

Les applications en
parfumerie et arômes
des dérivés de l'huile de ricin

Daniel JOULAIN

C.E.C.M. Marseille - 28 février 2025



Ricinus communis L.

JEAN GARNERO

Recherche - Contrôle Développement des Éts ROBERTET, Grasse

L'huile de Ricin et ses applications dans l'industrie des parfums et des arômes

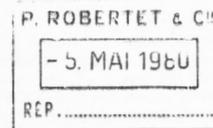
Rivista Italiana E.P.P.O.S. Octobre 1973

Tiré a part de la Rivista Italiana Essenze, Profumi, Piante Officinali, Aromi, Saponi, Cosmetici, Aerosol - Octobre 1973

R. Massoni, Directeur Technique Société Française du Ricin, Marseille

R. MASSONI,
Docteur-Ingénieur,
Directeur Technique
de la Société
Française du Ricin
à Marseille.

Ricin et oléochimie



*Frank. du mignol @ univ = hllh/hp
proposés a utiliser
d'huile de Ricin
OCL, 2012, 19
10-15*

L'HUILE de ricin évoque pour certains (d'entre nous) la petite cuillère remplie d'un liquide visqueux, insipide et nauséux que de chères mains nous faisaient avaler par un matin blême contre la récompense bien illusoire d'une sucrerie blâtement sucée. Cependant l'huile de ricin ne serait pas ce qu'elle est si ses emplois étaient limités à cet usage, disons pharmaceutique. Bien au contraire, et la réussite du ricin est la pour nous en administrer la preuve éclatante, cette huile est digne d'intérêt et l'on peut dire même qu'elle est l'un des piliers de l'oléochimie.

Notons cependant que la littérature est peu abondante à son sujet, car sur huit mille publications traitant de l'huilerie industrielle parues ces dix dernières années, deux cents étaient consacrées au ricin dont 40 % au ricin déshydraté et à ses emplois.

Le Ricin, *ricinus communis*, est une plante vivace appartenant à la famille des euphorbiacées, appelé selon les régions, Palma Christi, Castor Oil plant, Tartago. C'est une très belle plante possédant de nombreuses variétés, annuelle dans nos régions ou elle ne dépasse pas deux mètres, et où elle est souvent utilisée comme plante ornementale.

Dans les climats chauds, c'est une plante vivace, arborescente, ayant de 5 à 12 mètres de haut. Le fruit est une capsule tricoque, épineuse qui s'ouvre élastiquement en projetant ses trois graines.

Ce phénomène, appelé désiccance, peut être évité par sélection génétique.

La plupart du temps cette plante n'est pas cultivée, et l'on se contente de récolter les graines avant l'éclatement du fruit. On sépare les graines

de leur enveloppe qu'il convient d'éliminer avec soin, car ces coques fort siliceuses sont très abrasives, et détérioreraient rapidement les presses continues d'huilerie.

Les graines sont ensuite séchées et ce séchage est très important pour la qualité de l'huile obtenue.

Les graines contiennent environ 50 % d'huile, mais aussi des matières albuminoïdes, des sucres, des sels, de la cellulose, enfin des produits particuliers conférant une grande toxicité aux graines et aux tourteaux.

La graine contient de plus une enzyme lipasique parfois utilisée pour hydrolyser les huiles et qui est responsable de l'acidification de l'huile de ricin en cours du stockage des graines, si elles sont par trop humides.

Préparation de l'huile.

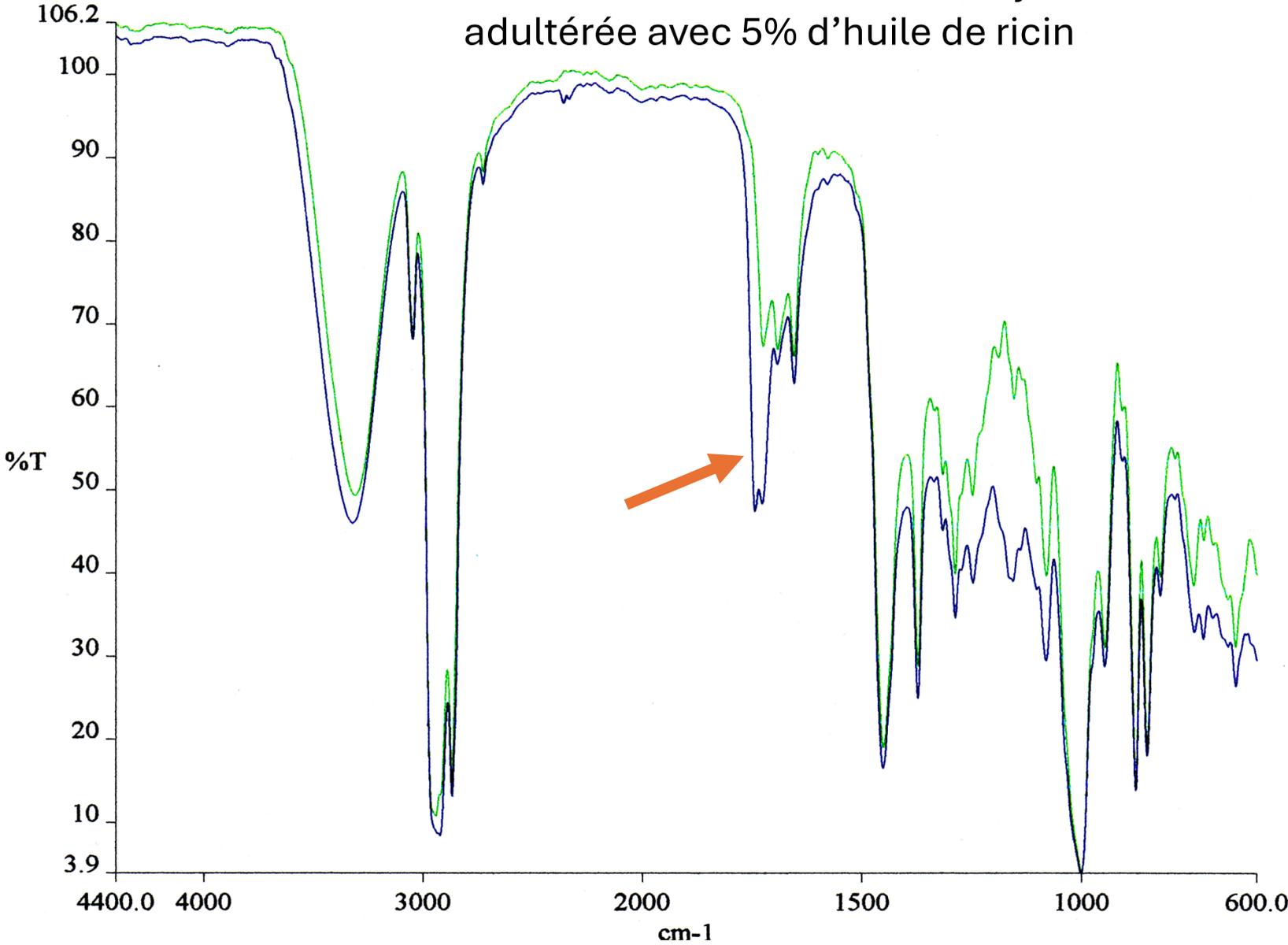
Le traitement des graines en vue d'en extraire l'huile, se fait soit dans les pays d'origine, soit dans les ports de réception des graines.

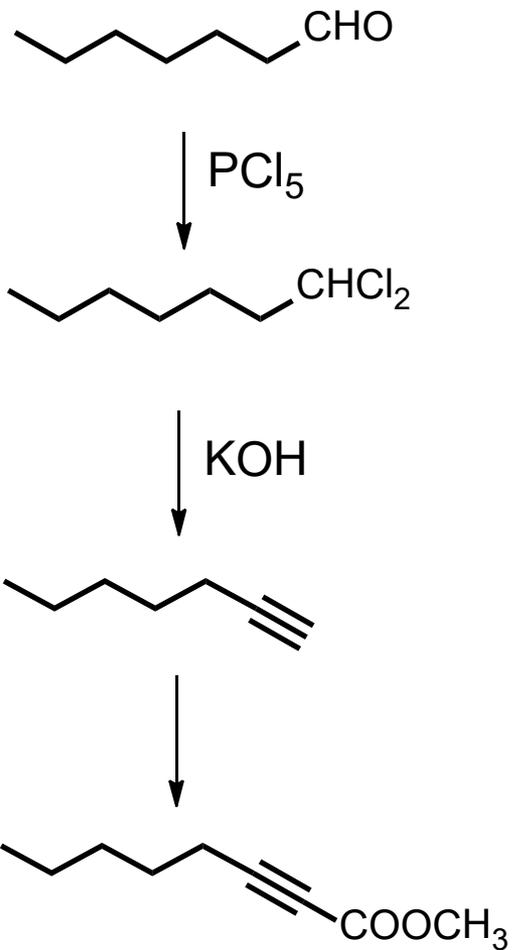
La toxicité des graines et du tourteau oblige à séparer les huileries de ricin des autres huileries afin d'éviter tout mélange accidentel du tourteau ou des graines.

On distingue deux procédés : le système continu et le système discontinu.

Ce dernier utilise deux pressions successives aux presses hydrauliques. La seconde pression étant considérée comme d'une qualité inférieure, car l'on chauffe le gâteau avant pression et l'huile est colorée et acide...

Huile essentielle de santal « Mysore »
adultérée avec 5% d'huile de ricin





C. Moureu et R. Delange
1901 -1904

2-octynoate de méthyle
Folione, MHC
FEMA 2729

0,6% dans *Fahrenheit* (J-L. Sieuzac, pour Dior, 1988)

1,4 millions de flacons vendus durant les 3 premiers mois

Huile de ricin

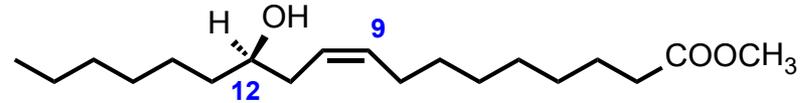
C7 + C11

FEMA 2263

hydrolyse

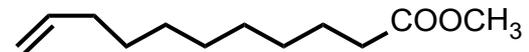
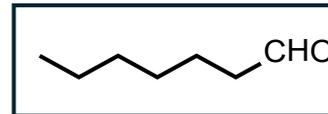
acides + glycérol

méthanolyse

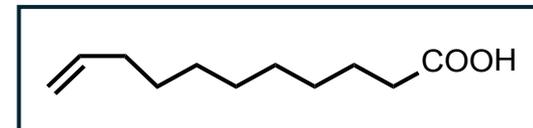


(12*R*,9*Z*)-ricinoléate
de méthyle (85%)

craquage thermique
550°C, 2 min, 12 Kg

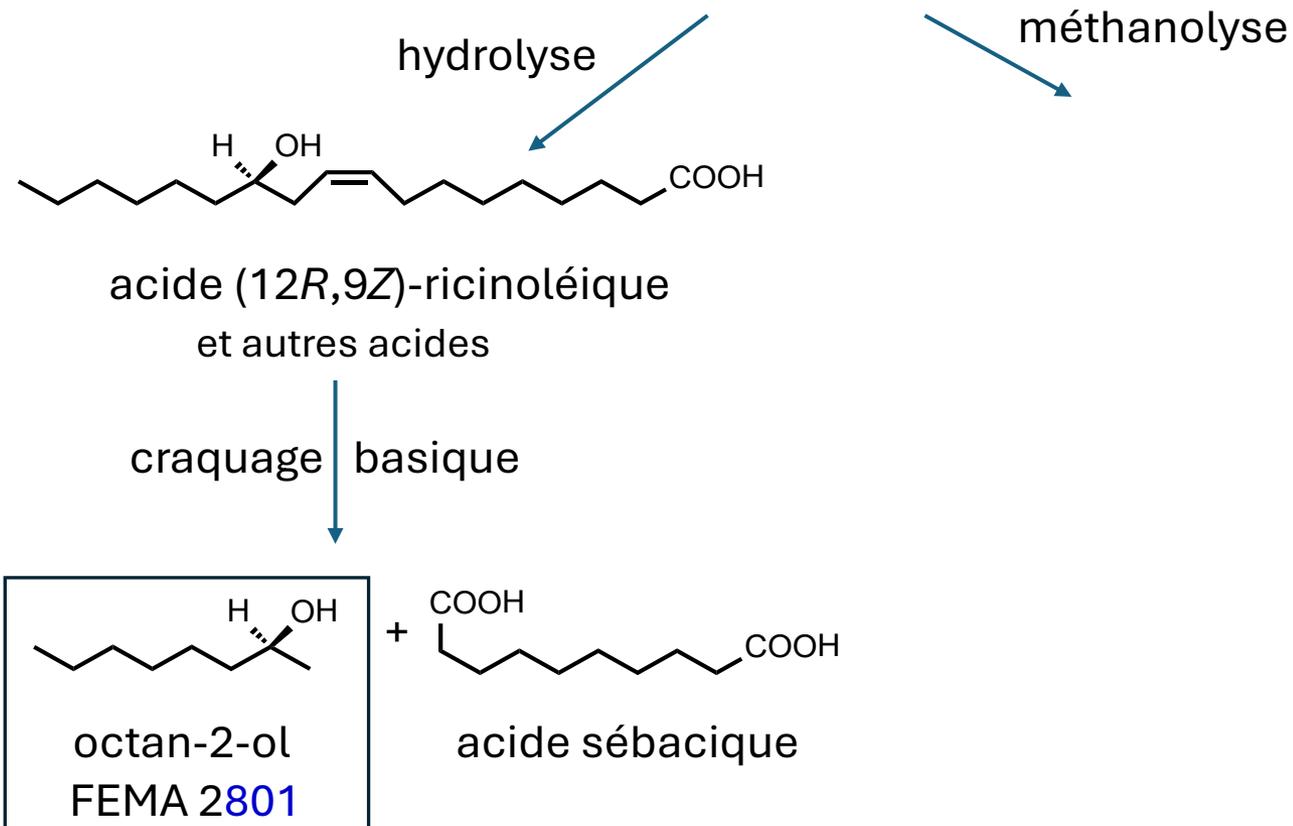


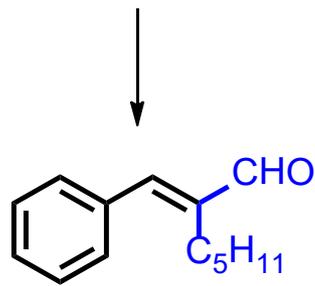
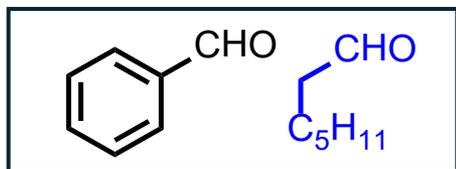
hydrolyse



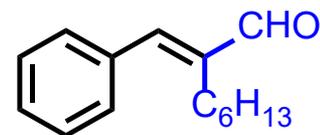
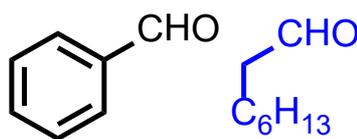
Huile de ricin

C8 + C10

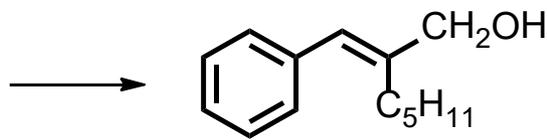




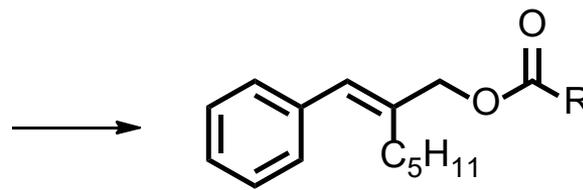
FEMA 2061



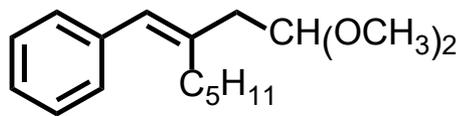
FEMA 2569



FEMA 2065

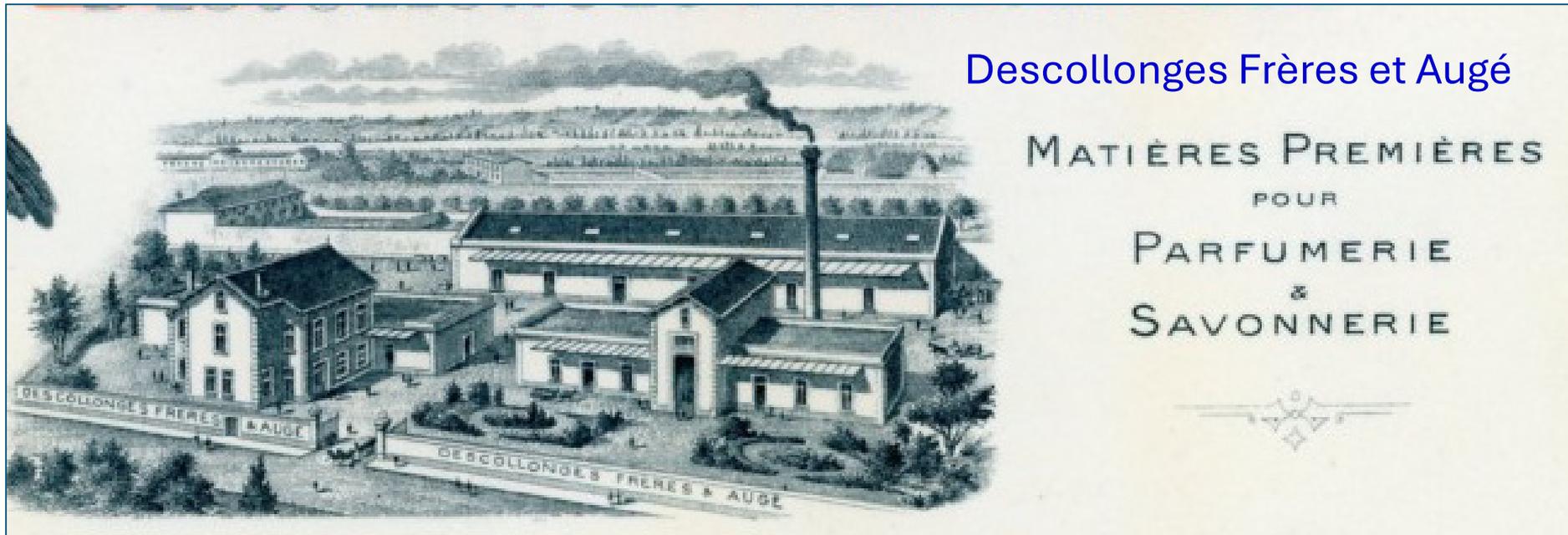


- R = H : FEMA 2066
- R = CH₃ : FEMA 2064
- R = *i*-C₄H₉ : FEMA 2067

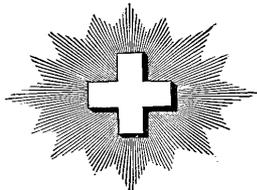


FEMA 2062

1930 → FLOSAL (« Aldéhyde Amyl Cinnamique »)
développé dès 1922



EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. August 1928

Nr. 127159

(Gesuch eingereicht: 1. März 1927, 18 $\frac{3}{4}$ Uhr.)
(Priorität: Deutschland, 2. Juli 1926.)

Klasse 36 o

Zusatzpatent zum Hauptpatent Nr. 125473.I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.
(Deutschland).

Verfahren zur Darstellung von 1-Oxo-2-pentyl-3-phenyl-propen-2.

Gemäß dem Verfahren des Hauptpatentes wird 1-Oxo-2-methyl-3-phenyl-propen-2 dargestellt durch Kondensation von Benzaldehyd mit 1-Oxo-propan in organischen Lösungsmitteln und in Gegenwart alkalischer Stoffe und höchstens geringer Wassermengen.

In analoger Weise gelangt man zum 1-Oxo-2-pentyl-3-phenyl-propen-2 (α -Amyl-zimtaldehyd), wenn man im Verfahren des Hauptpatentes das 1-Oxo-propan durch 1-Oxo-heptan (Oenanthaldehyd) ersetzt.

Beispiel:

Man mischt 275 Teile Benzaldehyd mit einer Lösung von 20 Teilen Kaliumhydroxyd in 480 Teilen Alkohol und tropft innerhalb fünf Stunden 200 Teile 1-Oxo-heptan zu. Nach Entfernung des Lösungs- und Kondensationsmittels erhält man in guter Ausbeute 1-Oxo-2-pentyl-3-phenyl-propen-2 als gelbe Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 280 bis 286°, unter 9 bis 10 mm Druck bei 154 bis 155° siedet.

Statt des Äthylalkohols kann man auch andere Lösungsmittel verwenden, zum Beispiel Methylalkohol oder Butylalkohol. Die höchst zulässige Wassermenge im Reaktionsgemisch beträgt 20 %.

Das bisher nicht bekannte Erzeugnis soll für sich oder nach weiterer Umwandlung als Riechstoff oder als Ausgangsstoff für andere technisch wertvolle Verbindungen dienen.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Darstellung von 1-Oxo-2-pentyl-3-phenyl-propen-2, dadurch gekennzeichnet, daß man Benzaldehyd mit 1-Oxo-heptan in organischen Lösungsmitteln und in Gegenwart alkalischer Stoffe und höchstens geringer Wassermengen kondensiert.

Das Erzeugnis stellt eine gelbe Flüssigkeit dar, die unter gewöhnlichem Druck bei 280 bis 286° und unter 9 mm Druck bei 154 bis 155° siedet.

I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.

Vertreter: NAEGELI & Co., Bern.

Demande du 1^{er} mars 1927

Mitteilung aus dem Staatlichen Chemisch-Pharmazeutischen Forschungsinstitut Moskau

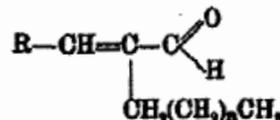
Über die Kondensation des Heptanals mit aromatischen Aldehyden

Von

B. N. Rutowski und A. I. Korolew

(Eingegangen am 22. Mai 1928)

Die Angaben über die Kondensation des Heptanals mit Aldehyden sind sehr spärlich und man findet in der Literatur fast keine Angaben über Produkte, welche bei dieser Kondensation entstehen. Obwohl Heptanal von mehreren Forschern für verschiedene Arbeiten als Ausgangsstoff gebraucht wurde, scheint es merkwürdigerweise in der uns interessierenden Richtung am wenigsten erforscht zu sein. Als älteste Angabe findet man die Kondensation von Perkin¹⁾, welcher 2 Mol. Heptanal kondensierte und dabei 6-Methylal-tridecen-(6) — Önanthylidenönanthol — erhielt. Über die Kondensation mit aromatischen Aldehyden fehlen die Angaben vollends, dagegen findet man bei Iwanow²⁾, daß er die Kondensation mit Furfuröl durchgeführt und 1-(α -Furfuryliden)-heptanal erhalten hat. Es war zu erwarten, daß auch mit aromatischen Aldehyden die Kondensation regelmäßig verlaufen wird und das dabei erhaltene Produkt der allgemeinen Konstitution I entsprechen wird:



wobei R ein aromatischer Rest sein sollte.

Verbindungen ähnlicher Konstitution können in verschiedenen Richtungen Interesse haben, besonders als Riechstoffe.

¹⁾ Ber. 15, 2804 (1892).

²⁾ Bull. soc. chim. [4] 85, 1658; Chem. Zentralbl. 1925, I, 1808.

J. Prakt. Chem. 1928

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 952.985

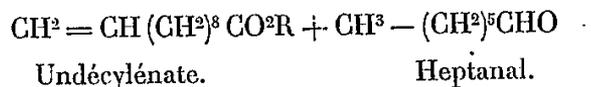
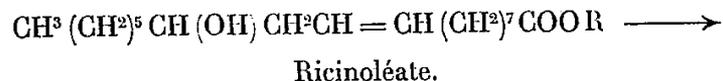
Procédé pour la pyrolyse d'esters ricinoléiques. (Invention : Paul-Franck Charles GREGORY, Michel GENAS et Oscar KOSTELITZ.)

Société dite : SOCIÉTÉ ORGANICO résidant en France (Seine).

Demandé le 26 août 1947, à 14^h 37^m, à Paris.
Délivré le 16 mai 1949. — Publié le 28 novembre 1949.

[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

Les esters de l'acide ricinoléique se décomposent sous l'action de la chaleur, avec formation de l'aldéhyde œnanthique ou heptanal et d'ester undécylénique de l'alcool correspondant
5 au ricinoléate employé. Cette réaction est représentée par la formule suivante :



R étant un radical alcoyle.

quel les réactions secondaires sont très réduites et qui fournit de très bons rendements en acide undécylénique et en heptanal. 25

Ce procédé consiste à faire arriver l'ester ricinoléique en présence d'un corps maintenu à une température suffisante pour que l'ester se vaporise au fur et à mesure de son arrivée.

Au cours de cette vaporisation pratiquement 30 instantanée, une partie importante de l'ester ricinoléique se transforme principalement en heptanal et en ester undécylénique.

Les vapeurs, constituées en majeure partie des deux produits de transformation du ricino- 35

BREVET D'INVENTION.

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 952.985

Procédé pour la pyrolyse d'esters ricinoléiques. (Invention : Paul-Franck Charles GREGORY, Michel GENAS et Oscar KOSTELITZ.)

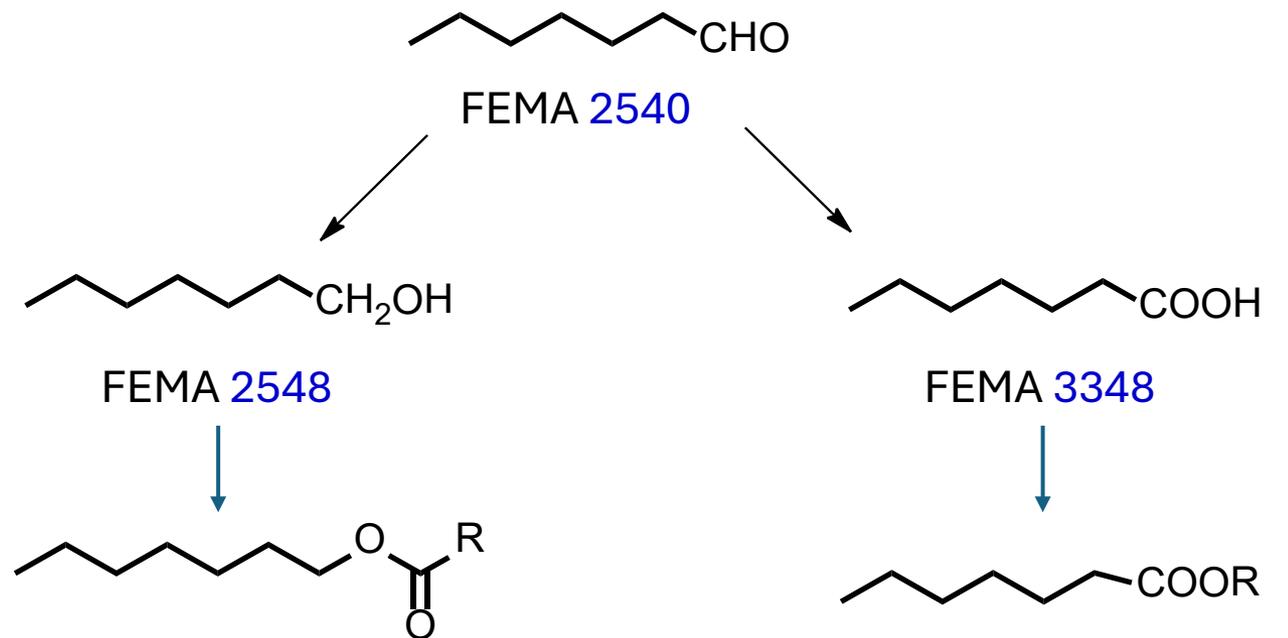
Société dite : SOCIÉTÉ ORGANICO résidant en France (Seine).

Demandé le 26 août 1947, à 14^h 37^m, à Paris.

Délivré le 16 mai 1949. — Publié le 28 novembre 1949.

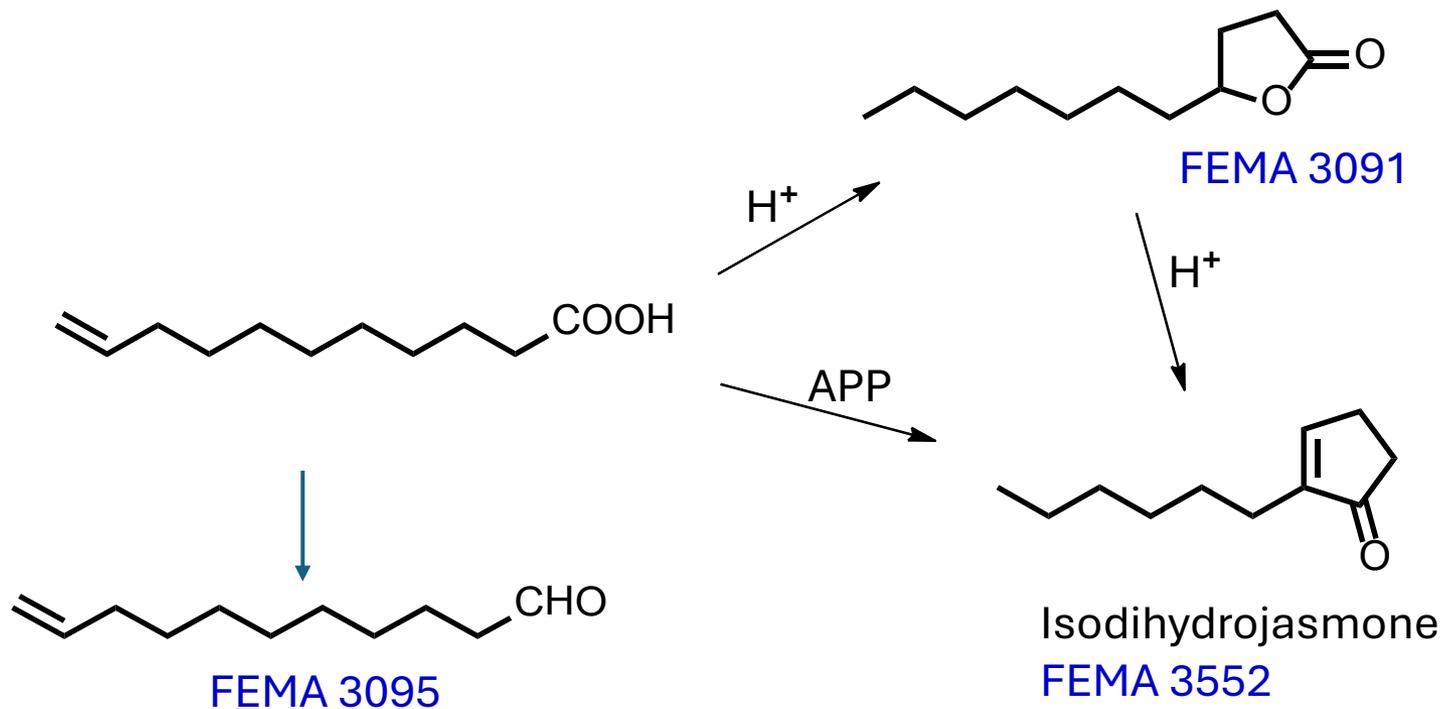
[Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'art. 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.]

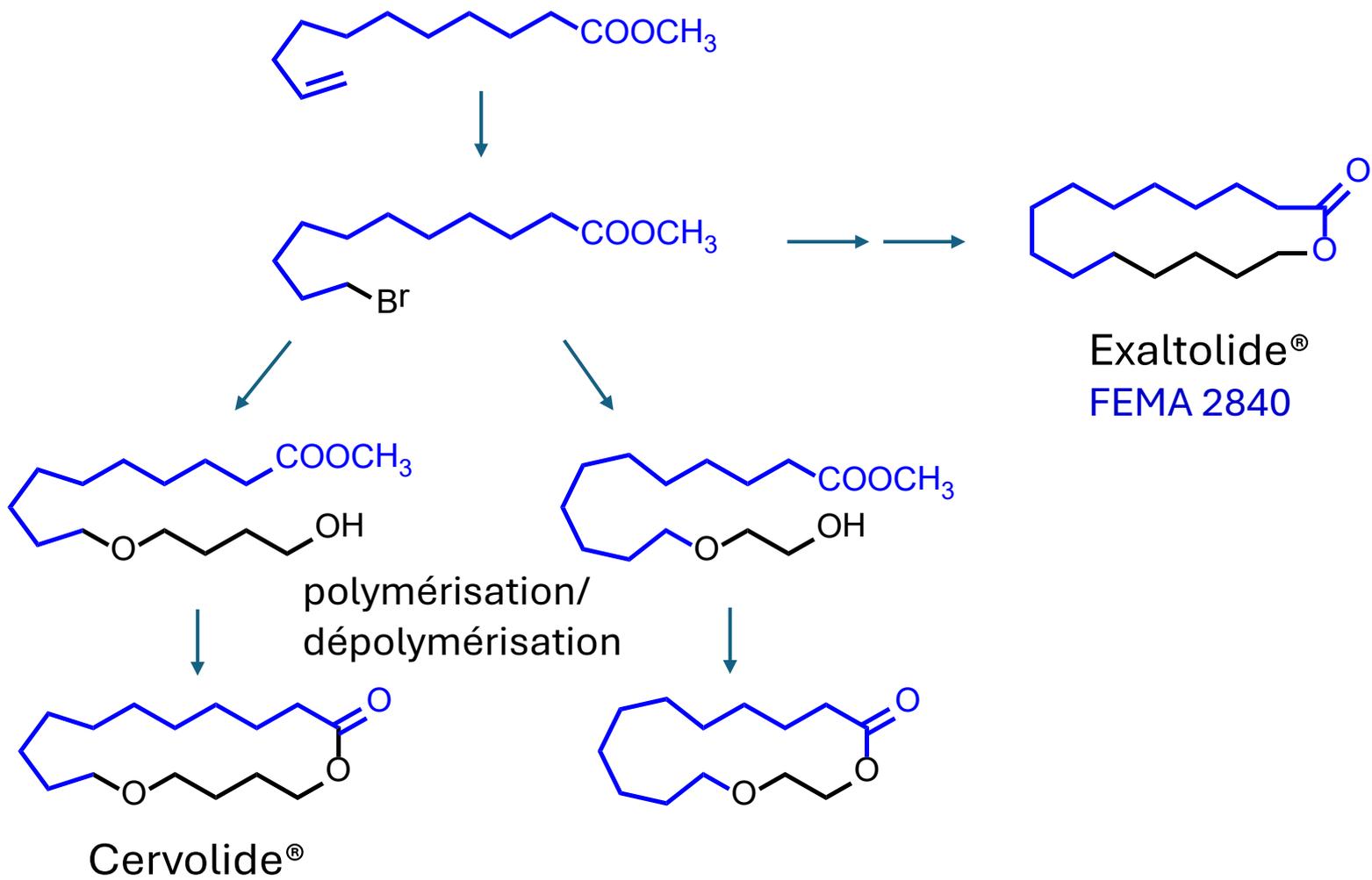




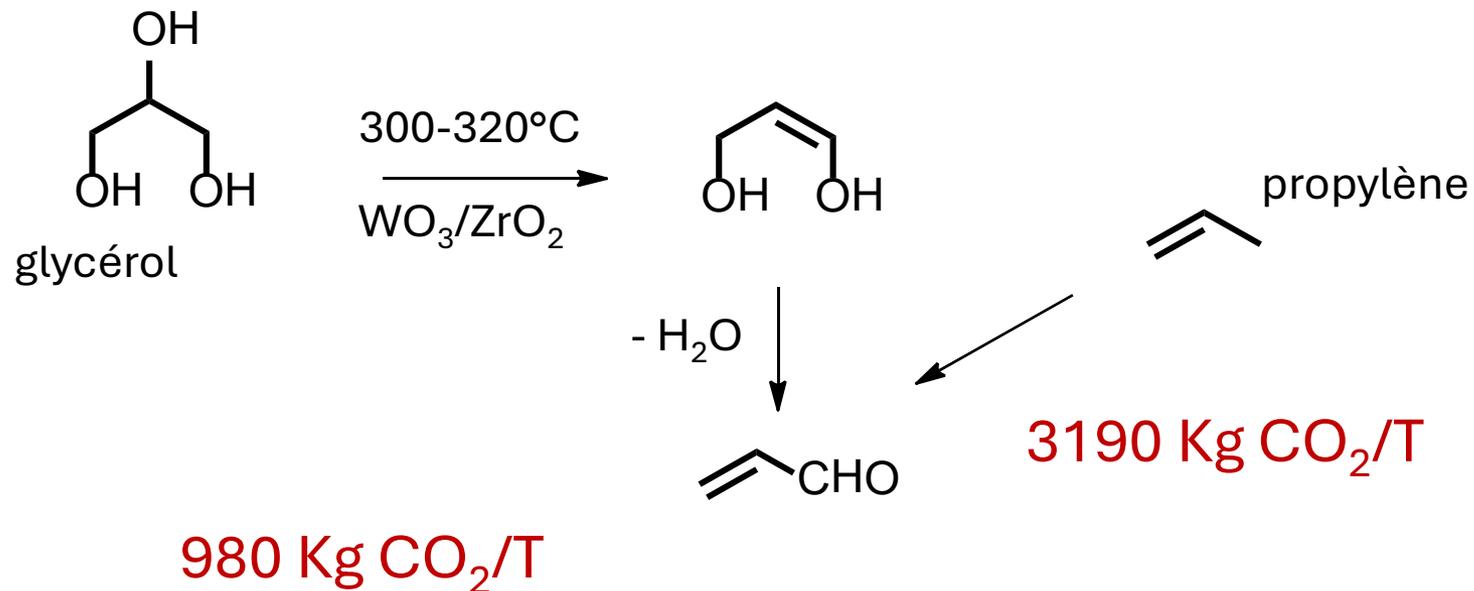
R = H : FEMA 2552
 R = CH₃ : FEMA 2547
 R = C₄H₉ : FEMA 2549
 R = *i*-C₄H₉ : FEMA 2550
 R = C₆H₁₃ : FEMA 4341
 R = C₇H₁₅ : FEMA 2553
 Cinnamate : FEMA 2551

R = CH₃ : FEMA 2705
 R = C₂H₅ : FEMA 2437
 R = C₃H₇ : FEMA 2948
 R = C₄H₉ : FEMA 2199
 R = C₆H₁₃ : FEMA 4377
 R = C₈H₁₇ : FEMA 2810

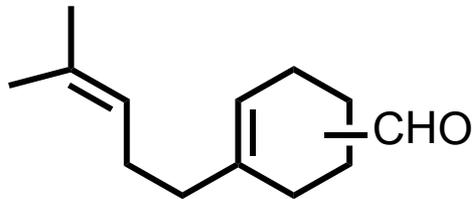
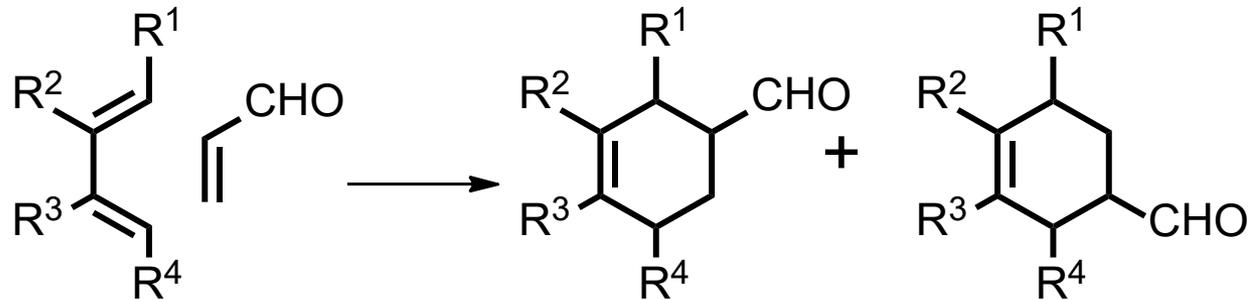




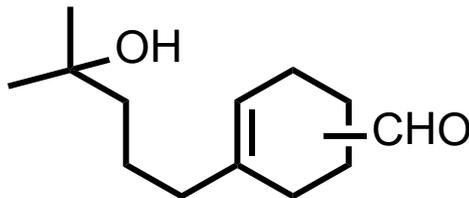
Acroléine biosourcée vs pétrochimique



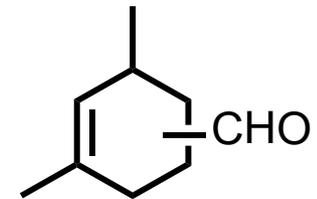
Acroléine : un diénophile de Diels & Alder



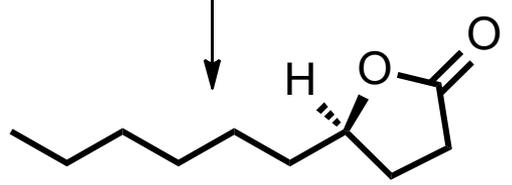
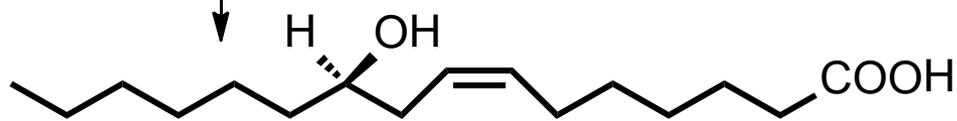
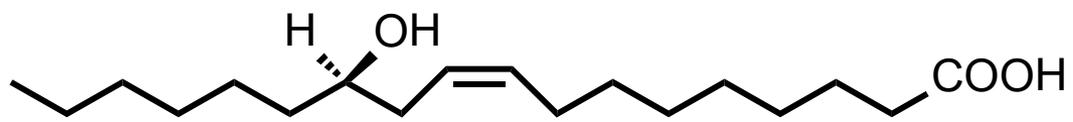
aldéhyde muguet
aldéhyde myrac
Myrcénal
Vertomugal
Myraldeine



Lyral



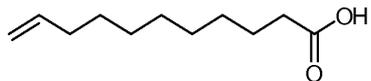
Trivertal



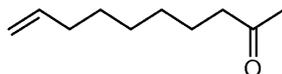
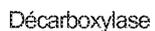
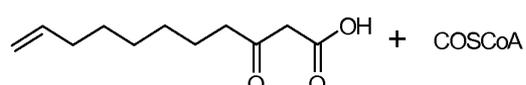
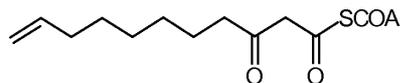
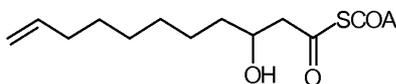
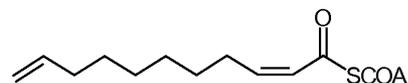
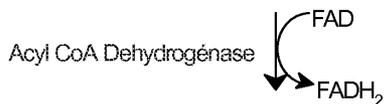
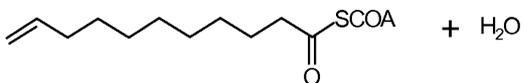
β -oxydations
S. Okui et coll, *J. Biochem.* 1963

(*Yarrowia lipolytica* etc.)
Fritzsche-Dodge-Olcott, 1982

(+)-(R)- γ -décalactone
97% ee
FEMA 2360



acide undécylénique



9-décèn-2-one FEMA 4706, NI dans l'ananas

FR 2967840 (18/12/2008)

Mane

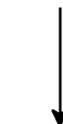
Moisissures

Penicillium spp.

Mortierella spp.

Aspergillus spp.

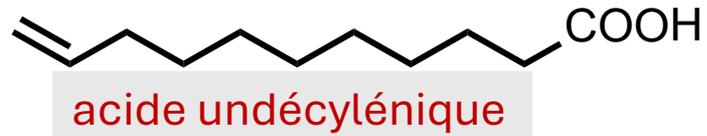
Beta oxydation



Chaîne respiratoire
+
Cycle de Krebs

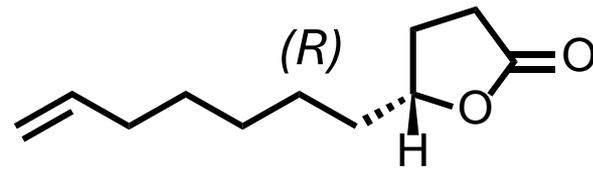
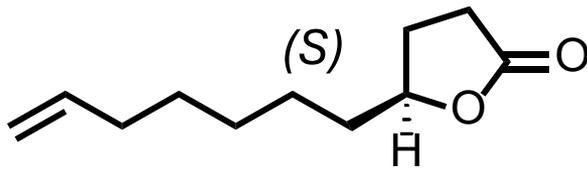
Antillone™

PCT/FR 2005/00279 - Mane.



Mortierella spp.

Aspergillus spp.



Tropicalone™

FEMA *en cours*



enjeux et métiers de la parfumerie

LES ENJEUX

- > PLANÈTE PARFUM
- > DÉCIDEURS
- > CRÉATION
- > DISTRIBUTION
- > CONTRAINTES & ESPOIRS

LES MÉTIERS

- > MARQUES
- > SOCIÉTÉS DE COMPOSITION
- > MATIÈRES PREMIÈRES
- > CRÉATION
- > DISTRIBUTION
- > FORMATION
- > PARTENAIRES

Collectif d'auteurs sous la direction
de François BERTHOUD, Freddy GHOZLAND et Sophie d'AUBER
Préface de Gérard DELCOUR, Président du Comité Français du Parfum
Avant-Propos de Michael EDWARDS

Éditions d'Assalit

90 co-auteurs
aucun chimiste
en exercice !