

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

Suite et fin *

a) Ionones et irones

On vient de fêter le soixantième anniversaire de la découverte des ionones par TIEMANN et KRÜGER, en 1893. Elles ont été trouvées plus tard dans l'essence concrète de *Boronia megastigma*⁹; le marc de framboises¹⁰; la racine de costus¹¹; la fleur de henné¹². Leur production pour la parfumerie – c'est-à-dire en excluant le tonnage destiné à la synthèse de vitamines – est dépassée par celle des méthylionones obtenues à partir des citrals et de la butanone. La connaissance de ces méthylionones, déjà grandement développée par les beaux travaux de KÖSTER, de la maison Haarmann et Reimer, a été fort approfondie au cours des dernières années¹³. La chimie de ces produits, ainsi que l'analyse de leurs mélanges, sont désormais assises sur des bases sûres.

L'«allylionone» (cétone V) est sans doute l'un des homologues des ionones par le chaînon cétonique le plus intéressant. Son emploi croît sans cesse, en particulier dans les arômes.

Toutefois, l'intérêt se porte plus spécialement aujourd'hui sur plusieurs méthyl-6,*a*-ionones (*a*-irones) (I) qui ont été décelées dans les essences d'iris¹⁴ et dont la production a fait de très grands progrès. Il ne fait pas de doute que l'abaissement des coûts de fabrication de ces produits les portera, en raison de leurs notes odorantes et du haut rendement de leur emploi dans les parfums et dans les arômes, parmi les parfums synthétiques produits par tonnes.

Les développements de la chimie des irones ont été revus récemment¹⁵ et dans des publications ultérieures¹⁶. Le fait qui se dégage comme le plus marquant est la stéréospécificité du trifluorure de bore pour la produc-

tion d'*a*-irone et de néo-*a*-irone, soit les cis(2,6),*a*-irones, à partir de la trans-pseudoirone ou des mélanges techniques usuels de pseudoirones qui renferment toujours des proportions plus ou moins fortes de cet isomère¹⁷. Les autres agents de cyclisation n'engendrent que les trans(2,6),*a*-irones ou sinon, à côté d'elles, de très faibles proportions de cis(2,6),*a*-irones.

Or, il avait déjà été dit que, tandis que les trans(2,6),*a*-irones possèdent l'odeur des méthylionones *a* où le méthyle est porté par le chaînon buténonique de l'*a*-ionone, les cis(2,6),*a*-irones ont une odeur plus puissante et une note en faisant les meilleurs adjuvants et substitués de l'«irone» d'iris, elles développent non l'arôme de violette, comme leurs stéréoisomères, mais ceux de la framboise et de l'iris. L'accueil fait par les consommateurs, d'une part aux produits exempts de proportions notables de cis(2,6),*a*-irones et d'autre part, à ceux qui renferment ces stéréoisomères, est significatif. L'industrie des parfums synthétiques s'oriente donc vers la production des *a*- et néo-*a*-irones.

À côté des synthèses réalisées en 1944¹⁸ et en 1946¹⁹, basées sur l'emploi de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-6 (II) dont l'élaboration suivant CARROLL vient d'être décrite par KIMEL²⁰, on a réalisé une synthèse à partir de la thuyacétone de WALLACH (III)^{21,22}. On n'a pas encore établi si l'«isopseudoirone» (IV) de GRÜTTER (mélange d'isomères méthéniques des pseudoirones), peut fournir les cis(2,6),*a*-irones. La seule irone alpha dont l'existence dans les produits de cyclisation ait été rapportée est l'iso-*a*-irone. Une étude approfondie de la synthèse s'impose sur ce point, encore que le coût élevé de la thuyone, matière première de la thuyacétone, défavorise l'emploi de celle-ci à l'égard de celui de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-6.

On avait, et depuis longtemps, noté la formation à côté de celle des ionones, au cours de la cyclisation des

* Première partie voir *Chimia* 8, 175 (1954).

⁹ PENFOLD, Proc. Roy. Soc. Western Australia 14, 1 (1927); NAVES et PARRY, Helv. Chim. Acta 30, 419 (1947).

¹⁰ NAVES, pour BOHNSACK, Helv. Chim. Acta 30, 956 (1947).

¹¹ NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 1064 (1949).

¹² ANTIA et KAUSHAL, Current Sci. 19, 284 (1950).

¹³ NAVES, BARBIER et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France 18, 247 (1951); BARBIER, NAVES et ARDIZIO, *ibid.* 18, 254 (1951); NAVES, BARBIER et ARDIZIO, *ibid.* 18, 639 (1951).

¹⁴ NAVES, *Chimia* 6, 277 (1952).

¹⁵ NAVES, Bull. Soc. Chim. France 20, 551 (1953).

¹⁶ NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France 20, 494 (1953); NAVES, WAHL, ARDIZIO et FAVRE, *ibid.* 873; NAVES, C. R. Acad. Sci. 237, 1167 (1953); NAVES, Perfumery Record 44, 409 (1953); NAVES, Bull. Soc. Chim. France 21, 321, 667 (1954).

¹⁷ NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 1103 (1948); brevet américain 2517800 (1950); NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France 17, 793 (1950); NAVES, Bull. Soc. Chim. France 21, 321, 667 (1954).

¹⁸ NAVES, GRAMPOLOFF et BACHMANN, Helv. Chim. Acta 30, 1599 (1947); NAVES, *ibid.* 2221; NAVES et BACHMANN, *ibid.* 2222, 2233, 2241; NAVES et GRAMPOLOFF, *ibid.* 32, 2552 (1949) (plus cachetés de 1943 et 1944).

¹⁹ SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL et TAVEL, Helv. Chim. Acta 30, 1807 (1947) (pli cacheté de 1946).

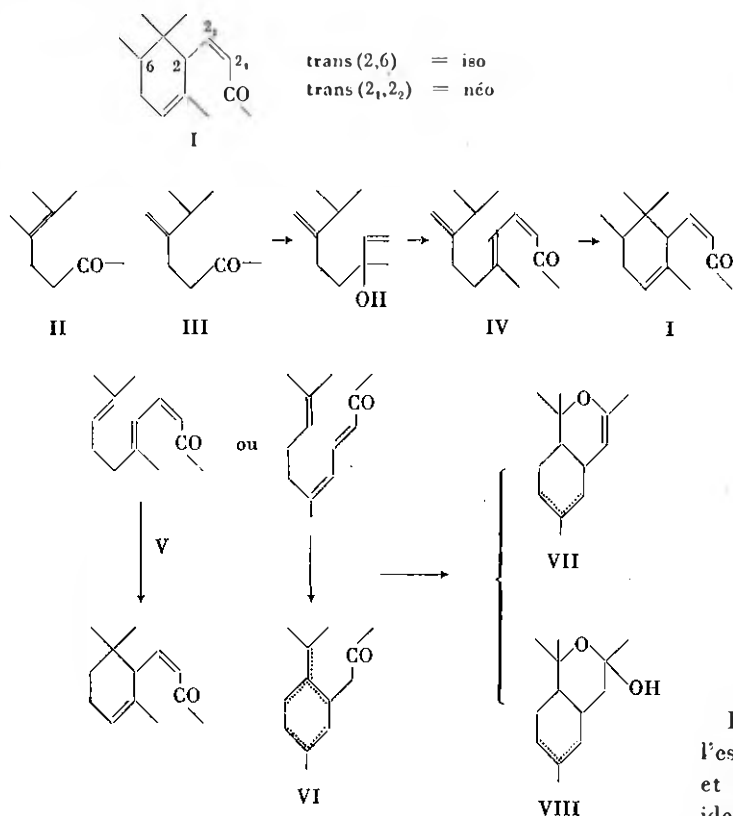
²⁰ KIMEL, brevets américains 2658911 (1953); 2662920 (1953).

²¹ GRÜTTER, HELG et SCHINZ, Helv. Chim. Acta 35, 771 (1952).

²² NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France 20, 296 (1953).

pseudoionones, de substances d'odeurs plus ou moins indésirables, aisément altérables; cette formation entraîne de fortes baisses de rendement et de plus ou moins grandes difficultés de purification. L'inattention à ces faits a été la source de travaux erronés et de conclusions impropres (par exemple EARL ROYALS²³.)

Des travaux récents ont montré que la cyclisation «iononique» (V) est accompagnée par la cyclisation «paramenthanique» qui peut même, par l'emploi de catalyseurs acides faibles (au sens de LEWIS), être pratiquement exclusive. Au lieu d'ionones il se fait des p-menthadiénylpropanones (isoionones) (VI), des dihydro-pyranes (VII) et des hydroxy-tétrahydro-pyranes (VIII) apparentés à ces dernières. Ces travaux permettent désormais une étude raisonnée des catalyseurs de cyclisation, des purifications et des contrôles analytiques des ionones plus stricts. Ils intéressent tant les ionones que leurs homologues, et notamment les irones²⁴.



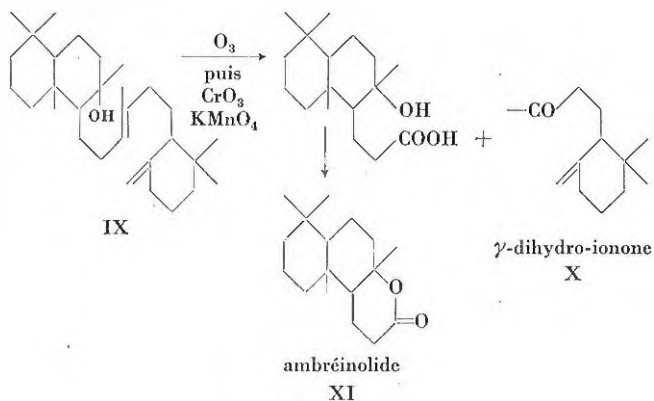
b) Produits à odeurs ambrées dérivant du sclaréol ou du farnésol

L'étude des substances odorantes de l'ambre gris et des constituants à odeur ambrée de la sauge sclarée préoccupe les chimistes depuis des années. Les travaux poursuivis par plusieurs équipes de chimistes conduites par

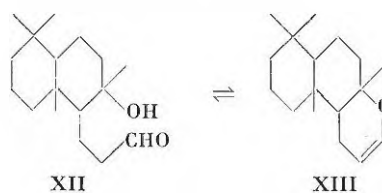
²³ NAVES, WAHL, ARDIZIO et FAVRE, Bull. Soc. Chim. France 20, 873 (1953).

²⁴ NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France 20, 494 (1953).

RUZICKA, par LEDERER et par MAX STOLL ont abouti à la connaissance de plusieurs de ces produits et à diverses synthèses; ils paraissent susceptibles de très intéressants développements. Les travaux de RUZICKA et LARDON²⁵ et de LEDERER, MARX, MERCIER et PÉROT²⁶ ont éclairé la structure de l'ambréine (IX), alcool triterpénique tertiaire et tricyclique. Nous trouvons parmi les produits de sa dégradation la dihydro- γ -ionone (X), corps d'odeur ambrée très accusée, d'ailleurs identifié dans la fraction volatile de l'ambre gris, et l'ambréinolide (XI).



Les fractions volatiles odorantes de l'ambre renferment encore, entre autres produits, un hydroxyaldéhyde (XII) C₁₇H₃₀O₂, F 196-197°, à odeur ambrée²⁷, que la distillation convertit en un oxyde (XIII) aisément volatil, également à odeur ambrée, et qui a pu, de même que l'hydroxyaldéhyde, être obtenu à partir de l'ambréine,



et une cétone, qui pourrait être la γ -ionone.

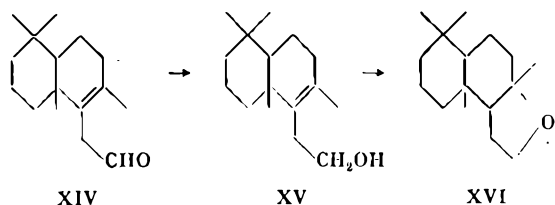
Parmi divers produits de dégradation du sclaréol de l'essence de sauge sclarée qui ont été préparés par STOLL et HINDER²⁸, trois ont une odeur d'ambre. Ils ont été identifiés avec le bicyclohomofarnésal (XIV), l'alcool correspondant (XV) et l'oxyde (XVI) C₁₀H₂₀O, F 76°, tricyclique (tétraméthyl 1,1,6,10-éthyl-5-oxydo-6,5,2-décaline).

²⁵ LARDON, Thèse n° 1056, Zürich 1948.

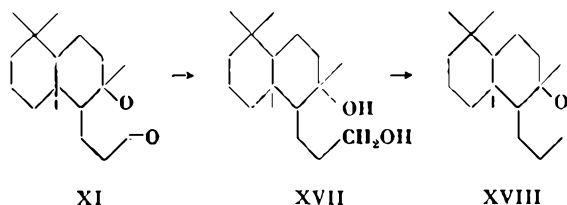
²⁶ Bibliographie: voyez LEDERER, in ZECHMEISTER, Progrès de la chimie des substances odorantes naturelles, vol. 6, p. 88, Vienne 1950, et LEDERER, Chimie de l'ambréine, Ind. Parfumerie 9, 189 (1953); voyez aussi: STOLL, Ind. Parfumerie 9, 4, 48 (1954).

²⁷ COLLIN-ASSELINEAU, LEDERER, MERCIER et POLONSKY, Bull. Soc. Chim. France 17, 722 (1950); RUZICKA et SEIDEL, Helv. Chim. Acta 33, 1285 (1950).

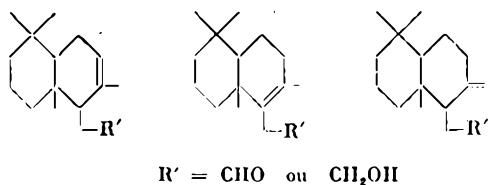
²⁸ STOLL et HINDER, Helv. Chim. Acta 33, 1251 (1950); HINDER et STOLL, *ibid.* 1308.



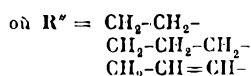
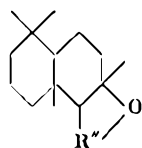
Le plus proche homologue de ce dernier est l'oxyde (XVIII) $C_{17}H_{30}O$, obtenu à partir de l'ambréinolide (XI); il a été préparé par LEDERER et ses collaborateurs²⁹ et possède une forte odeur d'ambre.



L'un des brevets les plus complets³⁰ revendiquant des procédés de préparation de substances à odeurs d'ambre gris mentionne notamment des mélanges d'aldéhydes ou d'alcools en C_{16}

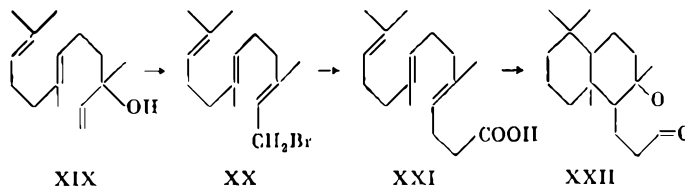


et des composés renfermant l'édifice :



englobant ainsi les produits que nous venons d'énumérer.

L'ambréinolide peut être obtenue à partir du sclaréol³¹ ou du manool³², mais la synthèse la plus intéressante paraît être celle partant du nérolidol (XIX)³³. Celui-ci est transformé en bromure de farnésyle (XX) d'où l'on passe par gradation malonique à l'acide farnésyl-acétique (XXI). Ce dernier, chauffé avec l'acide formique, conduit à un mélange de substances d'où l'on isole l'ambréinolide racémique (XXII).



L'ensemble de la chimie de l'ambréine et de ses dérivés a fait l'objet d'un très bel exposé par LEDERER³⁴.

c) Parfums synthétiques à grands cycles

L'élucidation des structures de la civettone et de la muscone, en 1928, a été le point de départ de nombreuses tentatives de synthèse en vue de reproduire ces substances, d'en préparer d'analogues et d'abaisser les coûts de production. Une revue excellente des travaux consacrés au cours des dernières années à ces substances et aux autres produits odorants possédant des odeurs musquées a été effectuée par SYDNEY M. SPATZ et ERNEST H. POLAK³⁵. Les produits synthétiques qui tiennent la tête pour l'emploi en parfumerie sont la cyclopentadécanolide (thibetolide, exaltolide, etc.), les ambrettolides, le brassylate cyclique de l'éthylène-glycol (initialement lancé sous le nom d'astratone), la cyclopentadécane (exaltone), les civettones. Un concurrent d'un type tout nouveau est apparu récemment qui est la phantolide, d'odeur assez voisine de celle du brassylate d'éthylène-glycol, et douée de propriétés très remarquables.

Les principaux travaux ont porté, durant les dernières années, sur des améliorations de la production, soit par l'usage de nouvelles matières de départ, soit par l'amélioration des rendements, et sur la préparation de nouvelles substances.

STÖLLBERG et STENHAGEN³⁶ ont répété la synthèse de la muscone de BLOOMQUIST, en partant des deux antipodes de l'acide β -méthyl-tétradécane-dicarboxylique et ont ainsi obtenu les deux formes optiquement actives, qui ne présentent aucune différence d'odeur.

STOLL³⁷ a donné en 1951 une synthèse simplifiée de l'isomuscone.

POLAK et SCHWARZ³⁸ ont décrit une synthèse de la cyclopentadécanolide par l'allongement de la chaîne de l'acide undécylénique en acide bromo-14-tétradécane carboxylique qui est ensuite cyclisé en lactone.

L'application de la synthèse malonique au bromure d'undécényle, puis à l' ω -tridécène-ol résultant de la réduction de l'ester ω -dodécène carboxylique, conduit à l'acide ω -tétradécène carboxylique. L'acide bromé résultant de l'addition d'acide bromhydrique (acide ω -bromo-tétradécane carboxylique) est transformé par l'action du carbonate de potassium en cyclopentadécanolide.

³¹ LEDERER, *Ind. Parfumerie* 8, 189 (1953).

³⁵ SPATZ et POLAK, *Proc. Sci. Sec. Toilet Goods Assoc.* 19, 3 (1953).

³⁶ STÖLLBERG et STENHAGEN, *Ark. Kemi* 3, 517 (1951).

³⁷ STOLL, *Helv. Chim. Acta* 34, 678 (1951).

³⁸ POLAK et SCHWARZ, brevet hollandais 67458 (1951).

²⁹ LEDERER et coll., *Bull. Soc. Chim. France* 17, 720 (1950); LEDERER et STOLL, *Helv. Chim. Acta* 33, 1345 (1950).

³⁰ Firmenich & Cie., brevet anglais 701911 (1954).

³¹ LEDERER et STOLL, *Helv. Chim. Acta* 33, 1345 (1950).

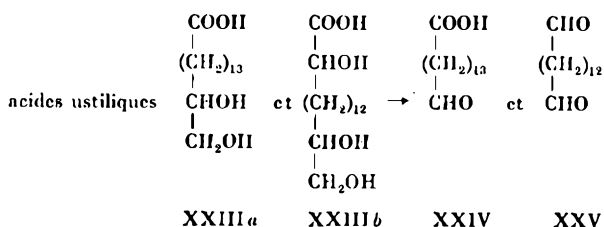
³² SCHENK, GUTMANN, JEGER et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 35, 817 (1952).

³³ DIETRICH et LEDERER, *C. R. Acad. Sci.* 234, 637 (1952); *Helv. Chim. Acta* 35, 1148 (1952).

NOZOE et KARIYONE³⁹ ont extrait des aiguilles de pin l'acide ω -hydroxy-pentadécane carboxylique qui, chauffé en solution benzénique avec un acide arylsulfonique, leur donne 66 % de cyclohexadécanolide.

LEMIEUX⁴⁰ a souligné l'intérêt que présenteraient les acides ustilagiques résultant d'une fermentation aérobie du glucose par *Ustilago zeae* pour la production de la cyclopentadécanolide, de la cyclopentadécanone ou de carbonate du tétradecaméthylène glycol.

L'hydrolyse par les acides forts du mélange des acides ustilagiques ou des produits de leur hydrolyse alcaline (acides gluconstiliques) conduit, avec libération de glucose, aux acides ustiliques (acide dihydroxy-14,15-pentadécane carboxylique) (XXIIIa) et trihydroxy-1,14,15-pentadécane carboxylique (XXIIIb), dont le traitement par le bismuthate de sodium donne l'aldéhyde acide (XXIV) et le dialdéhyde en C₁₈ (XXV), d'où l'on peut passer par réduction à l'acide ω -hydroxy-tétradécane carboxylique et au tétradécane diol-1,14, matières premières de la cyclopentadécanolide et du carbonate de tétradecaméthylène, tandis que l'oxydation de l'aldéhyde-acide par l'eau oxygénée en milieu alcalin donne l'acide tridécane dicarboxylique d'où la méthode acyloïmique permet de préparer la cyclopentadécanone.



On obtient accessoirement, dans l'hydrolyse des acides ustilagiques, les hydroxy-3-hexanoïques et hydroxy-3-octanoïques dont les lactones correspondantes sont depuis longtemps appréciées des parfumeurs.

TONC⁴¹ a étudié l'emploi des acides sabinique et junipérique extraits des aiguilles de pin pour l'obtention de substances macrocycliques à odeur musquée. A partir de l'acide junipérique, il a préparé la cyclohexadécanolide, la cyclohexadécanone, la cyclopentadécanone et le carbonate d'hexadécaméthylène, et à partir de l'acide sabinique, le brassylate cyclique d'éthylène glycol et l'éther ester du triméthylène glycol avec l'acide ω -hydroxy-laurique.

En combinant la méthode de cyclisation de HUNSDIECKER avec la méthode de cyanéthylation, ALLEN et VAN ALLAN⁴², BEETS et MEERBURG⁴³ ont préparé un certain nombre d'oxa-4-cyclanolides :

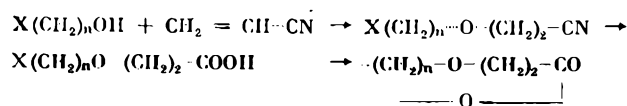
³⁹ NOZOE et KARIYONE, brevet japonais 2667 (1951).

⁴⁰ LEMIEUX, *Perfumery Record* 44, 176 (1953).

⁴¹ TONG, *Soap, Perfum. Cosmet.* 26, 159 (1953).

⁴² ALLEN et VAN ALLAN, *J. Org. Chem.* 14, 754 (1949).

⁴³ BEETS et MEERBURG, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 411 (1953).



BEETS et MEERBURG ont ainsi réalisé des composés ayant un nombre pair de chaînons ; leur odeur est considérablement plus faible que celle des cyclanolides.

Des progrès concernant les modes de cyclisation, les propriétés des substances à grands cycles, et notamment les mécanismes de réactions, ont été effectués, en particulier par PRELOG et ses élèves, au cours des dernières années. On en possède un remarquable exposé dû à BEETS⁴⁴.

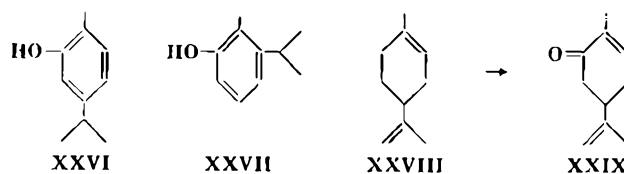
Au cours des dernières années, plusieurs travaux ont été consacrés à l'élaboration de composés macrocycliques incorporant des noyaux aromatiques⁴⁵. Il serait prématuré de se prononcer sur leur intérêt pour l'industrie des parfums synthétiques.

d) Thymol, carvacrol, carvone et menthols

La réaction de FRIEDEL et CRAFTS est particulièrement bien adaptée à la synthèse du thymol⁴⁶, le méta-crésol étant alcoylé par le chlorure d'isopropyle en présence de chlorure d'aluminium, avec le dichloroéthylène comme solvant. Quand ce procédé est appliqué à l'ortho-crésol on obtient, ainsi que CARPENTER et EASTER viennent de le montrer⁴⁷, un mélange d'isomères indistinctible du carvacrol olfactivement et qui renferme 75 % de carvacrol et 25 % de méthyl-2-isopropyl-3-phénol (XXVII). CARPENTER et EASTER viennent de compléter la description des dix isopropylcrésols théoriquement possibles, tous connus aujourd'hui.

L'hydrogénation du thymol est l'une des sources importantes de la production du menthol synthétique. L'importance de celle-ci croît avec l'introduction de cette espèce dans de nouvelles pharmacopées.

On peut s'étonner à bon droit que la synthèse de la carvone (XXIX) à partir du limonène (XXVIII) par l'intermédiaire du nitrosochlorure et de la carvoxime, connue depuis près de soixante ans, ait été si longtemps écartée de la réalisation industrielle, étant donné l'importance de la carvone pour les aromes et pour les parfums de dentifrices.



Elle a été l'objet de l'attention de plusieurs auteurs qui ont trouvé d'excellentes matières premières dans les ter-

⁴⁴ BEETS, *Ind. Parfumerie* 8, n° 6 (1953).

⁴⁵ CRAM et STEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 5691 (1951); 74, 5388 (1952); KELBY, MAC DONALD et WIESNER, *Nature* 166, 225 (1950); TUSON et SPERANZA, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 1621 (1952).

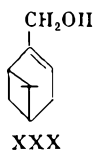
⁴⁶ CARPENTER, brevet américain 2286953 (1942).

⁴⁷ CARPENTER et EASTER, *J. Org. Chem.* 19 (1954), à l'impression.

pènes d'essences d'agrumes. Les techniques étudiées par ROYALS et HORNE⁴⁸, par BORDENCA, ALLISON et DIRSTINE⁴⁹, par ESCHINAZI⁵⁰, permettent de produire la carvone dans de bonnes conditions.

e) Dérivés du pinène et du nopinène

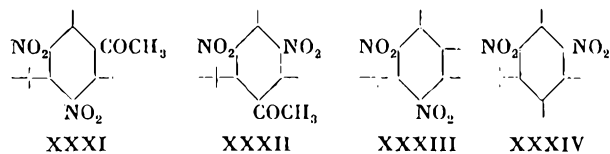
Le réarrangement du pinène en alloocimène et du nopinène en myrcène offre, en raison de la haute réactivité de ces terpènes, d'intéressantes possibilités à l'industrie des parfums synthétiques mais auxquelles n'ont pas encore répondu, à notre connaissance, des réalisations importantes. Il en est autrement de l'addition de l'aldéhyde formique au nopinène. L'étude de cette réaction a été reprise en 1946 par BAIN⁵¹; elle a conduit à d'intéressants développements. Cet auteur a constaté que l'addition au nopinène était aisée à 150–230° et relativement exempte de réactions accessoires. L'alcool produit est le diméthyl-6,6-bicyclo-[1,1,3]-heptène 2-éthanol-2 ou nopol (XXX). Son acétate est recommandé notamment comme un substitut de l'acétate de linalyle et de l'acétate de géranyle et semble bénéficier d'un intérêt croissant.



f) Muscs nitrés et analogues

CARPENTER et EASTER, de Givaudan-Delawanna Inc., ont poursuivi leurs beaux travaux systématiques⁵² sur les substances nitro-aromatiques ou analogues à odeur musquée⁵³ par l'étude des muscs à structure asymétrique des séries des dinitro-tert-butyl-m-xylènes.

En 1932, TCHITCHIBABINE⁵⁴ a établi que le musc cétoné possède la formule XXXI et non XXXII comme l'avait supposé BAUR. Plus tard, FUSON, MILLS, KLOSE et CARPENTER⁵⁵ ont montré que, contrairement à l'hypothèse primitive de CARPENTER⁵⁶, le musc tibétène est XXXIII et non XXXIV.



⁴⁸ ROYALS et HORNE, J. Amer. Chem. Soc. 79, 5856 (1951).

⁴⁹ BORDENCA, ALLISON et DIRSTINE, Ind. Eng. Chem. 43, 1196 (1951).

⁵⁰ ESCHINAZI, Perfumery Record 44, 242 (1953).

⁵¹ BAIN, J. Amer. Chem. Soc. 68, 638 (1946).

⁵² CARPENTER et EASTER, J. Org. Chem. 16, 586, 618 (1951).

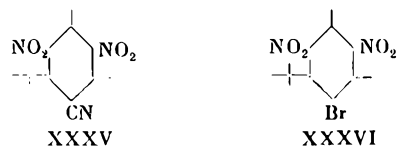
⁵³ CARPENTER et EASTER, J. Org. Chem. 19, 77, 87 (1954).

⁵⁴ TCHITCHIBABINE, Bull. Soc. Chim. France [4] 51, 1436 (1932).

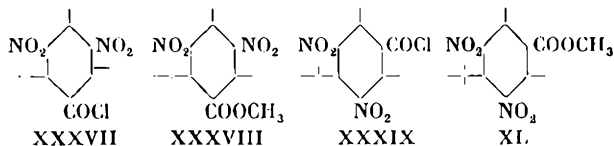
⁵⁵ FUSON, MILLS, KLOSE et CARPENTER, J. Org. Chem. 12, 587 (1947).

⁵⁶ CARPENTER, brevet américain 2144615 (1939).

CARPENTER et EASTER viennent d'effectuer les synthèses de XXXII et de XXXIV et ils ont constaté que l'odeur de XXXII est analogue à celle du musc cétoné et aussi puissante. Ils n'ont pas réussi la synthèse de XXXIV, insuccès que l'on peut rapporter à la grande tension d'une telle structure. Au cours de cette étude, ils ont préparé XXXV et XXXVI dont les odeurs sont comparables à celles des isomères symétriques réalisés par BAUR⁵⁷.

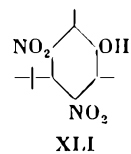


CARPENTER et EASTER ont également préparé XXXVII et XXXVIII à odeur musquée. Jamais auparavant l'odeur musquée n'avait été signalée chez un chlorure d'acide ni chez un ester. Toutefois, en utilisant à nouveau deux substances déjà préparées par BAUR⁵⁸, et dont les travaux de TCHITCHIBABINE et de FUSON ont établi les structures véritables (XXXIX et XI), CARPENTER et EASTER ont constaté que les chlorures d'acides (XXXVII et XXXIX) ont d'analogues odeurs musquées tandis que l'odeur musquée de XI est plus faible que celle de XXXVIII.



Ils ont constaté que XLI et son éther méthylique sont inodores, ce qui est en harmonie avec la règle formulée par CARPENTER («règle ortho») qui veut que le groupe alcoxy (OR) soit en ortho du groupe tert-butyl ou tert-amyl pour qu'apparaisse l'odeur musquée.

TCHITCHIBABINE avait indiqué que les deux produits ont l'odeur musquée.



CARPENTER et EASTER ont rendu compte d'autres essais, dans diverses séries de nitromuscs ou de substances analogues. Ils ont préparé les homologues (XLII et XLIII) du musc xylène. L'odeur et les qualités de musc sont conservées dans le premier, le second est inodore.

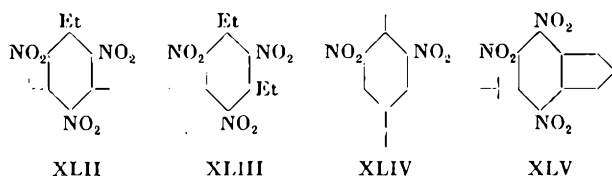
BIALOBRZESKI⁵⁹ avait attribué à XLIV une faible odeur de musc. CARPENTER et EASTER ont constaté que

⁵⁷ BAUR, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 2567 (1900); SACK, brevet allemand 90291 (1896), FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarbenfab. 4, 1299 (1894-1897).

⁵⁸ BAUR, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1348 (1898).

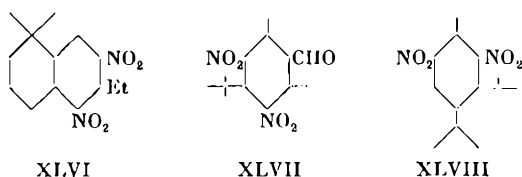
⁵⁹ BIALOBRZESKI, Ber. deutsch. chem. Ges. 30, 1773 (1897).

cette substance est inodore. Il en est de même du trinitro-tert-butyl-indane (XLV) de NOELTING⁶⁰.



Ils ont trouvé une faible odeur musquée au dinitro-ionène de BOGERT et FOURMAN. Ils ont préparé le dérivé dinitré de l'homologue de l'ionène obtenu à partir des n-méthyl-ionones et dont NAVES et BACHMANN ont montré la formation aisée. Ce dérivé dinitré (XLVI) possède des qualités comparables à celles des muscs nitrés usuels.

CARPENTER et EASTER ont préparé l'alcool et son ester acétique correspondant au musc aldéhyde de BAUR et BISCHLER⁶¹, dont FUSON, MILLS, KLOSE et CARPENTER ont établi la structure (XLVII), et ils ont constaté qu'ils sont inodores.



Ces travaux apportent beaucoup d'autres données intéressantes qui, malheureusement, ne peuvent trouver place ici. Une remarque de CARPENTER et EASTER mérite toutefois d'être soulignée : c'est celle-ci : « On sait que lorsque des groupes tels que tertio-butyl, -COOH, -COCH₃, -CHO se trouvent en méta d'un groupe nitro, ils sont remplacés par un autre groupe nitro au cours des nitrations. Une exception remarquable est la production du moskène de HENRI BARBIER (XLVIII) à partir du tert-butyl-p-cymène. »

g) Vanilline - propényl-guéthol - coumarine

La vanilline préparée en quantités rapidement croissantes à partir de la lignine n'a pas supplanté celle résultant de la synthèse à partir du gaiacol et non plus, à plus forte raison, celle préparée à partir de l'eugénol. Elle conserve, en dépit de sa relative pureté ressortant des essais physiques ou chimiques, un goût amer, légèrement empyreumatique, devenant apparent dans les chocolats, confiseries et pâtisseries.

Elle possédait depuis des années un rival dans l'«éthyl-vanilline» qui est l'aldéhyde 3-éthoxy-4-hydroxy-benzoïque, de qualités organoleptiques voisines mais de plus haut rendement. Un nouveau concurrent vient d'apparaître qui est le propénylguéthol (éthoxy-1-hydroxy-4-

propénylbenzène), lancé sous le nom de vanitrope, et qui serait vingt fois plus puissant que la vanilline.

La coumarine qui joue un si grand rôle en chocolaterie, dans les crèmes glacées et dans les sauces pour tabac est assez mal connue en toxicologie et en pharmacologie⁶². On a été conduit toutefois à incriminer sa toxicité, en 1953, à l'occasion de l'étude d'un produit la renfermant et les principaux producteurs américains ont soumis le cas à l'U.S. Federal Food and Drug Administration. L'industrie des parfums synthétiques s'est pour l'instant tournée vers des produits de remplacement dont l'inocuité ne fait aucun doute.

III. La documentation

Durant ces dernières années, l'ouvrage monumental que ERNEST GUENTHER a consacré aux huiles essentielles (*The Essential Oils*, 6 vol., Van Nostrand Co., New York, 1948 à 1952), parmi lesquelles nous trouvons les plus importantes matières premières de l'industrie des parfums synthétiques, a paru au complet. Plusieurs traités ont été consacrés spécialement aux parfums synthétiques :

The Chemistry of Perfume Materials, par R.W. MONCRIEFF, United Trade Press Ltd., Londres 1949.

Synthetic Perfumes, Their Chemistry and Preparation, par T.F. WEST, H.J. STRAUSS et D.H.R. BARTON, Edward Arnold & Co., Londres 1949.

The Givaudan Index, Specifications of Synthetics and Isolates for Perfumery, édité par Givaudan-Delawanna Inc., New York 1949.

Perfumery Synthetics and Isolates, par PAUL Z. BEDOUKIAN, Van Nostrand Co., New York 1951.

Il convient de mentionner en outre, en rapport avec l'utilisation des parfums synthétiques :

Odors, Physiology and Control, par WILLIAM N. WITHERIDGE, McGraw Hill Book Co., New York 1949.

Praktikum des modernen Parfümeurs, par PAUL JELLINEK, Urban & Schwarzenberg, Vienne 1949.

Internationaler Riechstoff-Kodex, par ARNO MÜLLER, Verlag Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg 1950.

Formulaire de parfumerie, par RENÉ CERBELAUD, Editions Opéra, Paris 1951.

IV. Les applications

Une évolution s'accroît rapidement sous nos yeux au sujet de la consommation des matières odorantes et plus particulièrement des parfums synthétiques, dans les parts prises à cette consommation par les industries de l'alimentation, par le parfumage de marchandises - notamment de produits d'entretien - et de locaux.

⁶⁰ NOELTING, brevet allemand 80158 (1898); FRIEDLÄNDER, Fortschr. Teerfarbenfab. 4, 1295 (1894-1897).

⁶¹ BAUR et BISCHLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 32, 3647 (1899).

⁶² Voyez JACOBS, Amer. Perfumer. Essent. Oil Rev., juillet 1953, p. 53.

L'élimination ou l'oubli d'injustes préventions, un développement systématique de la toxicologie, des modifications heureuses de législations prohibitives, permettent aux industries des parfums alimentaires, si longtemps en retard sur la parfumerie proprement dite, après l'avoir devancée sans prudence ni mesure – ceci explique cela – dans l'usage des parfums synthétiques, de tirer mieux parti des précieuses ressources offertes par l'industrie chimique pour amplifier, diversifier ou soutenir l'emploi des aromes naturels et pour créer des notes nouvelles. Les grands progrès accomplis dans la concentration et dans la conservation des jus de fruits, dans la capture des distillats odorants les plus volatils, ont amélioré la qualité des produits naturels et posé de nouvelles exigences à la reproduction artificielle de leurs aromes, en vue de mieux réaliser des qualités de moelleux, d'arrondi, ou d'âpreté.

Très longtemps négligée, l'apparence olfactive de certaines marchandises est aujourd'hui considérée avec autant d'attention que l'agrément de leurs formes ou de leurs couleurs et ceci a ouvert de vastes champs à l'emploi de spécialités odorantes.

De même, la négligence si longtemps manifestée à l'égard des à-côtés pénibles de travaux jadis uniquement serviles, industriels ou domestiques, notamment dans les manipulations de produits d'odeurs fortes et peu agréables, s'efface en raison de meilleures appréciations des conditions du rendement du travail et de la nécessité de rendre ce travail supportable à chacun. On parfume donc de plus en plus largement les produits industriels ou de nettoyage, les encres, les papiers, les bois, les étoffes ainsi que l'atmosphère des locaux où l'on veut créer ou forcer une ambiance attractive ou de simple bien-être.

Conclusions

Ainsi qu'on le voit, les chimistes actuellement à l'œuvre pour le service de l'industrie des parfums synthétiques n'ont pas démerité de leurs aînés. En suivant les voies de l'expérience et de la tradition, attentifs à tirer parti de toutes les ressources mises à leur disposition par les progrès de la science et par ceux d'autres industries, ils ont accompli des progrès notables et ils ont préparé de nouvelles avancées. L'attribution du prix Fritzsche, décerné annuellement par l'American Chemical Society pour récompenser des travaux éminents dans le domaine des huiles essentielles et de leurs dérivés, domaine confondu largement avec celui des parfums synthétiques, à des travailleurs de Californie (1949), de Londres (1950), de Paris (1951), de Genève (1952), de Genève encore (1953), et enfin de Sydney (1954), montre que si la participation suisse à ces travaux est importante, ils ne sont le monopole d'aucun pays. On ne travaille pas moins qu'ailleurs de l'autre côté du «rideau de fer»; les travaux de SORM et de ses collaborateurs à Prague, d'IVANOFF à Sofia, de TREIBS et de SCHMIDT à Leipzig et à Miltitz, de nombreux chimistes soviétiques, ne sont pas moins brillants que ceux des réalisateurs sur lesquels se porte l'attention de l'American Chemical Society. Les chimistes du Japon et des Indes accomplissent des travaux de plus en plus marquants.

Etant donné ce bilan, les récentes et insistantes polémiques qui voudraient faire croire à un marasme de la chimie et de l'industrie des parfums synthétiques, à l'indignité des chercheurs d'aujourd'hui et à leur démission du service des progrès de la parfumerie, jettent une ombre trouble sur les organes de la presse professionnelle qui les ont accueillies.