscure, car nous n'avons pu réussir à obtenir ces dérivés à partir de nos fractions cétoniques. Nous admettons, jusqu'à ce que l'on parvienne à répéter leur préparation et à éclaircir leur structure, qu'il s'agit vraisemblablement d'artefacts. Il semble en effet impossible que l'importante fraction cétonique (0,8% de l'absolue) à partir de laquelle NAVES & GRAMPOLOFF³⁾ auraient obtenu ces dérivés en bon rendement ait pu échapper, dans sa totalité, à nos investigations.

Remerciements. L'auteur exprime sa reconnaissance à la Direction de la Maison FIRMENICH & CIE, Genève, ainsi qu'au Dr M. STOLL, Directeur des Laboratoires de Recherches, pour l'autorisation de publier ce travail.

Partie expérimentale

Les microanalyses élémentaires, les chromatogrammes gaz-liquides et les enregistrements des spectres infrarouges ont été effectués dans le service de chimie physique de la Maison FIRMENICH & CIE, Genève, sous la direction du Dr E. PALLUY. Les spectres de masse ont été enregistrés, dans ce même service, sous la direction du Dr B. WILLHALM au moyen d'un spectromètre ATLAS modèle CH4 IV-58 (ATLAS WERKE AG, Bremen). Les F. sont corrigés (microscope à platine chauffante).

Tableau 1. *Caractères analytiques des absolues de jasmin étudiées*

	n_D^{20}	D_4^{20}	$[\alpha]_D^{20}$ (liq.)	IA	IE
Absolute égyptienne	1,4904	0,9407	+ 3,40°	8,7	128,7
Absolute italienne	1,4877	0,9377	+ 3,85°	10,9	132,4
Valeurs normales ³⁾	1,4850	0,935	+ 3,10°	4,2	115
	à 1,4912	à 0,948	à + 3,90°	à 17,2	à 142

1. Etude de l'absolue égyptienne – Introduire 90 g d'essence absolue dans un mélange bouillant de 9 g du réactif «P» de GIRARD & SANDULESCO⁶⁾, 72 g de méthanol et 9 ml d'acide acétique glacial. Poursuivre l'ébullition à reflux 1h 30, adapter un réfrigérant descendant et distiller 54 ml de solvant. Ajouter au concentrat refroidi 50 g de glace, 90 ml d'eau, une solution de 3,4 g de soude caustique pure¹⁰⁾ dans 8 ml d'eau, et extraire le tout à l'éther (3 ×). La phase étherée, lavée à l'acide chlorhydrique à 10% (1 ×), à l'hydrogencarbonate de sodium à 5% (2 ×) et à l'eau (3 ×), puis séchée et concentrée, livre 86,6 g de *partie non cétonique*. Les eaux extraites, additionnées de 45 g d'acide sulfurique à 50% et réépuisées à l'éther après 2h d'abandon à la température ambiante, fournissent 2,3 g de *partie cétonique*. Distiller celle-ci dans un petit ballon WIDMER: fr. 1, Eb. 90–92–98°/0,001 Torr, 0,765 g; fr. 2, Eb. 98–140°/0,001 Torr, 0,033 g; résidu indistillable, 1,5 g. Redistiller avec soin la fraction 1: fr. 1a, Eb. 60–92°/0,001 Torr, 0,132 g; fr. 1b, Eb. 92–98°/0,001 Torr, 0,608 g.

Examiner la fraction 1a par chromatographie gaz-liquide sur huile de silicone en recueillant séparément les deux principaux composants présents. Le premier (25%) présente un temps de rétention, un spectre infrarouge et un spectre de masse (ion moléculaire, m/e 164) rigoureusement identiques à ceux de la *cis*-jasmonone synthétique. Le second composant (71%) se laisse identifier avec la même rigueur au jasmonate de méthyle (spectre de masse: ion moléculaire, m/e 224).

⁹⁾ E. DEMOLE & E. LEDERER, Bull. Soc. chim. France 1958, 1128; E. DEMOLE, C. r. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 243, 1883 (1956); *idem*, Thèse, Paris 1958.

¹⁰⁾ Cette quantité de soude caustique, inférieure à celle que l'on recommande classiquement⁶⁾, correspond cependant à la prescription de NAVES & GRAMPOLOFF³⁾.

de 1,06 g de soude caustique pure¹⁰) dans 2,5 ml d'eau, et extraire le tout à l'éther (3 ×). La phase organique, traitée comme dans le cas de l'absolue égyptienne, livre 24,9 g de *partie non cétonique*. Les eaux extraites, additionnées de 14 g d'acide sulfurique à 50%, abandonnées 2 h à la température ambiante puis réépuisées à l'éther, livrent d'autre part 2,6 g de *partie cétonique*. Celle-ci semble être souillée par des impuretés non cétoniques entraînées à la faveur d'émulsions tenaces, aussi la soumet-on à un second traitement par le réactif «P» de GIRARD & SANDULESCO⁶) en adoptant les mêmes conditions et quantités de réactifs que ci-dessus. Distiller la partie cétonique finalement obtenue (1,7 g): fr. 1, Eb. 90–130°/0,001 Torr, 0,454 g; fr. 2, Eb. 130–168°/0,001 Torr, 0,109 g; résidu indistillable, 1,1 g.

Examiner la fraction 1 ($n_D^{25} = 1,4695$; 1,6% de l'absolue) par chromatographie gaz-liquide sur huile de silicone en séparant et recueillant à l'état pur le composant principal (63%). Celui-ci se révèle rigoureusement identique par ses temps de rétention, spectre infrarouge et spectre de masse (ion moléculaire, m/e 224), au jasmonate de méthyle synthétique. Les fractions 1 et 2 non purifiées, examinées par spectrographie de masse, ne montrent d'autre part aucun ion moléculaire pouvant correspondre à la cétolactone $C_{12}H_{16}O_3$ ³).

SUMMARY

The ketonic fraction isolated from jasmine oil (*Jasminum grandiflorum* L.) by using GIRARD's «P» reagent does not contain any detectable amount of a ketolactone $C_{12}H_{16}O_3$, as claimed by NAVES & GRAMPOLLOFF³)⁵). Evidence is presented showing that the major component obtained in this way is indeed (–)-methyl jasmonate, *i.e.* (–)-methyl *cis*-2-pent-2'-enyl-3-oxo-cyclopentylacetate. At the present time, the ketonic compounds known to exist in jasmine oil are jasmone, methyl jasmonate, benzaldehyde, vanillin and methylheptenone.

FIRMENICH & CIE, Laboratoires de Recherches
(Direction: Dr. M. STOLL), Genève

231. Sur les constituants carbonylés de l'essence de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.)

Réponse¹) à E. DEMOLE

par Yves-René Naves et Anghel Vladimir Grampoloff

(14 VIII 62)

Il est un fait qu'il ne convient pas d'ignorer. La semicarbazone et la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la «céto lactone» $C_{12}H_{16}O_3$ ne renferment pas de groupe méthoxyle. Ce fait, affirmé déjà en 1942²), a été confirmé en 1962³).

Les spectres IR. que nous avons décrits³) montrent à l'évidence, l'authenticité de ces dérivés. L'absorption de l'ordre de 1732 cm^{-1} , plaide pour une structure de δ ou ϵ lactone.

La semicarbazone a été obtenue à la température du laboratoire, en quelques heures, en milieu alcoolique, par l'action de l'acétate de semicarbazide, avec un rendement en poids de 125%. Sa solution alcoolique développe une absorption

¹) Le Comité de rédaction déclare close, dans ce périodique, la discussion en question.

²) Helv. 25, 1512 (1942).

³) Helv. 45, 1162 (1962).