

146. Structure d'une lactone odorante présente dans l'essence de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.)

par M. Winter, G. Malet, M. Pfeiffer † et E. Demole

(11 IV 62)

Depuis les investigations fondamentales de HESSE & MÜLLER¹⁾, HESSE²⁾ et VERLEY³⁾, l'essence de jasmin a fait l'objet de plusieurs analyses approfondies dues, notamment, à ELZE⁴⁾, SABETAY & TRABAUD⁵⁾ et NAVES & GRAMPOLOFF⁶⁾. Mais malgré l'ensemble de ces travaux il subsiste toujours une fraction inconnue, quantitativement peu importante, mais sans laquelle on ne peut reproduire d'une manière satisfaisante l'odeur typique du jasmin. Dans ce qui suit, nous identifions l'un de ces composants encore ignorés à une lactone, le (pentène-2-yl)-5-pentanolide-(5,1) (I), et confirmons ainsi l'observation de NAVES & GRAMPOLOFF⁶⁾ sur la présence d'une fraction à odeur de *n*-amylbutyrolactone et de ω -undécalactone dans l'essence de jasmin d'Italie.

Notre étude a débuté par l'examen de la partie difficilement entraînable à la vapeur d'eau de la «concrète» d'enfleurage de jasmin. Cette fraction lipidique, étudiée dans le cas de la «concrète» d'extraction par RADCLIFFE & ALLAN⁷⁾, retient dans une certaine mesure l'odeur du jasmin. En 1933 déjà, l'un de nous (G.M.) a pu en isoler 0,058⁰/₁₀₀ d'une substance lactonique grâce à un entraînement exhaustif à la vapeur d'eau. Par la suite, la codistillation en présence d'un mélange de glycérol et d'éthylèneglycol (3:2) a permis de porter ce rendement à 0,6⁰/₁₀₀. La lactone ainsi isolée, purifiée par l'intermédiaire du sel de *p*-bromobenzyl-isothio-uronium⁸⁾ de l'hydroxy-acide correspondant (F. 120–120,5°), possède la formule C₁₀H₁₆O₂ et répond aux caractéristiques suivantes: Eb. 95–97°/0,3 Torr; $D_4^{15,4} = 0,9988$; $n_D^{14,0} = 1,4773$; $[\alpha]_D^{16} = -30,4^\circ$ (sans solvant). Le pouvoir rotatoire variant d'une préparation à l'autre, le chiffre indiqué ici ne correspond probablement pas à une pureté optique totale. L'hydrogénation de cette substance en présence de platine conduit à la *n*- δ -décalactone (II) avec l'absorption d'une molécule d'hydrogène. Nous avons caractérisé cette lactone par transformation en acide δ -cétocaprique (III, F. 55,5–56,5°), lui-même identifié par comparaison avec le produit authentique préparé selon FRANKE & KROUPA⁹⁾. Comme d'autre part l'ozonolyse de la lactone du jasmin fournit de l'aldéhyde propionique (identifié sous forme de *p*-nitrophényl-

1) A. HESSE & F. MÜLLER, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 565, 765 (1899).

2) A. HESSE, Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2611 (1899); 33, 1585 (1900); 34, 291, 2916 (1901); 37, 1457 (1904).

3) A. VERLEY, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 128, 314 (1899); Bull. Soc. chim. France [3] 21, 226 (1899).

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

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

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

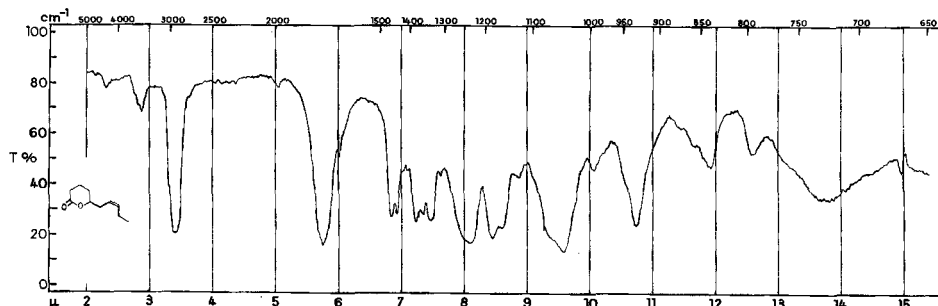
7) L. G. RADCLIFFE & J. ALLAN, J. Soc. chem. Ind. 28, 227 (1909); cf. Chem. Zbl. 1909, I, 1250.

8) B. T. DEWEY & H. G. SHASKY, J. Amer. chem. Soc. 63, 3526 (1941).

9) A. FRANKE & A. KROUPA, Mh. Chem. 69, 196 (1936).

hydrazone, F. 123-124°), sa structure ne peut être que celle du (pentène-2-yl)-5-pentanolide-(5,1) (I), isomère de la «massoïlactone» IV¹⁰).

Nous n'avons pu préciser d'emblée la stéréo-isomérisation de la double liaison, l'emploi de la spectrographie infrarouge n'étant pas encore généralisé à l'époque des travaux ci-dessus. Par analogie avec d'autres substances odorantes naturelles, la configuration *cis* était à prévoir. Nous avons obtenu une certitude à ce sujet au cours de l'analyse générale d'une essence de jasmin¹¹), entreprise récemment par l'un de nous¹²): le spectre infrarouge de la lactone isolée à cette occasion avec un rendement de 2 à 5⁰/₁₀₀ confirme pleinement la configuration *cis* (absorption caractéristique à 730 cm⁻¹, absence de la bande -CH=CH- *trans* à 970 cm⁻¹) (Fig.).



Spectre IR. de la lactone du jasmin I, mesuré sur un spectrographe PERKIN-ELMER n° 21 à double faisceau

Contrairement à ce résultat, nos anciennes préparations de la lactone I obtenues à partir des lipides résiduels d'enfleurage contiennent une proportion décelable d'isomère *trans*. Celui-ci provient vraisemblablement d'une isomérisation partielle apparue au cours du traitement thermique de ces lipides, voire durant leur stockage prolongé à l'air. Mais il n'est pas exclu non plus que la lactone du jasmin contienne à l'état normal, comme le β,γ -hexénol-1 (VII) naturel¹³), une faible proportion d'isomère *trans* et que celui-ci se soit accumulé dans certaines de nos fractions de distillation.

Par rapport à la *n*- δ -déalactone (II), la lactone I possède une odeur particulièrement douce et fine, très florale. Comme toutes les δ -lactones de structure simple, elle manifeste une nette tendance à la polymérisation spontanée¹⁴), et les lipides du jasmin la contiennent précisément à l'état d'estolides non volatils. On sait que ceux-ci, fortement chauffés, régénèrent plus ou moins facilement la lactone monomère, et ce phénomène se trouve à l'origine du présent travail.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que la lactone du jasmin I contient le groupe pentène-2-yle *cis* dans sa molécule, car ce caractère structural se retrouve

¹⁰) TH. M. MEYER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59, 191 (1940).

¹¹) «Concrète d'extraction» provenant d'Égypte.

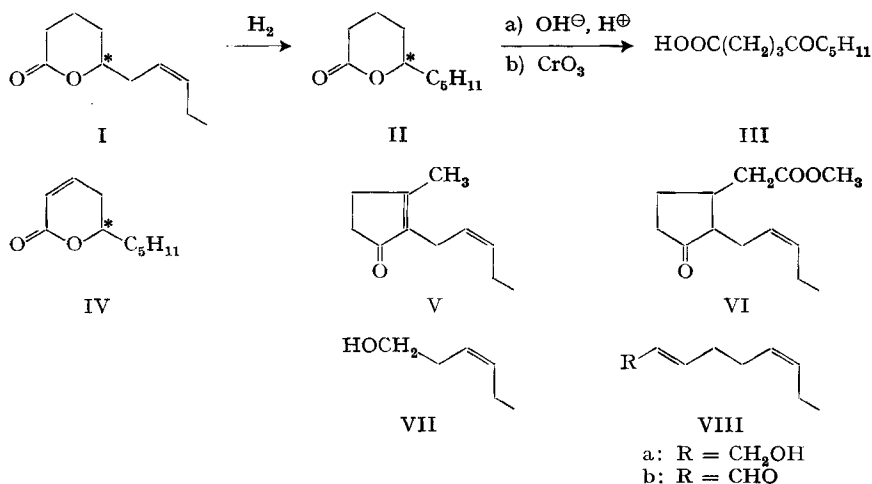
¹²) a) E. DEMOLE, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 243, 1883 (1956); b) E. DEMOLE, Thèse, Paris 1958; c) E. DEMOLE & E. LEDERER, Bull. Soc. chim. France 1958, 1128. Voir aussi ^{16a}).

¹³) A. HATANAKA & M. OHNO, Z. Naturforsch. 15b, 415 (1960); cf. Chem. Abstr. 55, 6618-i (1961).

¹⁴) FR. FICHTER & A. BEISSWENGER, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 1200 (1903); K. MAURER, Angew. Chem. 54, 389 (1941); P. S. STARCHER & B. PHILLIPS, J. Amer. chem. Soc. 80, 4079 (1958).

également chez trois autres composants odorants de l'essence de jasmin: la jasmone (V)¹⁵, le jasmonate de méthyle (VI)¹⁶ et le β,γ -hexénol-1 (VII)¹⁷. On peut ainsi avoir l'impression qu'un lien biochimique très étroit existe entre ces quatre corps, auxquels nous ajouterons les nonadiène-2,6-ol-1 (VIIIa)¹⁸ et -al (VIIIb)¹⁹ de la violette. Il serait fort intéressant de découvrir, à l'avenir, d'autres membres appartenant à ce petit groupe de substances naturelles non terpéniques.

Remerciements. Nous remercions MM. ROGER FIRMENICH et MAX STOLL de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.



Partie expérimentale

Les micro-analyses ont été effectuées dans le département microanalytique de l'EPF à Zurich (Direction: M. W. MANSER) et dans le service de chimie physique des Etablissements FIRMENICH & CIE à Genève (Direction: Dr E. PALLUY).

A. *Isolement du (-)-cis-(pentène-2-yl)-5-pentanolide-(5,1) (I).* - 1° A partir de lipides résiduels d'enflourage de jasmin. Codistiller 3,2 kg de résidu de «pommade de jasmin» avec le même poids d'un mélange de glycérol et d'éthylèneglycol (3:2) dans un appareil à faible course de vapeur. Opérer sous vide poussé jusqu'à ce que le bain d'huile atteigne 220°. Le mélange tend à mousser et il peut être nécessaire de redistiller le produit obtenu. Diluer ce dernier dans 3 volumes d'eau, extraire 3 fois à l'éther de pétrole (Eb. 30-50°), laver la phase organique 2 fois à l'eau. On obtient 456,5 g d'extrait huileux odorant que l'on distille: Fr. 1, Eb. 60-145°/0,1 Torr, 226 g; Fr. 2, Eb. 145-150°/0,1 Torr, 103 g. Réunir ces deux fractions (329 g), les laver avec de l'acide chlorhydrique à 10% puis les saponifier dans la potasse caustique méthanolique. Les traitements usuels permettent d'isoler 250 g de partie neutre et 75 g de partie acide (acides, phénols et lactones). Reprendre cette dernière dans 300 ml de potasse caustique à 10% puis saturer la solution par un courant de gaz carbonique. Extraire à l'éther les phénols ainsi libérés, acidifier les eaux à l'acide sulfurique dilué puis, après une nuit, les réépurer à l'éther (3 fois). Laver la phase organique avec une solution d'hydrogencarbonate de sodium puis avec du carbonate de sodium à 5%, à 0°.

¹⁵) L. CROMBIE & S. H. HARPER, J. chem. Soc. 1952, 869.

¹⁶) a) E. DEMOLE, E. LEDERER & D. MERCIER, Helv. 45, 675, 685 (1962); b) E. DEMOLE & M. STOLL, *ibid.*, p. 692.

¹⁷) L. CROMBIE & S. H. HARPER, J. chem. Soc. 1950, 873; S. H. HARPER & R. J. D. SMITH, J. chem. Soc. 1955, 1512.

¹⁸) L. RUZICKA, H. SCHINZ & B.-P. SUSZ, Helv. 27, 1561 (1944).

¹⁹) C. JUTZ, Chem. Ber. 92, 1983 (1959).

L'extrait étheré représente la partie lactonique I (voir ci-dessous). Les liqueurs de lavage au carbonate de sodium, acidifiées, présentent encore une odeur de lactone. Après un rapide chauffage on les épuise à l'éther et soumet l'extrait obtenu au même traitement que ci-dessus (lavages avec du carbonate de sodium à froid).

Répéter plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que la fraction acide finalement obtenue soit dépourvue d'odeur lactonique. Dans l'ensemble, ce traitement fournit les produits suivants: parties phénoliques, 15,42 g; parties acides solubles dans l'hydrogencarbonate de sodium, 29,8 g; partie lactonique I, 7,94 g; partie lactonique II, 4,27 g; partie lactonique III, 4,47 g; partie lactonique IV, 0,93 g; parties acides solubles dans le carbonate de sodium, 10,95 g. Réunir les fractions lactoniques I à IV et les soumettre à six nouveaux traitements par le carbonate de sodium à froid. Il reste finalement, dans la phase étherée, 1,91 g de lactone brute représentant un rendement de 0,6%₁₀₀ par rapport aux lipides initiaux.

Purification de la lactone. Fractionner avec soin 9,2 g de lactone brute (résultant de plusieurs traitements similaires au précédent) dans un ballon WIDMER. On obtient 6,415 g d'une fraction de cœur Eb. 80-81°/0,02 Torr. Dissoudre 3,5 g de ce produit dans un excès (115%) de potasse aqueuse normale (en chauffant légèrement) puis extraire la solution à l'éther en continu. Au bout de 72 h, on obtient 180 mg d'un extrait huileux à odeur phénolique. Une extraction supplémentaire de 60 h ne livre plus que des traces du même produit. Neutraliser (en présence de phénolphtaléine) l'excès de potasse caustique présent dans les eaux extraites et traiter celles-ci par le bromure de *p*-bromobenzyl-isothio-uronium⁸⁾. Après réaction et concentration progressive sous vide, on obtient 3 jets cristallins représentant 8,06 g (94,3%) de sel de *p*-bromobenzyl-isothio-uronium. Dissoudre le produit le plus pur (6,50 g, F. 115-116°) dans un peu de méthanol absolu, ajouter 500 ml d'acétone anhydre, concentrer sous pression réduite jusqu'au début de la cristallisation. Après une seconde purification analogue dans l'acétone seule, on obtient 5,01 g de dérivé pur (F. 120-120,5°), hygroscopique et thermolabile. En mélange avec le dérivé correspondant de l'acide δ -hydroxycaproïque (F. 125-126°), F. 118,5-120°.

Chauffer au bain-marie, durant 3 h 1/2, 6,47 g de sel de *p*-bromobenzyl-isothio-uronium pur dans 50 ml d'éthanol et 10 ml d'acide chlorhydrique à 10%. Après le traitement usuel, on obtient 3,11 g d'une huile sur laquelle on répète l'opération avec 20 ml d'acide chlorhydrique à 10% dans l'éthanol. L'extraction étherée de la solution livre finalement 2,6 g de lactone purifiée. Dissoudre celle-ci dans la potasse caustique diluée et épuiser à l'éther: ce traitement permet d'écartier 80 mg d'une impureté neutre. On isole alors, à partir des eaux alcalines, 2,5 g de lactone que l'on distille dans un ballon WIDMER: Eb. 95-96,5°/0,3 Torr, 2,317 g. La fraction de cœur est analysée: $D_4^{15,4} = 0,9988$; $n_D^{14,9} = 1,4773$; $[\alpha]_D^{16} = -30,4^\circ$ (sans solvant). R.M. pour $C_{10}H_{16}O_2$, 1 A: Calc. 47,36 Tr. 47,60. La lactone donne une coloration jaune avec le tétranitrométhane.

$C_{10}H_{16}O_2$ Calc. C 71,39 H 9,59% Tr. C 71,06 H 9,48%

Tableau I. *Partie finale*²⁰⁾ de la chromatographie (colonne de silice)²¹⁾ de 20 g de fraction Eb. 100-160°/0,05 Torr

Fraction	ml	mg élués
40	120	48
41	240	59
42	120	127
43	120	152
44	120	86
45	120	82
46	120	76
47	120	32
bilan (fractions 1 à 47) 19967 mg (99%) ²⁰⁾		

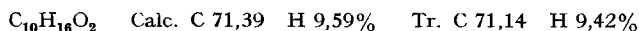
²⁰⁾ Pour une description de la première partie de cette chromatographie, voir ^{18a)} (premier mémoire).

²¹⁾ MALLINCKRODT, analytical reagent (100 mesh).

2° *A partir d'une «concrète d'extraction» de jasmin.* Nous avons utilisé une concrète de jasmin provenant d'Égypte. Après délipidation alcoolique, cette essence est distillée, et 20 g de fraction Eb. 100–160°/0,05 Torr sont chromatographiés sur acide silicique comme décrit dans un mémoire précédent^{16a}). Après avoir élué la jasmone et le jasmonate de méthyle («groupe E»), continuer la chromatographie avec un solvant de polarité accrue (benzène/acétate d'éthyle 9:1, v/v). On obtient alors les fractions suivantes («groupe F») (voir tableau I). Reprendre 3,06 g de mélange F (résultat de plusieurs chromatographies identiques) dans 60 ml d'éther de pétrole bouillant (Eb. 60°). Refroidir à 0°, séparer la partie insoluble et concentrer la solution à sec. On obtient 1,8 g de produit soluble partiellement cristallisé. Soumettre ce dernier à un second traitement identique dans 10 ml d'éther de pétrole: il reste finalement 1,4 g de substance soluble à 0°. Le traitement complémentaire, dans l'éther de pétrole, de la première fraction insoluble obtenue ci-dessus permet de porter ce rendement à 2,0 g. Dans l'ensemble, on obtient les produits suivants:

- a) huile soluble dans l'éther de pétrole à 0° 2071 mg
- b) cristaux peu solubles dans l'éther de pétrole à 0° 377 mg
- c) huile épaisse insoluble dans l'éther de pétrole à 0° 572 mg

Distiller le premier de ces produits: Fr. 1, Eb. 84°/0,005 Torr, 185 mg; Fr. 2, Eb. 81–82°/0,001 Torr, 963 mg; Fr. 3, Eb. 100–103°/0,02 Torr, 633 mg; résidu, 290 mg. Réunir les trois fractions de distillation et chromatographier 1657 mg de ce mélange sur une colonne de 30 g d'acide silicique²¹) (voir tableau II). Réunir les fractions 5 à 9 de cette chromatographie, reprendre à l'éther 762 mg de ce mélange, laver la solution avec de l'hydrogénocarbonate puis du carbonate de sodium à 5%. Le traitement usuel permet de recueillir 720 mg de partie neutre à odeur de lactone. Chauffer ce produit 2 h à reflux dans 20 ml de potasse caustique alcoolique 0,5N, diluer le tout à l'eau puis extraire 2 fois à l'éther. On obtient 34 mg de partie neutre. Acidifier les eaux extraites, les réépuiser à l'éther et laver la phase organique, successivement, avec de l'hydrogénocarbonate et du carbonate de sodium à 5%, puis à la potasse caustique à 5% et à l'eau. On obtient après traitement usuel 521 mg de partie acide soluble dans l'hydrogénocarbonate. Reprendre ce produit dans l'éther de pétrole, séparer la fraction soluble (219 mg), la dissoudre dans du benzène et concentrer la solution au bain-marie de façon à achever la lactonisation. Reprendre le résidu dans l'éther et laver avec de l'hydrogénocarbonate de sodium à 5% et à l'eau. La phase organique, concentrée, livre 184 mg de lactone homogène à l'examen par chromatographie gaz-liquide sur silicone. Distillation: Eb. 130°/10 Torr, 150 mg. Une fraction de cœur présente les propriétés suivantes: $D_4^{20,5} = 0,9984$; $n_D^{20} = 1,4768$; $[\alpha]_D^{20} = -7,4^\circ$ (CH₃OH, $c = 3$); R.M. pour C₁₀H₁₆O₂, 1 A: Calc. 47,36 Tr. 47,59.



Micro-hydrogénation²²): absorption de 0,99 mol. H₂.

Tableau II. *Chromatographie (colonne de silice) de 1657 mg de fraction lactonique distillée*

Solvant	Fraction	ml	mg élués
éther de pétrole (Eb. 60°)/ acétate d'éthyle 9:1, v/v.	1	75	99
	2	16	69
	3	20	96
	4	20	123
	5	20	225
	6	20	231
	7	20	193
	8	20	150
	9	30	139
	10	30	81
acétate d'éthyle pur	11	200	198
bilan			1604 mg (97%)

²²) N. CLAUSEN-KAAS & F. LIMBORG, Acta chem. scand. 7, 884 (1948).

B. *Dihydrolactone* [(–)-*n*- δ -*décalactone*]. Réduire 20 mg d'oxyde de platine dans 10 ml d'éthanol puis ajouter la solution de 950 mg de lactone naturelle dans 30 ml du même solvant et reprendre l'hydrogénation. Au bout de 15 min à la température ambiante, l'absorption d'hydrogène s'arrête à 130 ml (102%). Distiller le produit hydrogéné: Eb. 142–144°/9 Torr, 0,853 g. Propriétés: $D_4^{25} = 0,9690$; $n_D^{25} = 1,4544$; $[\alpha]_D^{20} = -49,7^\circ$ (sans solvant). R.M. pour $C_{10}H_{18}O_2$ Calc. 47,83 Tr. 47,61.

$C_{10}H_{18}O_2$ Calc. C 70,54 H 10,66% Tr. C 70,55 H 10,53%

C. *Acide δ -cétocaprique*. Dissoudre 280 mg de dihydrolactone dans de la potasse caustique aqueuse diluée, ajouter de l'éther et acidifier le tout en présence de glace. Laver à l'eau glacée, concentrer la phase étherée sous vide, reprendre l'extrait cristallin dans de l'acide acétique pur, toujours à froid. Ajouter une solution de 120 mg de CrO_3 dans 5 ml du même solvant, laisser le mélange revenir à la température ambiante. Après 40 h, le traitement usuel livre 18 mg de partie neutre et 260 mg d'un céto-acide cristallin. Recristallisé dans l'éther de pétrole (Eb. 60–70°), celui-ci fond à 55,5–56,5° et ne présente pas de dépression en mélange avec l'acide δ -cétocaprique authentique.

$C_{10}H_{18}O_3$ Calc. C 64,49 H 9,74% Tr. C 64,66 H 9,63

D. *Ozonolyse de la lactone naturelle*. Dissoudre 0,92 g de produit dans 20 ml de tétrachlorure de carbone pur et traiter la solution, à 0°, par un courant d'oxygène ozoné jusqu'à disparition de toute insaturation (tests au tétranitrométhane et au brome). Eliminer le solvant sous vide, ajouter de l'eau, chauffer progressivement au bain-marie. Le mélange s'homogénéise en $1/2$ h. On le distille alors et traite le condensat contenant la fraction carbonylée volatile, par la *p*-nitrophénylhydrazine. Le dérivé obtenu fond à 123–124° après trois cristallisations; pas de dépression du F. en mélange avec la *p*-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde propionique.

$C_9H_{11}O_2N_3$ Calc. C 55,94 H 5,74% Tr. C 55,58 H 5,70%

La micro-ozonolyse²³⁾ de la lactone retirée d'une «concrète d'extraction» de jasmin (voir plus haut, sous A, 2°) conduit au même résultat. L'aldéhyde propionique a été identifié dans ce cas par la chromatographie radiale^{12b)} sur papier de la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 151–152°.

SUMMARY

The isolation of a new lactonic component from jasmine waxes and jasmine oil is described. This odoriferous compound is shown to be (–)-*cis*-5-pent-2'-enyl-pentanolide-(5,1).

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

²³⁾ E. DEMOLE & H. WUEST, *Chimia* 15, 286 (1961).