

PARFUMS ET AROMES

Michel BORTOLUSSI

*Laboratoire des Réactions Sélectives sur supports. ICMO.
CNRS. Université de Paris Sud Bât 410-91405 ORSAY (France)*

I – INTRODUCTION

On peut définir la parfumerie de manière très large : c'est l'emploi de composés naturels et (ou) artificiels dans le but de créer, de modifier ou de répandre une odeur.

Historiquement les produits utilisés étaient évidemment naturels, et cela remonte sans doute aux origines de l'homme. On retrouve des traces de ces usages dans les livres les plus anciens (par exemple la Bible).

Les parfums et arômes ont accompagné la vie de l'homme dans toutes les civilisations, et on retrouve des traces partout, souvent en relation avec la médecine et la religion.

L'usage a été tellement important que les personnes pratiquant ces métiers ont bénéficié de situations et de privilèges importants, comme en France auprès des cours royales.

Cependant, depuis ses origines, la parfumerie a beaucoup évolué. Déjà les égyptiens de l'antiquité faisaient du vin « deux fois bon » par double distillation : en fait ils extrayaient un mélange eau, alcools plus quelques arômes.

Actuellement la part des produits naturels ne fait que diminuer et la parfumerie moderne doit être tributaire pour plus des deux tiers des produits de synthèse.

Plusieurs raisons expliquent cette diminution de la part des produits naturels :

- le manque de maîtrise par l'homme des saisons et des productions. De la même façon que le vin connaît des petites et des grandes années, les plantes utilisées pour la parfumerie (les sources animales étant minoritaires) connaissent aussi des variations d'une année sur l'autre, tant en qualité qu'en quantité.

- la généralisation de méthodes d'analyses physiques de plus en plus performantes, permettant de savoir tout ce que contient un extrait, amène à refuser presque systématiquement un échantillon différent de celui de référence ou de celui de l'année précédente si chromatographie en phase vapeur, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire, spectroscopie infra-rouge...ne donne pas des spectres exactement superposables.

- les progrès énormes de la synthèse chimique qui font que maintenant aucun produit n'est infaisable, le seul frein étant son prix de revient par rapport au produit naturel équivalent.

Malgré cela, des plantes sont extraites actuellement pour en obtenir des parfums dont certains sont encore incomparables (Jasmin, Rose, Santal...)

II - LA PLACE DES PRODUITS NATURELS

Les sources naturelles sont soit végétales (les plus importantes), soit animales (de plus en plus abandonnées aujourd'hui).

Il est à noter que le pétrole est une source naturelle mais que son emploi n'est pas, à ma connaissance, direct, mais qu'il sert de base à l'industrie de transformation.

Les sources végétales sont utilisées sans transformation dans certains cas, par exemple lavande ou bois de santal, mais subissent dans la très grande majorité des cas des extractions pour avoir une odeur nettement plus concentrée et plus facilement utilisable.

Il est à noter que la même plante traitée par deux techniques d'extraction différentes peut donner deux odeurs assez nettement différentes.

III - BREF APPERCU HISTORIQUE

Jusqu'au moyen âge on faisait des eaux distillées parfumées, et l'huile essentielle qui surnageait a été un temps considérée comme indésirable.

Puis un médecin catalan, Arnolde de Villanova (1235-1311) à fait la première description d'une huile essentielle. Son intérêt portait surtout sur les qualités « médicales » de ces extraits.

Deux siècles plus tard, le grand médecin suisse Paracelse (1493-1541) émet la théorie de la quintessence (quinta essentia), qui serait la partie réellement efficace d'une drogue (on dirait principe actif aujourd'hui).

C'est à la même époque, qu'en Provence, des artisans obtenaient des huiles essentielles (documents du médecin strasbourgeois Brunschwig en 1500 et 1507) à partir du bois de genièvre, de romarin, d'aspic (appellation espagnole de la grande lavande).

A l'heure actuelle on fabrique (car il ne s'agit pas toujours d'une simple extraction) des huiles essentielles de deux manières.

3.1 - Extraction à la vapeur

Les matériaux subissant l'entraînement sont mis dans un alambic, où une grille empêche les produits de tomber dans le fond, qui est alimenté en eau ou en vapeur. La vapeur sort en passant à travers les matériaux et entraîne les produits que l'on veut extraire. Après refroidissement du distillat on obtient l'huile essentielle par décantation dans un séparateur florentin (décanteur). Les améliorations techniques

apportées depuis des siècles n'ont pas fondamentalement changé cette méthode.

Ainsi à Grasse (Sud est de la France) on prépare : vétiver, encens, myrrhe, benjoin...

3.2 - Expression

Technique essentiellement utilisée pour les hespéridées : bergamotte, citron, orange, pamplemousse, mandarine. Les produits désirés sont obtenus par simple pressage puis décantation.

3.3 - Enfleurage

Autre technique très ancienne de moins en moins pratiquée car très coûteuse. Dans l'antiquité elle était pratiquée avec des graines de sésame ou des amandes décortiquées et pelées.

Les fleurs saines et sèches, donc très fraîchement cueillies, sont déposées délicatement sur une couche de corps gras (ce peut être du saindoux, de la paraffine, de l'huile d'olive...) désaromatisé. Le contact dure de 16 à 72 heures selon les cas ; les fleurs sont renouvelées jusqu'à saturation du corps gras. On obtient ainsi une pommade qui est extraite par des solvants ; la graisse est à nouveau utilisée pour une autre série d'extractions. L'odeur obtenue est assez souvent différente de celle obtenue par les autres méthodes.

3.4 - Extraction directe par des solvants

Contrairement aux autres, cette technique est récente (fin du XIX^e siècle), parce que les solvants sont issus de l'industrie pétrolière.

On utilise le butane (à basse température), le pentane, les hexanes (y compris cyclo), mais les normes de sécurité de plus en plus strictes qui ont éliminé le benzène vont limiter leur emploi, car on a aussi utilisé des solvants chlorés dans certains cas.

Les essences concrètes (CONCRETES en abrégé) sont ainsi obtenues à partir de fleurs (jasmin, rose, narcisse, mimosa...) ou à partir de la tige aérienne de certaines plantes (lavande, verveine, sauge sclarée...).

Leur nom vient du fait que l'extrait est solide : c'est un mélange homogène (en général) de cires souvent inodores et des constituants odorants. L'extraction par l'alcool éthylique, dans lequel les cires sont insolubles, donne les essences absolues (ABSOLUES, en abrégé). Ce sont ces dernières qui sont utilisées en parfumerie.

Si par la même technique on extrait des végétaux secs (lichens, gommes, résine...) on obtient des RESINOIDES, souvent utilisés tels quels dans la composition de savons.

Le nombre de constituants d'une odeur naturelle est souvent très important (plusieurs centaines).

A titre d'illustration voici la liste des composés volatils responsables de l'odeur de la tige et de la feuille de tomate qui ont été identifiés ; et il peut y en avoir d'autres qui n'ont pas encore été identifiés et répertoriés. Cet extrait est très peu utilisé en parfumerie mais reste un bon exemple de la complexité chimique des essences contenues dans les plantes.

HYDROCARBURES			
<i>Monoterpènes</i> <i>sesquiterpènes</i>	<i>et</i>	cal arène	heptadécène-8 (T)
Myrcène		δ ² éléémène	heptadécadiène-6,9 (T)
α-p-diméthylstyrène		allo-aromadendrène	heptadécadiène-3,6,9 (T)
α-terpinène		aromadendrène	
limonène		Ar-curcumène	<i>hydrocarbures aromatiques</i>
β-ocimène cis		β-farnésène trans	
para-cymène			toluène
allo-ocimène		<i>hydrocarbures aliphatiques</i>	éthylbenzène
α-pinène			méta-xylène
β-pinène		<i>n</i> -décane	para-xylène
caryophyllène		<i>n</i> -undécane	1-butylbenzène
humulène		<i>n</i> -dodécane	α-méthylstyrène
bergamothène (T)		<i>n</i> -tétradécane	diméthyl-1,2 naphthalène
α-curcumène		<i>n</i> -pentadécane	triméthylnaphtalène
cuparène		<i>n</i> -hexadécane	tétraméthylnaphtalènes calaménène
		<i>n</i> -heptadécane	(mélange d'isomères)

ALCOOLS		
(Z)-hexène-3 o1-1	alcool benzylique	nérolidol
(E)-hexène-2 o1-1	linalol	

COMPOSES CARBONYLES		
<i>Aliphatiques</i>		
tridécanon-2	dihydrogéranylacétone	
Hexahydrofarnésylacétone	farnésylacétone (mélange d'isomères)	
<i>n</i> -hexanal	furfural	
(E)-hexène-2 al	nonadiène-2,4 al (T)	<i>aromatiques</i>
méthyle-6	heptène-5 one-2	décadiène-2,4 al (T)
octanone-2	carvone	benzaldéhyde
octanone-3	β-ionone	aldéhyde phénylacétique
nonanone-2	pipéritone	aldéhyde cuminique
décanone-2	isopipériténone	acétophénone
undécanon-2	géranylacétone (mélange d'isomères)	

ESTERS		
acétate de <i>n</i> -hexyle	salicylate de méthyle	<i>n</i> -hexanoate d'éthyle
acétate de (E)-hexène-2 yle	anthranilate de méthyle	<i>n</i> -heptanoate d'éthyle
acétate de (Z)-hexène-3 yle	cuminatate de méthyle	<i>n</i> -octanoate d'éthyle
propionate de (Z)-hexène-3 yle	hexanoate de méthyle	<i>n</i> -nonanoate d'éthyle
butyrate de (Z)-hexène-3 yle	laurate de méthyle	<i>n</i> -décanoate d'éthyle
acétate de benzyle	myristate de méthyle	laurate d'éthyle
propionate de benzyle	palmitate de méthyle	myristate d'éthyle
butyrate de benzyle	palmitoléate de méthyle	pendadécanoate d'éthyle
formiate de phényléthyle	stéarate de méthyle	palmitate d'éthyle
acétate de phényléthyle	oléate de méthyle	heptadécanoate d'éthyle
propionate de phényléthyle	linoaléate de méthyle	acétate de linalyle
<i>n</i> -butyrate de phényléthyle	linoaléate de méthyle	acétate d'□-terpényle
<i>n</i> -valérate de phényléthyle	nonadécanoate de méthyle	formiate de géranyyle
benzoate de méthyle	<i>n</i> -valérate d'éthyle	acétate de géranyyle

LACTONES		
γ -butyrolactone	γ -nonalactone	dihydrocoumarine
γ -valrolactone	γ -dcalactone	coumarine
γ -hexalactone	γ -undécalactone	spiroxabovolide
γ -heptalactone	γ -dodécalactone	
γ -octalactone	dihydroactinidiolide	

ACIDES		
actétique	<i>n</i> -heptanoïque	benzoïque
propionique	<i>n</i> -octanoïque	salicylique
isobutyrique	<i>n</i> -nonanoïque	cinnamique
<i>n</i> -butyrique	<i>n</i> -décanoïque	stéarique
métyle-2 butyrique	<i>n</i> -dodécanoïque (laurique)	oléique
métyle-3 butyrique	<i>n</i> -tétradécanoïque (myristique)	linoléique
<i>n</i> -valérique	<i>n</i> -hexadécanoïque (palmitique)	linoléique
<i>n</i> -hexanoïque	<i>n</i> -hexadécénoïque (palmitoléique)	

ETHERS		
<i>n</i> -pentyle-2 furanne	théaspinanes (deux isomères)	vératrole
<i>n</i> -octyl-2 furanne	oxyde de rose <i>trans</i> ,	méthyleugénol
périllène	thymol méthyléther (T)	élémicine

PHENOLS		
phénol	méthoxy-2 phénol	thymol
ortho-crésol	vinyl-4 méthoxy-2 phénol	eugénol
para-crésol	carvacrol	

DIVERS		
	Composés contenant un atome de soufre	
Etyle-2 thiophène	n-pentyle-2 thiophène	phenyl-2 thiophène
n-butyle-2 thiophène	iso-pentyle-2 thiophène	
	composes contenant un et deux atomes d'azote	
cyano-1 hexane	méthyl-2 isopropyl-5 nitrobenzène (T)	scatole
n-pentyle-1 pyrrole	indole	méthoxy-2 pentyle-3 pyrazine
	composés contenant un atome de soufre et un atome d'azote	
isobutyl-2 thiazole		
éthoxy-4 thiazole		

La complexité des compositions analysées fait que dans de nombreux cas il est difficile de reproduire des arômes de produits naturels exactement et que c'est toujours, ou presque, plus coûteux.

IV - QUELQUES ODEURS OU AROMES MYTIQUES

4.1 - Le Jasmin

A Grasse, on ne dit pas le jasmin, mais la fleur. Roi de l'été, ses fleurs sont cueillies avant la rosée et le lever du jour. Il ne reste plus une fleur dans le champ ; mais le lendemain matin il est à nouveau couvert de fleurs blanches.

Il faut environ 8000 fleurs pour faire 1 kg et 600 à 1000 kg pour obtenir environ 2,3 kg de concrète donnant 1 kg d'absolue.

Le jasmin a été introduit en Provence en 1560 par des navigateurs espagnols, en provenance d'Inde et d'Arabie.

Cette essence incontournable est à la base de nombreux parfums : 5 (Chanel), Joy (Patou), Arpège (Lanvin), Fleur de fleurs (Ricci), Calèche (Hermès), Diva (Ungaro), Diorella, Miss dior. Jasmin (le Galion) restitue son arôme pratiquement pur, alors que les autres sont des accords avec jacinthe, seringa, pivoine, gardénia, iris, lilas, mandarine, mousse, ambre...

4.2 - La rose

L'odeur de rose est une odeur mythique de la parfumerie de tous les temps. On devrait dire les odeurs car elles sont assez nombreuses. On se limitera à deux exemples.

Les premières extractions par des solvants remontent au début du 20^e siècle.

On plante 4 à 5000 pieds à l'hectare ; la floraison va de mai à mi-juin (environ 40 jours, moins s'il fait très chaud). Le rendement varie de 1500 à 3000 kg à l'hectare. Les pétales représentent 75% du poids de la fleur et contiennent 90% du parfum. Le maximum de concentration est atteint juste avant la chute des pétales. La cueillette se fait de 5 à 9 h car à midi il ne reste plus que 50 à 60 % des produits volatils et 20% seulement à 20 h.

Les productions sont en Bulgarie (rosa damascena : au pied du grand Balkan se trouve la plus grande roseraie du monde), au Maroc, au Pakistan, en Turquie...

En France on cultive la rosa centifolia, plutôt extraite pour l'absolue. Une bonne cueilleuse, car ce sont souvent des femmes, parvient à 0,5 kg de pétales à l'heure, sans les abîmer (car les diastases commencent aussitôt la décomposition et l'odeur change). En chiffre très moyens, car les variations sont très importantes, on obtient 0,2%

de concrète (éther de pétrole, benzène) donnant 60% d'absolue, ce qui fait un prix très élevé car il faut parfois 5000 kg de fleurs pour 1 kg d'absolue.

La composition de ces essences est extrêmement compliquée et beaucoup de fonctions chimiques sont présentes. Dans tous les cas l'alcool phényléthylique est présent et assez abondant, ce qui fait qu'on le retrouve dans toutes les compositions artificielles.

4.3 - Le safran

Le *Crocus Sativus* fournit le safran utilisé en cuisine et très peu en parfumerie. Ce sont les stigmates (partie supérieure du pistil, qui reçoit le pollen) que l'on recueille (floraison fin septembre, durant environ 3 semaines, mais une seule est vraiment pleine). On cueille les fleurs chaque jour très tôt le matin et sèche les stigmates sur feu de charbon de bois. La qualité du safran dépend beaucoup de ces opérations.

Il faut environ 150 000 fleurs pour 1 kg de safran frais. Le séchage divise ce poids par 5 ! Cela dépend des endroits, mais on obtient à peu près 5 kg de safran à l'hectare de culture. Vu les prix, les faux safrans et succédanés sont monnaie courante. Au Moyen Âge les fraudeurs étaient brûlés publiquement avec leur fausse marchandise. A Venise, des experts armés vérifiaient la pureté du safran vendu sur les marchés.

Le constituant principal est le safranal, complexé avec des sucres ; l'hydrolyse du safran permet d'en obtenir de 10 à 36 g par kilo. Les autres produits présents ont des structures voisines.

4.4 - Le santal

Pour obtenir l'essence de santal (essentiellement le santalol) il faut abattre les arbres, de quinze ans d'âge au moins, les réduire en sciure et extraire la matière active. Bien que le rendement soit élevé (6 à 8,5% d'extrait par l'alcool éthylique ou le benzène, dont 91 à 92% de

santalol, ce qui est beaucoup plus que les autres plantes) l'extraction est destructrice et il faut du temps pour faire pousser les arbres. Cela a posé des problèmes en Inde il y a quelques années car il n'avait pas été prévu un renouvellement suffisant des plantations. La conséquence a été une forte augmentation du prix de l'essence de santal.

4.5 - La vanille

Orchidée importée des Amériques à Madagascar, aux Comores, à Java, à la Réunion... sans l'abeille (Trigone ou Mélipone) qui sert à faire la pollinisation (remplacée très partiellement par le colibri).

Les Aztèques en parfumaient le cacao et nous continuons toujours à le faire.

Il existe environ 40 espèces (la principale étant la *Vanillia plantifolia*). Dans l'hémisphère sud la floraison va d'octobre à décembre ; dans l'hémisphère nord elle se fait en avril et mai.

La pollinisation est donc artificielle (Edmond Albius, 1842, jeune esclave de la Réunion âgé de 12 ans) et le fruit se récolte 6 à 14 mois plus tard. Le maximum de production se fait avec des plantes de 3 à 7 ans et la durée d'une plantation est de 10 ans. On obtient de 65 à 200 kg de vanille verte à l'hectare, qui perd de 50 à 80% de son poids pendant la préparation (compliquée), car la vanille verte est pratiquement inodore.

Du point de vue chimique on trouve beaucoup de produits différents par analyse d'un extrait de vanille naturelle, mais un produit domine (associé à des sucres dans la gousse) : la vanilline, 4-hydroxy 3-méthoxybenzaldéhyde, composé simple dont on a évidemment fait très tôt la synthèse (1874 par Hermann et Tiermann).

4.6 - Les produits de la synthèse

L'essor considérable de la chimie organique depuis le XIX^e siècle a fourni un nombre important de produits odorants pour la parfumerie, et continue de le faire. Ce sont plusieurs milliers de produits qui sont répertoriés et utilisés actuellement.

Leurs origines sont diverses, et l'on peut distinguer :

- les produits d'hémisynthèse : on fait des modifications chimiques pas trop importantes sur des produits naturels assez évolués ;
- les produits naturels peu chers et suffisamment abondants pour faire une transformation plus importante. Par exemple l'essence de térébenthine fournit des pinènes à quelques euros le kilo ;
- les produits issus d'une synthèse totale dont les bases peuvent être des coupes pétrolières (produit naturel peu cher pour la chimie). Par exemple le citral (très forte odeur de citron) est fait à bas prix à partir de composés issus de dérivés du pétrole.

Ces produits artificiels sont parfois à l'origine de parfums ou de familles de parfums dont le succès ne s'est pas démenti depuis des décennies.

Darzens, chimiste français dont une réaction porte le nom, a fait au début du XX^e siècle le « méthylnonylacétaldéhyde » en grande quantité.

Cela a constitué le point de départ de toute une série de parfums célèbre, justement appelés aldéhydiques : Arpège (Lanvin 1927), Madame (Rochas 1960), Climat (Lancôme 1968), 5 (Chanel 1921), Paris (St Laurent 1983), souvent associés à des notes florales.

Si ces produits se sont implantés c'est que leurs qualités sont supérieurs à leurs défauts.

Une anecdote permet d'illustrer une des qualités des produits de synthèse : un parfumeur Belge avait créé un petit parfum agréable, il y a quelques années, contenant de l'essence de bouleau. Le succès l'a rapidement mis face à un problème auquel il n'avait pas pensé : pour

satisfaire la demande il lui fallait une quantité d'essence supérieur à la production mondiale, ce qui ne serait pas arrivé avec un composé issu de la synthèse.

V - LA DIFFICILE RELATION STRUCTURE – ODEUR

Le rêve de tout chimiste parfumeur serait de trouver une relation entre la structure chimique d'un composé et son odeur. Des publications font état d'études dans ce domaine ; les résultats obtenus sur les variations dans une famille limitée ne sont pas généralisables. Car une vraie relation structure – odeur doit fonctionner dans les deux sens : il faut pouvoir prédire la nature de l'odeur d'une molécule donnée mais aussi l'inverse de façon à avoir une relation objective, ce qui n'est pas encore le cas, loin s'en faut.

Voici un exemple illustrant cette difficulté avec l'odeur de jasmin. Le classement suivant est celui d'un parfumeur, un autre aurait peut être (sans doute ?) un classement différent.

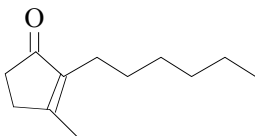


FIGURE 1 : Isojasmone pure
Odeur florale douce très intense en solution très étendue

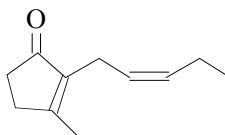


Figure 2 : Cis jasmone
Odeur florale chaude, sous note épicée. A été cependant un peu surestimée ; composant du jasmin naturel.

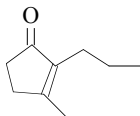


FIGURE 3 : dihydrojasmone
Comme la précédente avec en plus une Odeur de myrrhe et de céleri (handicap).

Autres composés à odeur de jasmin.

Pour montrer qu'il est difficile d'avoir une relation structure odeur voici d'autres composés à odeur de jasmin.

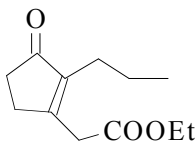


FIGURE 4 : *dihydrojasmonate de méthyle*

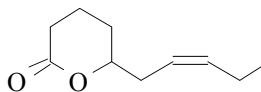


FIGURE 5 : *Cis pent-2'-énylpentanolide*

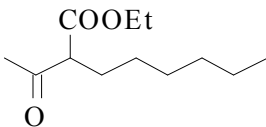


FIGURE 6 : *α-hexylacétoacétate d'éthyle*

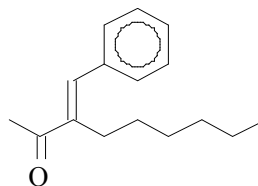
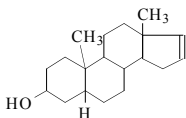
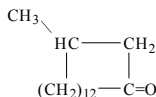


FIGURE 7 : *α hexylbenzalacétone*

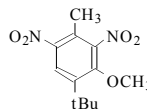
Dans le même ordre d'idée, l'odeur de musc peut venir de produits de structures chimiques très nettement différentes.



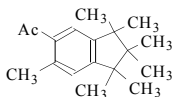
Δ^{16} -androsten-3-ol



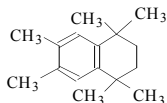
Muscone



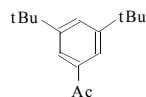
Musk ambrette



6-acétyl-1,1,2,2,3,3,5-heptaméthylindane



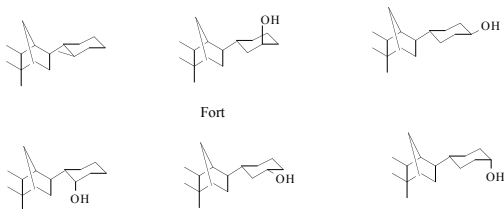
7-acétyl-1,1,4,4,6-peutaméthyl tetrahyronaphtalène



3,5-di-tertbutyl acétophénone

A l'intérieur de la même famille de molécules on peut aussi rencontrer des surprises.

Parmi les six molécules suivantes, une seule a une odeur boisée, les autres étant sans odeur. Si un chimiste fait, par un malheureux hasard, la synthèse des molécules qui n'ont pas d'odeur et, lassé par cette série non odorante, abandonne avant de faire la sixième, il sera passé à côté d'une molécule intéressante.



VI - CONCLUSION

La parfumerie est une technique (un art ?) aussi vieille que l'humanité. Au cours des siècles la science chimique y a pris une place de plus en plus grande. L'usage des essences naturelles en a été d'autant diminué. Un certain nombre d'entre elles, pour l'heure encore irremplaçables, résistent très bien malgré les prix élevés et la non homogénéité des productions. Avec la raréfaction du pétrole et la forte augmentation de son prix, il se peut que les substances naturelles reprennent une part plus importante du marché.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] - Pour de nouvelles méthodes d'extraction par assistance micro-ondes voir :
Lucchesi, ME ; Chemat F et Smdja J ; Flavour Fragr.J. 2004 ; 19 ; 134 – 138
Lucchesi, M E ; Chemat F et Smadja J ; J. Chromatogr. A 1043 (2004) 323 327
- [2] - Garnero, J et Joulain, D. VIII^e Congrès International Des Huiles Essentielles, Octobre 1980, Cannes, p 390 – 393
- [3] - Van der Gen, A ; Parf. Cosm. Sav. France 1972 ; 2 (8) ; 356-370

Pour une revue complète sur les formules chimiques et la composition de certains parfums, voir la série : Chemical Technologie Reviw ; Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA (plus de 200 volumes).

Pour une bibliographie plus générale sur la parfumerie voir le site de l'ISIPCA, 36, rue du parc de Clagny 78000 Versailles France ; [http ;//www.aeae-isipca.com/](http://www.aeae-isipca.com/)