

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).

avec $\lambda_{\max} = 229 \text{ m}\mu$, et celle de la dinitro-phénylhydrazone, avec $\lambda_{\max} = 329 \text{ m}\mu$. On ne saurait voir dans la production de la semicarbazone l'effet d'une transformation du jasmonate de méthyle.

Rappelons et précisons que notre étude de 1942 fut effectuée sur un échantillon de l'absolue préparée de la façon classique⁴⁾, à partir d'un ensemble de lots d'essence concrète représentant la majeure partie de la production italienne de 1940 et de 1941.

E. DEMOLE a extrait d'une absolue italienne, par un mode opératoire sensiblement identique au nôtre, 9,23% de produits cétoniques bruts qu'il a purifiés par un second traitement ramenant ce rendement à 6,04% au prix de la perte, reconnue par cet auteur, d'une partie de la jasmone. Ce second extrait lui a laissé 64,8% d'indistillable.

Nous avons, par contre, isolé de l'absolue italienne 1,9% de produits cétoniques bruts, dont 17% d'indistillable. Ce rendement en produits cétoniques est proche de celui réalisé par DEMOLE (2,56%) à partir de l'absolue égyptienne, mais la fraction cétonique de celle-ci a laissé 65,2% d'indistillables. Ne peut-on redouter que la «cétolactone» n'ait été perdue par DEMOLE dans l'indistillable, peut-être par réarrangement en ester intermoléculaire?

Quoi qu'il en soit, le jasmonate de méthyle ne pouvait être qu'en faible proportion dans la fraction cétonique que nous avons isolée et décrite. Il est bien connu – et les études étendues consacrées à l'absolue d'iris l'ont montré de façon exemplaire – que la composition type d'un extrait végétal odorant ne peut être déduite de l'étude d'un ou de deux lots. Ceci est souvent évident au sujet des constituants pondéralement mineurs. Ce sont les variations dans les pourcentages des constituants mineurs, la présence ou l'absence de ces constituants qui singularisent les «crus» d'un extrait végétal odorant selon l'origine géographique, le producteur, l'année, etc.

Nous regrettons vivement que l'accomplissement de nos programmes de recherches actuels nous prive de pouvoir reprendre immédiatement l'étude d'absolues de jasmin. Du moins ne perdons-nous pas de vue cet objectif.

SUMMARY

The «keto-lactone» $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$ discovered by NAVES & GRAMPOLOFF is not an impure preparation of methyljasmonate as advocated by E. DEMOLE. The derivatives of this «keto-lactone», *i.e.* the semicarbazone and dinitrophenylhydrazone, do not contain a methoxy group.

Laboratoires de Recherches de
GIVAUDAN, SOCIÉTÉ ANONYME, Vernier-Genève

⁴⁾ Y. R. NAVES & C. MAZUYER, *Natural Perfume Materials*, p. 122. Reinhold Publishing Corp., New York 1947.