

Nouveaux progrès dans la chimie et l'industrie des parfums synthétiques

Par YVES-RENÉ NAVES, Docteur ès sciences

Collaborateur scientifique de L. Givaudan et Cie S. A. à Vernier-Genève

J'ai exposé il y a trois ans, à Paris, devant la Société Chimique de France, les progrès qui ont été effectués durant les quinze à vingt précédentes années, dans la chimie et dans l'industrie des parfums synthétiques. Je vais tenter de présenter ici ceux qui ont été accomplis depuis lors, de montrer dans quelle mesure l'optimisme qu'on pouvait manifester en 1950 au sujet de l'évolution en cours a été satisfait par ces progrès et de distinguer suivant quelles voies éprouvées les chercheurs paraissent devoir œuvrer avec profit.

Certes, les progrès d'ordre chimique de l'industrie des parfums synthétiques sont aujourd'hui quelque peu éclipsés par ceux infiniment plus spectaculaires d'autres branches de l'industrie chimique organique, par exemple celles des médicaments, des textiles artificiels, des plastiques. Il convient toutefois de remarquer que cette industrie des parfums synthétiques n'est qu'une petite industrie, qu'elle ne comprend qu'un très petit nombre de grandes entreprises possédant les moyens de recherche modernes et l'on doit déplorer à ce sujet qu'une fraction importante de la recherche soit stérilisée dans une concurrence assez vaine; tout esprit réfléchi ne peut que souhaiter que l'industrie des parfums synthétiques aboutisse à une mise en commun des ressources de ses laboratoires qui rejeterait au passé des rivalités paralysantes et coûteuses.

Il est très difficile à l'industrie des parfums synthétiques d'assurer convenablement la protection de ses

créations et les raisons en sont multiples. De ce fait, il résulte que beaucoup de résultats de recherches sont confidentiels et que nombre de nouvelles substances ne sont commercialisées que sous la forme de mélanges (dits spécialités ou bases) destinés à la parfumerie ou aux arômes et renfermant plusieurs substances odorantes plus ou moins heureusement masquées à la curiosité de l'analyste. Il est donc fort difficile, sinon quasiment impossible, au chimiste qui ne se trouve pas au cœur de cette industrie et qui ne dispose pas des moyens d'étude et d'information d'une grande entreprise moderne, d'acquiescer par lui-même des vues étendues et justes sur les progrès accomplis ou en cours. Un esprit inconscient de cette situation et présomptueux peut inférer des aspects bornés et plus ou moins confus qui lui sont seuls permis, des jugements impropres.

I. Considérations générales sur les parfums synthétiques

Certaines considérations s'imposent de plus en plus à qui veut prendre, de l'extérieur, une vue juste des progrès de l'industrie des parfums synthétiques. Il nous semble nécessaire de les présenter ici. Si banale que paraisse l'affirmation, il convient de rappeler que pour faire un parfum synthétique, il faut trois sortes de gens: des chimistes, des parfumeurs et des consommateurs. Il ne suffit pas qu'une substance soit d'un prix abordable

et soit odorante, ni même que son odeur l'apparente à celle d'un produit odorant classique, pour qu'elle devienne un parfum synthétique. Il faut que le parfumeur apprenne à l'incorporer dans un parfum susceptible de retenir l'intérêt du consommateur, intérêt que le parfumeur saura, avec l'aide du vendeur, éveiller, développer et fixer plus ou moins durablement.

Le chimiste à la recherche de nouvelles substances odorantes est-il en mesure d'appréhender l'intérêt du parfumeur et ses prolongements dans celui du consommateur ? Une réponse affirmative dénoterait autant de superficialité que de présomption, elle prétendrait faire une règle d'une juxtaposition de qualités et de compétences qui n'est, à la vérité, que fort exceptionnelle.

Il existe en effet une opposition presque générale entre les dispositions et les disciplines du chimiste et celles du parfumeur. Le chimiste œuvre suivant les règles rigides de la logique scientifique, dans le domaine des relations et des structures moléculaires. Par contre, le parfumeur est un artiste qui se réfère plus aux effets qu'aux causes profondes, dont la satisfaction n'est pas de réaliser expérimentalement des prévisions logiques, mais d'atteindre et de retenir la sensibilité du consommateur. L'origine des produits, la connaissance des procédés qui les ont élaborés ne sont pour lui, tout au plus, que des références de la qualité.

Cependant, autant qu'un créateur de nouvelles substances odorantes, d'artisan de productions meilleures et moins coûteuses, le chimiste peut être un guide pour le parfumeur. Qui eût prévu que l'indol, le scatol, aux relents excrémentiels, deviendraient d'importants parfums synthétiques jusqu'au moment où le parfumeur apprit, par le truchement du chimiste analyste, le rôle que la Nature a conféré à ces substances dans de nobles parfums de fleurs ? Qui, mieux que le chimiste, est en mesure de mettre le parfumeur en garde contre les incompatibilités entre telle substance odorante et d'autres ingrédients du produit parfumé, contre les effets néfastes de certaines des conditions physiques ou biologiques de l'emploi, d'interpréter des constatations empiriques fortuites en vue d'en étendre la portée et l'usage ?

De l'échange des expériences entre parfumeurs et chimistes, il résulte, de façon sans cesse mieux affirmée, que le parfum ne se comporte pas comme la simple juxtaposition des odeurs des substances qui entrent dans sa composition. Quoique nous soyons encore presque ignorants au sujet des mécanismes par lesquels la qualité odorante nous plonge dans certain état de plaisir esthétique, d'appel alimentaire ou d'attrait sexuel, nous pouvons pressentir et souvent constater qu'y participent des modificateurs de l'émission odorante, des sensibilisateurs des organes de l'olfaction dont la connaissance est distincte de celle de l'odeur de chacun des composants du parfum, que certaines substances d'odeur faible ou nulle que nous introduisons dans le parfum peuvent y jouer un rôle important.

De ces substances, le maltol est sans doute l'une des plus nettes illustrations ; on peut encore mentionner à ce sujet nombre de corps classés comme «fixateurs». J'ai proposé de cataloguer toutes celles dont l'odeur est nulle ou bien dont l'intervention dans les parfums est hors de mesure avec l'odeur propre (par exemple le nérolidol, d'autres alcools et des esters sesquiterpéniques), comme «parfums indirects»¹.

Rappelons cette pensée de Lord KELVIN : «Si vous savez mesurer ce dont vous parlez et l'exprimer par un nombre, alors seulement vous connaissez quelque chose de votre sujet.» D'un strict point de vue scientifique, en vérité, nous ne connaissons pas grand chose de la qualité odorante. L'une des rares données numériques que l'on ait su établir dans le domaine de l'olfactique résulte de la mesure du «minimum perceptible», soit la concentration atmosphérique à laquelle nous commençons de percevoir l'odeur. C'est la «puissance odorante» d'après PASSY. On l'exprime en olfacties (nombre de molécules par cm³). Sa détermination a permis de constater que certains racémiques sont plus odorants que les antipodes (ionones²; irones³) et de reconnaître des différences entre antipodes (menthols⁴), déterminations qui intéressent au premier chef l'industrie des parfums synthétiques.

On connaît depuis longtemps les fortes différences entre odeurs de stéréoisomères soit cyclaniques, soit éthyléniques (menthols; bornéol et isobornéol; géraniole et nérol). De nouveaux exemples en sont donnés par les irones. Tandis que les iso-*a*-irones possèdent l'odeur de violette des ionones méthylées dans la chaîne cétonique, l'*a*-irone et la néo-*a*-irone sentent la framboise et l'iris⁵.

Les beaux travaux de HARPER et CROMBIE et d'autres chimistes ont porté sur un certain nombre de stéréoisomères éthyléniques: jasmones⁶; hexénols⁷; nonadiénals⁸; ajoutons les civettones⁹. Tout ceci aussi importe grandement à l'industrie des matières odorantes.

La plupart des parfums synthétiques aujourd'hui utilisés ont leur origine dans l'étude de substances naturelles odorantes, soit que l'on eût le désir de s'affranchir des caprices de la production végétale ou celui de surmonter l'inconvénient d'un prix trop élevé, soit que l'on voulût accéder aisément aux substances pures. Bien plus, la connaissance de la structure des substances odorantes naturelles a fourni l'inspiration pour la synthèse d'homologues ou d'analogues, de dérivés, eux-mêmes odorants.

¹ NAVES, Riv. Ital. Essenze, 33, 602 (1951).

² NAVES, Helv. Chim. Acta 30, 771 (1947).

³ NAVES, C. R. Acad. Sci. 237, 1168 (1953).

⁴ DOLL et BOURNOT, Ber. Schimmel 1948, 150.

⁵ CROMBIE et HARPER, Perfumery Record 41, 197 (1950); J. Chem. Soc., 1950, 873.

⁶ Voyez ⁶ et SONDEHEIMER, J. Chem. Soc. 1950, 877.

⁷ SONDEHEIMER, J. Amer. Chem. Soc. 74, 4040 (1953).

⁸ STOLL, Helv. Chim. Acta 31, 543 (1948).

En fait, l'étude des matières naturelles odorantes et de leurs constituants demeure la source la plus fructueuse des progrès dans la création de parfums synthétiques.

Cependant, du développement des recherches chimiques de tous ordres ont surgi d'autres substances odorantes, dont nul produit biologique n'a pu nous livrer l'inspiration; ces rencontres de hasard ont été exploitées par l'édification d'homologues, d'analogues et de dérivés: ce sont entre autres les nitromuscs, les esters acétyléniques ou glycidiques, les acétals glycoliques, les lactones d'hydroxy-acides aliphatiques, des dérivés halogénés tels que le bromo-styrolène, le p-p'-difluoro-diphényle.

On pouvait espérer que le développement vertigineux des travaux chimiques de tous ordres aurait précipité notre enrichissement en parfums synthétiques de cette catégorie. En dépit du nombre élevé de substances nouvelles soumises au parfumeur, nous sommes loin d'y atteindre. Les grandes entreprises multiformes, géants de l'industrie chimique, possédant une branche d'industrie des parfums et des liaisons internes judicieuses sont, en dépit de l'étendue de leurs travaux de synthèses, bien loin d'apporter au développement de la liste des parfums synthétiques une contribution pouvant rivaliser avec celle des producteurs de parfums synthétiques, en particulier de ceux de Suisse, dont les laboratoires recherchent des inspirations dans l'analyse des matières odorantes naturelles et dans l'étude structurale de leurs constituants. Les années 1950 à 1954 ne se singularisent en rien à ce titre à l'égard des périodes précédentes.

Le parfumeur est d'ailleurs guidé et soutenu dans l'étude de substances reproduisant des modèles naturels ou de substances voisines par son expérience dans l'emploi des produits naturels. Il en appelle de ses créations à un consommateur déjà informé et réceptif. En même temps il est débordé, submergé par les demandes d'études d'applications d'innombrables substances odorantes synthétiques d'autres origines. Ses facultés d'attention et d'enthousiasme autant que l'attraction du consommateur sont étouffées par la satiété: celle-ci suscite des exigences malaisées à satisfaire car une société comblée est difficile et ingrate. Tel chimiste, sacré grand homme il y a trente ans ou plus, pour avoir préparé quelque aldéhyde ou ester, ne serait considéré aujourd'hui que comme un laborant de quinzième ordre tant sont apparus de rivaux dans cette activité facile et devenue de médiocre rendement.

II. Les progrès récents et prochains

Après ce préliminaire nécessaire qui aidera à en comprendre le sens et la portée, nous allons considérer les progrès accomplis par l'industrie et par la chimie des parfums synthétiques de 1950 à fin 1953. Ces progrès ne sauraient être considérés isolément par rapport à l'économie générale. Ils ont été influencés par la réapparition sur les marchés des matières premières des

huiles essentielles de l'Extrême-Orient, en particulier des essences de lemongrass, de citronnelle, de Ho de Formose et des essences de menthe et du menthol du Japon, et par la vive poussée des prix qui a suivi l'ouverture des hostilités en Corée et qui a donné un nouvel élan à l'étude des matières premières de remplacement.

L'un des traits les plus marquants de l'évolution de l'industrie organique est le recours aux réactions de la synthèse fondamentale, à partir d'oxyde de carbone, d'acétylène, d'éthylène, de méthane, qui vient pallier aux irrégularités ou aux caprices de la production végétale. On ne saurait douter de voir l'industrie des parfums synthétiques s'accorder largement à cette évolution en édifiant bientôt, par la synthèse totale, ses grandes matières premières de la série terpénique et de la série sesquiterpénique.

Les temps sont proches où l'industrie de synthèse concurrencera avec succès et dans une très forte mesure la production végétale du linalol, du géraniol, du citronellol, du nérolidol, du farnésol, de leurs esters, des citrals, du citronellal et accomplira la synthèse totale des pseudoionones.

Les modèles de ces accomplissements se trouvent dans les synthèses depuis longtemps classiques grâce à Ruzicka et à Fornasir du linalol et du géraniol, du nérolidol et du farnésol, dans des réalisations nouvelles de la réaction de Carroll, étudiée par Kimel et Cope et par Naves, qui transforme les acétylacétates des vinyl-dialcoylcarbinols en cétones β,γ -éthyléniques possédant trois atomes de carbone de plus que l'alcool de départ (par exemple la synthèse de la méthylhepténone à partir du diméthyl-vinyl-carbinol, celle de la géranyl-acétone à partir du linalol); dans une extension de la réaction de Carroll aux acétylacétates des éthyndiacylcarbinols, conduisant aux diénones $\alpha,\beta-\gamma,\delta$ et aux allénones isomères (par exemple la synthèse de la pseudoionone à partir de la méthyl-hepténone, de la pseudoionone à partir de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-6), extension déjà décrite par Kimel et Sax et par Lacey.

La production de ces matières premières échappera aux aléas de la production végétale, aux spéculations portant sur cette dernière et nous pourrions compter sur des taux de pureté chimique ou olfactive bien définis et stables.

Le suréquipement commercial intervenu depuis la guerre et les approvisionnements excessifs constitués en 1950-1951 ont provoqué une disproportion momentanée entre la production des parfums synthétiques et les capacités d'absorption d'un marché dont les nouveaux venus, encouragés par la facilité de quelques années, ignoraient jusqu'ici la sensibilité. Les mécomptes qui ont été éprouvés, certaines difficultés, ne sont que des rappels à la mesure que les réalités ont infligées à de trop hâtives ambitions. En fait, à l'égard d'un marché entre tous difficile, les producteurs d'ancienne et grande expérience, prudemment et sagement novateurs, ont accentué leur emprise.

Pour nous faire une idée numérique de l'évolution générale de la production des parfums synthétiques, nous n'avons guère que le recours aux statistiques de l'United States Tariff Commission (Synthetic Organic Chemicals, United States Production and Sales). Examinons les chiffres de 1949 et 1952 (ceux de 1953 ne seront accessibles que dans quelques mois); à côté pour les plus importants produits mentionnés, les tonnages et prix moyens:

Parler des progrès accomplis dans la chimie des parfums synthétiques est un objet fort vaste dans le traitement duquel il importe de se limiter. Aussi ne considérons-nous que les sujets intéressant des réalisations en cours ou se trouvant à notre portée immédiate et nous délaisserons ce qui n'est encore que matière à de pures spéculations sur l'avenir. Que l'on entende bien que cette restriction volontaire n'implique aucun désintérêt pour des travaux qu'on peut appeler aujourd'hui de «science pure» mais qui seront peut-être les sûres assises de la «science appliquée» de demain. Il est indiscutable que parmi les progrès auxquels cette restriction nous attache, ceux qui intéressent les domaines suivants sont les plus dignes d'attention:

- a) ionones et irones
- b) produits à odeurs ambrées dérivant du sclaréol ou du farnésol
- c) substances odorantes à grands cycles

	Production (en tonnes)		Prix moyen (fr. s. par kg)	
	1949	1952	1949	1952
Alcool benzylique	235,5	260,8	4.47	4.81
Acétate de benzyle	186,5	190,0	5.49	5.39
Benzoate de benzyle	139,7	48,8	6.95	5.69
Salicylate de benzyle	11,1	9,5	14.00	13.12
Alcool phényléthylque	238,8	309,4	11.32	—
Salicylate de méthyle	1170,7	1120,4	3.30	4.28
Salicylate d'amyle	106,1	85,3	6.37	6.37
Aldéhyde anisique	76,0	50,3	16.77	20.70
Méthylphénylglycidate d'éthyle	1,6	1,8	45.20	49.58
Cinnamate de méthyle	15,8	14,5	13.32	12.15
Aldéhyde α -amylcinnamique	44,8	68,5	15.07	14.63
Coumarine	134,1	132,0	24.93	25.61
Eugénol	42,6	27,6	16.53	26.63
Isoeugénol	20,2	19,9	25.91	34.95
Safrol	123,5	61,7	5.98	8.17
Héliotropine	60,4	—	23.52	24.64
Géranol	292,9	140,6	15.89	8.65
Acétate de géranyle	24,2	18,1	22.26	19.30
Linolol	30,0	61,7	38.59	42.82
Acétate de linallyle	29,2	46,7	37.37	50.55
Citronellol	62,2	51,7	24.25	16.28
Hydroxycitronellal	48,8	49,0	60.27	—
Menthol	115,1	176,9	67.02	47.87
Terpinéols	415,0	822,4	19.05	1.80
Acétate de terpényle	63,6	80,7	4.47	4.57
Citral	16,8	19,5	37.62	31.30
α -ionone	5,7	11,3	54.92	43.69
Mélanges α - et β -ionones	33,4	21,7	36.16	34.95
Méthylionones	34,4	53,9	43.60	51.76
Acétate de cédryle	8,4	8,6	21.82	21.29
Acétate de vétyvényle	2,2	4,5	155.63	318.35

- d) thymol, carvacrol, carvone et menthols
- e) dérivés du pinène ou du nopinène
- f) muscs nitrés et analogues
- g) vanilline, vanitrope et coumarine.

Nous allons les considérer tour à tour.

(A suivre)