

## 66. Identification de la damascénone et de la $\beta$ -damascone dans le tabac *Burley*

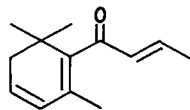
par **Edouard Demole** et **Dominique Berthet**

*Firmenich & Cie*, Laboratoire de Recherche, Genève

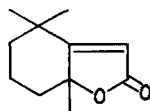
(5 II 71)

*Summary.* The successful identification of damascenone (I)<sup>1)</sup> and  $\beta$ -damascone (III)<sup>2)</sup> in *Burley* tobacco oil was achieved through the use of an efficient vapour phase chromatography/mass spectrometry combination. Thus, the occurrence of  $\beta$ -damascone in nature and the presence of damascenone in an essential oil not related to rose oil were demonstrated.

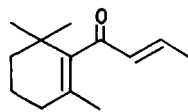
La damascénone (I)<sup>3)</sup> est un constituant pondéralement mineur de l'essence distillée de rose bulgare [1]. Nous avons voulu vérifier si cette intéressante déhydro-*iso*-ionone n'existait que dans la rose, comme son odeur typique pouvait le faire croire, ou si au contraire elle se trouvait plus largement distribuée dans la nature. Cette dernière possibilité paraissait vraisemblable à la lumière des connaissances actuelles qui suggèrent que les ionones et leurs dérivés proviendraient d'une dégradation oxydative des caroténoïdes. On a ainsi démontré par des expériences *in vitro* que la photo-oxygénation du  $\beta$ -carotène fournissait entre autres la  $\beta$ -ionone, elle-même convertie en dihydro-actinidiolide (II) dans des conditions identiques [2]<sup>4)</sup>. Si ce genre de réaction se produisait *in vivo*, comme certains auteurs le postulent [2a] [4], les caroténoïdes seraient précurseurs des ionones, damascénone et dérivés dans le règne végétal; la damascénone (I) pourrait alors exister dans de nombreuses huiles essentielles, ne fût-ce qu'en traces.



I



II



III

Ces considérations partiellement spéculatives nous ont incités à rechercher la damascénone (I) dans une plante fermentée et séchée à l'air, donc vraisemblablement riche en produits de dégradation des caroténoïdes: le tabac *Burley*. Par entraînement classique à la vapeur d'eau, ce tabac livre une essence [5] que nous avons directement distillée. La fraction Eb. 35–84°/0,001 Torr (20% de l'essence) a été ensuite chromatographiée en phase gazeuse<sup>5)</sup> de manière à en isoler la partie susceptible de contenir la

<sup>1)</sup> DORICENONE (trade mark of *Firmenich & Cie*, Geneva).

<sup>2)</sup> DORINONE (trade mark of *Firmenich & Cie*, Geneva).

<sup>3)</sup> DORICÉNONE (marque enregistrée par *Firmenich & Cie*, Genève).

<sup>4)</sup> Le fait que le dihydro-actinidiolide (II) [3] et la  $\beta$ -ionone existent ensemble dans le tabac *Burley* paraît significatif au vu de ces résultats.

<sup>5)</sup> Appareil *Aerograph* No 1820–3 muni d'une colonne de 5 m chargée avec 15% d'huile de silicone<sup>6)</sup>; séparation réalisée avec un programme de température linéaire de 150 à 300° (+6°/min).

<sup>6)</sup> «Embaphase» de *May & Baker Ltd.*, Dagenham, Grande-Bretagne.

damascénone (I) : dans nos conditions<sup>5)</sup>, il s'agissait d'un groupe d'au moins 10 constituants correspondant à une zone de  $T_r$  comprise entre 18,5 et 26,0 min (à titre de comparaison, la *solanone* [6] existant dans le mélange et utilisée comme repère interne présentait un  $T_r$  de 19,3 min). Pour terminer l'analyse, nous avons injecté le mélange enrichi en damascénone (I), dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse. Cette méthode sensible nous a permis d'identifier par leurs  $T_r$  (indiqués entre parenthèses) et leurs spectres de masse respectifs, les constituants suivants, représentant la plus grande partie du mélange: *solanone* [6] (13,5 min); damascénone (I) (13,9 min); diméthyl-6, 10-undécane-2 (15,2 min);  $\beta$ -damascone<sup>7)</sup> (III) (15,6 min); géranylacétone (18,4 min);  $\beta$ -ionone (21,7 min); (triméthyl-2, 6, 6-époxy-1, 2-cyclohexyl)-4-butène-3-one-2 (23,6 min); dihydro-actinidiolide (II) (35,3 min).

Nous démontrons ainsi l'existence de la damascénone (I) dans l'essence de tabac *Burley*, qui en contient au moins 0,07 ‰, et prouvons que cette substance n'est pas caractéristique de la rose [1]. En outre, ce résultat rend quasi-certaine la présence de la damascénone (I) dans les autres variétés de tabac: nous apprenons à ce propos qu'un groupe de chercheurs suédois<sup>8)</sup> vient de l'identifier dans un tabac grec, en même temps que la  $\beta$ -damascone (III). Notre travail et le leur coïncident donc sur ce point et apportent la première preuve de l'existence de la  $\beta$ -damascone à l'état naturel. Nous croyons d'ailleurs que cette substance et la damascénone pourraient être relativement répandues dans la nature, tout particulièrement dans les huiles essentielles provenant de végétaux fermentés et séchés à l'air, riches en produits d'oxydation des caroténoïdes.

Nous remercions MM. *M. Winter* et *B. Willhalm*, *Firmenich & Cie*, Genève, du concours apprécié qu'ils nous ont apporté durant ce travail. Nous sommes particulièrement reconnaissants à *M. J.-J. Hofmann*, des mêmes laboratoires, de sa coopération déterminante dans la réalisation des analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *E. Demole*, *P. Enggist*, *U. Säuberli*, *M. Stoll* & *E. sz. Kováts*, *Helv.* 53, 541 (1970).
- [2] a) *Sachihiko Isoe*, *Suong Be Hyeon* & *Takeo Sakan*, *Tetrahedron Letters* 1969, 279 – b) *M. Mousseron-Canet*, *J.-C. Mani* & *J.-P. Dalle*, *Bull. Soc. chim. France* 1967, 608.
- [3] *W. C. Bailey, Jr.*, *Ajay K. Bose*, *R. M. Ikeda*, *R. H. Newman*, *H. V. Secor* & *C. Varsel*, *J. org. Chemistry* 33, 2819 (1968).
- [4] *T. E. De Ville*, *J. Hora*, *M. B. Hursthouse*, *T. P. Toube* & *B. C. L. Weedon*, *Chem. Commun.* 1970, 1231; *R. S. Burden* & *H. F. Taylor*, *Tetrahedron Letters* 1970, 4071.
- [5] *E. Gildemeister* & *Fr. Hoffmann*, «Die ätherischen Öle», Vol. VII, p. 521, Akademie-Verlag, Berlin 1961.
- [6] *R. R. Johnson* & *J. A. Nicholson*, *J. org. Chemistry* 30, 2918 (1965).

<sup>7)</sup> DORINONE (marque enregistree par *Firmenich & Cie*, Genève).

<sup>8)</sup> *B. Kimland*, *R. A. Appleton*, *A. J. Aasen*, *J. Roeraade* et *C. R. Enzell*. Nous remercions très vivement MM. *C. R. Enzell* et *A. J. Aasen*, *Svenska Tobaks AB*, Stockholm, de nous avoir communiqué ces intéressants résultats avant publication.