

Une réaction permettant de déceler l'indol dans les parfums des fleurs

par

E. VERSCHAFFELT.

Les travaux de M. A. Hesse ont largement contribué, dans ces dernières années, à élucider la composition chimique de quelques-unes des essences auxquelles est dû le parfum des fleurs. Parmi les résultats de ces recherches, un des plus curieux consiste assurément en ce que l'auteur a pu mettre hors de doute la présence, en quantité d'ailleurs restreinte, de l'indol dans certains parfums floraux du commerce. Ce fut d'abord dans l'essence de jasmin (*Jasminum grandiflorum* L.), obtenue par le procédé d'enfleurage, tel qu'il est usité dans le midi de la France, que M. Hesse démontra l'existence d'indol ¹⁾; peu après dans l'essence de néroli (= fleur d'oranger, *Citrus Bigaradia* Risso ²⁾), où cette découverte vient d'être récemment confirmée par les chimistes de la maison Schimmel ³⁾.

L'identification de l'indol dans ces deux produits s'est opérée entre autres au moyen de la réaction qu'il donne avec l'acide picrique, l'addition de cette substance aux portions moins volatiles, recueillies lors de la distillation fractionnée, ou même à l'essence brute, fournissant directement les aiguilles rouges caractéristiques du picrate

1) *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 32. 1899. p. 2611, et Bd. 34. 1901. p. 2916.

2) *Journ. f. prakt. Chemie.* II. R. Bd. 66. 1902. p. 504. (en collaboration avec M. O. Zeitschel).

3) *Bericht von Schimmel & Co.* Oktober 1903. p. 56.

d'indol. Je crois être en mesure d'indiquer une autre réaction du même corps, présentant le grand avantage d'être applicable aux parfums en train de se dégager des fleurs vivantes, et qui permettra d'en rechercher avec une grande facilité la dispersion dans la série végétale.

J'indiquerai d'abord la manière d'opérer; elle m'a servi en premier lieu à déceler l'indol chez le *Jasminum Sambac* Ait., espèce habitant l'Asie tropicale, renommée pour son parfum, et qui chez nous fleurit abondamment en serre chaude d'avril à novembre environ.

Si l'on place au fond d'un gobelet ou d'un cristallisoir un tampon d'ouate, ou mieux de coton de verre, imbibé d'acide oxalique concentré, et que là-dessus, interposant une petite plaque imperméable, un couvre-objet par exemple, on dépose une fleur de jasmin fraîche éclosé, on verra généralement, au bout d'une demi-heure à une heure, le tampon, tout autour de la fleur, prendre une teinte rose, qui ira s'accentuant de plus en plus, en se fonçant d'une légère pointe de violet. Fréquemment, au bout de quelques heures, la coloration aura envahi le tampon tout entier.

Cette réaction est due au dégagement de vapeurs d'indol. Il y a quelques années déjà, M. J. Gnezda a signalé que l'acide oxalique, fondu en présence d'un trace d'indol, fournit un produit de condensation rouge ¹⁾. Il est facile d'observer instantanément cette réaction dans une éprouvette; le liquide se prend par le refroidissement en une masse cristalline qui conserve la teinte rouge violacé. De même, si l'on mélange intimement à froid, dans un mortier, en présence d'un peu d'eau, de l'acide oxalique et quelques paillettes d'indol, le mélange présentera après évaporation de l'eau une teinte rose plus ou moins foncé. Si enfin on dépose ou frotte une toute petite quantité du même corps

1) *Compt. rend. Ac. Sc. Paris.* t. 128. 1899. p. 1584.

à la surface de coton de verre imbibé d'acide oxalique, le tampon prendra la même teinte que lui communiquent les produits volatils s'exhalant des fleurs du jasmin sambac. D'autres acides bibasiques donnent une coloration semblable, mais moins belle en général que l'acide oxalique.

Il est vrai que la réaction ci-dessus décrite n'est pas absolument limitée à l'indol. M. Gnezda cite quelques corps qui se comportent à peu près de même; mais ce sont des substances chimiquement très voisines de l'indol, le scatol et l'*a.* méthylindol par exemple. Si donc il serait certainement imprudent de conclure tout de suite à l'existence de l'indol lui-même dans tel parfum qui donne la réaction avec l'acide oxalique, celle-ci n'en serait pas moins précieuse en ce qu'elle permet de déceler un groupe de substances bien délimité et fort important. Pour ce qui concerne le *J. Sambac* d'ailleurs, la probabilité est fort grande que ce soit bien l'indol qui produit le phénomène de coloration, puisque c'est le seul dérivé de ce genre que M. Hesse ait pu isoler de l'espèce voisine *J. grandiflorum*. Je ne dispose pas pour le moment d'exemplaires de cette dernière plante, mais il n'y a guère de doute que ses fleurs ne fournissent la même réaction colorée.

J'ajouterais que ni l'anthranilate de méthyle, très répandu dans les essences florales, ni le pyrrol, dont des traces y ont été pour le moins soupçonnées, ne colorent l'acide oxalique. Le fait n'est pas sans quelque importance, vu certaines relations génétiques qui unissent ces corps au groupe de l'indol.

Les fleurs d'oranger se prêtent tout aussi bien que celles de jasmin à l'expérience telle que je l'ai décrite, et donnent même une coloration d'une teinte particulièrement intense. Déjà les boutons livrés par le commerce pour la confection des bouquets sont fort propres à démontrer l'exhalaison d'indol, quand on a soin de les ouvrir un peu en faisant bailler les pétales. Ici la démonstration directe de la pré-

sence d'indol a été fournie, et il ne saurait être question d'un dérivé voisin.

Cependant les corps indoliques ne paraissent pas être fort répandus dans les parfums floraux. J'ai examiné un assez grand nombre de fleurs fraîches sans obtenir jusqu'ici de résultats positifs que chez les deux espèces que j'ai nommées. Il serait fastidieux de donner la liste des espèces mises à l'épreuve, et je me contenterai de nommer quelques plantes dont le parfum attire l'attention par son intensité, sans que des corps volatils colorant l'acide oxalique y puissent être décelés. Ce sont notamment les: *Hyacinthus orientalis* L., *Hedychium coronarium* Hook., *Epidendrum ciliare* L., *Vanda tricolor* Rchb. f., var. *suavis* Lindl., *Nymphaea zanzibariensis* Casp., *Hesperis matronalis* L., *Philadelphus coronarius* L., *Spiraea filipendula* L., *Rosa* (quelques variétés cultivées), *Robinia Pseudacacia* L., *Syringa vulgaris* L., *Acokanthera spectabilis* Hook. f., *Heliotropium peruvianum* L., *Gardenia florida* L., *Sambucus nigra* L., *Lonicera Caprifolium* L. L'odorat d'ailleurs, dans le parfum complexe du jasmin et de l'oranger, perçoit nettement l'arôme particulier dû à l'indol, et cette odeur ne paraît guère commune chez nos fleurs.

Je n'ai mentionné jusqu'à présent que des expériences faites sur des fleurs cueillies, et conservées dans cet état pendant un temps plus ou moins long. Or les fleurs n'ayant en général qu'une faible longévité, on pourrait aisément douter si les phénomènes observés chez ces organes séparés de la tige sont bien réellement normaux. Justement, dans la méthode par enfleurage, les fleurs cueillies sont également abandonnées à elles-mêmes, pendant vingt-quatre heures en général, entre des châssis superposés encadrant des plaques de verre; celles-ci sont recouvertes d'une mince couche de graisse, qui absorbe les matières volatiles exhalées. M. Hesse a eu le mérite

de démontrer l'exactitude d'une opinion déjà antérieurement exprimée par M. J. Passy ¹⁾, suivant laquelle certaines fleurs tout au moins continuent dans ces conditions à dégager leurs essences, et en fournissent ainsi une quantité bien plus considérable que ce qu'elles en renferment à un moment donné. Comparant le poids d'essence que l'on peut extraire soit par distillation soit par macération avec ce que l'on retire de la pommade d'enfleurage, M. Hesse calcula que les fleurs de jasmin exhalent en vingt-quatre heures environ neuf fois ²⁾, celles de tubéreuse même treize fois ³⁾ la quantité d'essence qu'elles contiennent toute formée. Mais on conçoit que ces rapports ne puissent donner qu'un idée approchée du phénomène.

Or a-t-on le droit d'admettre que sur la tige la fleur se comporterait exactement de même? Un fait certain, c'est que la composition chimique de l'essence obtenue par enfleurage peut différer assez notablement de celle que l'on retire directement des fleurs. ⁴⁾ Cela résulte déjà de la comparaison entre les constantes physiques et chimiques des substances obtenues suivant les deux procédés; l'analyse montre d'ailleurs directement que les proportions relatives des divers constituants n'y sont pas les mêmes. Mais il y a plus. Il semble, d'après les recherches de M. Hesse, que des corps non décelables dans les extraits des fleurs puissent faire leur apparition au nombre des produits d'enfleurage. Ce point a été l'objet d'une contro-

1) *Compt. rend. Ac. Sc. Paris.* t. 124. 1897. p. 783.

2) *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 33. 1900. p. 1589. — Bd. 34. 1901. pp. 293 et 2916.

3) *ibid.* Bd. 36. 1903. p. 1459.

4) Voir A. Hesse und F. Müller. *ibid.* Bd. 32. pp. 565 et 765; Bd. 33. p. 1585 et Bd. 34. p. 2921 pour l'essence de jasmin; A. Hesse und G. Zeitschel. *Journ. prakt. Chem.* Bd. 64. 1901. p. 245 pour l'essence de fleurs d'oranger.

verse qu'il suffira de signaler ici sans insister¹⁾, et qui paraît définitivement tranchée dans le sens que je viens d'indiquer.

Pour ce qui concerne l'indol, la question a un intérêt direct, car cette substance ne se rencontre pas dans l'essence de jasmin obtenue soit par distillation, soit par macération, seulement dans la pommade d'enfleurage.²⁾ N'est-elle donc pas un produit normal de la fleur? Je n'ai pu examiner la chose chez le *Jasminum grandiflorum*; mais pour le *J. Sambac*, je puis affirmer que le parfum exhalé par les fleurs sur la plante renferme de l'indol. Pour le démontrer, j'ai coiffé au moyen d'une pince et d'un support, sur un exemplaire de jasmin sambac, une cyme portant une fleur éclosée, d'un cristallisoir renfermant un tampon de coton de verre imbibé d'acide oxalique; au bout de peu de temps en général, j'ai vu la coloration rose devenir perceptible. A moins donc que le *J. grandiflorum* ne se comporte d'une manière absolument différente, je crois, avec M. Hesse, fort probable que certaines substances puissent se dégager des fleurs à mesure qu'elles sont élaborées, sans jamais s'y accumuler en quantité notable. Cela serait le cas pour l'indol chez le jasmin; il semble en être de même du salicylate de méthyle chez la tubéreuse. D'autres corps, tels que l'anthranilate de méthyle, bien qu'ils puissent être retirés des organes floraux eux-mêmes, sont constamment émis dans l'atmosphère, et par suite bien plus abondants dans l'essence obtenue par enfleurage. Chez l'oranger, l'indol rentre probablement dans cette dernière catégorie, car ici on le trouve également dans les produits de la distillation.

1) E. Erdmann contra A. Hesse. *Ber. deutsch. chem. Ges.* divers articles dans les Bd. 34 et 35; voir aussi Bd. 36. 1903. p. 1459.

2) A. Hesse, *ibid.* Bd. 32. p. 2611; Bd. 33. p. 1585; Bd. 34. p. 2923.

Du reste, le cours normal de la vie florale pourrait parfaitement bien s'accompagner de modifications dans la composition des parfums. C'est ce qui résulte déjà de différences observées dans l'arôme de certaines fleurs suivant l'heure de la journée ¹⁾. Mais ceci ne concerne probablement pas l'indol, chez le jasmin tout au moins; il est remarquable en effet que l'essence retirée par distillation de fleurs de jasmin ayant séjourné vingt-quatre heures à l'air libre ne renfermait pas trace d'indol, et que ce corps faisait également défaut dans l'essence distillée des fleurs de déchet, sortant des châssis d'enfleurage ²⁾. Et cependant les propriétés générales de ces produits différaient assez notablement de ce que fournissent les fleurs fraîches.

Je remarquerai en outre que les corolles de jasmin sambac tombées après le floraison ne tardent pas, même avant que d'être fanées, à perdre leur odeur, et cessent en même temps d'émettre des vapeurs colorant l'acide oxalique.

Dans un autre ordre d'idées, le procédé dont je me suis servi peut renseigner, bien qu'assez grossièrement, sur l'organe spécialement chargé de la production d'indol. L'odorat, après dissection prudente des fleurs, a déjà plusieurs fois renseigné sur la partie dont se dégagent des matières volatiles, sans parler des tentatives de localisation microchimique ³⁾. Chez le *Jasminum Sambac*, on s'assurera sans peine, en soumettant séparément à l'examen les lobes de la corolle et le tube, que seuls les premiers exhalent de l'indol, comme ils sont les seuls à sécréter des substances odorantes. Le calice et les orga-

1) E. Mesnard. *Ann. Sc. nat. Botan.* 7e sér. t. 18. 1893. p. 345.

2) A. Hesse. *Ber. deutsch. chem. Ges.* Bd. 34. p. 2925.

3) Voir E. Mesnard. l. c. pp. 318 et ssv.; où l'on trouvera aussi la littérature du sujet.

nes reproducteurs proprement dits sont inodores, et ne colorent pas davantage l'acide oxalique.

Je crois en terminant pouvoir exprimer ma conviction qu'un dispositif, tel que je l'ai décrit, où l'on provoque directement une réaction avec les matières volatiles émises par les fleurs, et qui rappelle le procédé d'enfleurage reconnu empiriquement le meilleur pour la récolte des essences florales, rendra encore de grands services dans l'analyse chimique des parfums. Peut-être la présente note engagera-t-elle à d'autres recherches dans ce sens.