127. Etudes sur les matières végétales volatiles LXII[1]). Sur la constitution et sur la synthèse d'irones

par **Yves-René Naves.**

(19 III 48)

J'ai relaté[2]), en 1943, un ensemble de travaux physiques et chimiques établissant que des échantillons d'irone extraits de l'huile essentielle (beurre ou concret) ou de l'extrait benzénique (résinoïde) d'iris (*Iris pallida* Lam.) de Toscane[3]), purifiés par traitement par le réactif P de *Girard* et *Sandulesco*, donnent avec un rendement élevé (voisin de 90%) la phényl-4-semicarbazone F. 162—163° d'une méthyl-6-α-ionone d'où cette cétone a été régénérée par l'hydrolyse[4]). Cette identité a été confirmée par la synthèse et par l'étude, décrites en 1944[5]), d'une méthyl-6,α-ionone dont la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°. La plupart des caractères de la cétone synthétique et notamment les effets *Raman* étaient sensiblement identiques à ceux de mes préparations d'origine naturelle. *Ainsi était décrit pour la première fois un des constituants, isolé à l'état pur, de l'irone naturelle, reconnue et démontrée sa structure, et effectués la synthèse et l'isolement à l'état pur, de l'un des racémiques correspondants.*

Je tiens à préciser des circonstances expérimentales qui prennent une importance notable en raison des développements récents de la connaissance des constituants de l'irone naturelle. Les essences absolues, c'est-à-dire les fractions «neutres» des produits bruts (beurres ou résinoïdes d'iris)[6]), utilisées au cours de mes premiers travaux, ont été isolées en traitant ces produits bruts par une solution concentrée d'hydroxyde de potassium en excès, et le contact entre l'irone et l'alcali a duré 18 à 22 heures. D'autre part, le contact entre l'irone engagée dans sa combinaison hydrazidique avec le réactif P ou libérée de cette combinaison et la solution régénératrice, initialement 2-n. en acide chlorhydrique[7]), a duré 2 h 30 à 3 h. Ces circonstances ont concouru, comme nous le verrons plus loin, à enrichir les préparations en α-irone ou en β-irone, aux dépens de leur isomère méthénique: la γ-irone.

J'ai indiqué[8]) que la semicarbazone de la dihydro-α-irone active fond à 203—203,5° et que la dinitro-2,4-phénylhydrazone correspon-

[1]) LXIe communication: Helv. **31**, 408 (1948).

[2]) Pour abréger j'emploie le pronom personnel, mes collaborateurs sont mentionnés dans les références; de la même manière la citation de *Ruzicka* évoque cet auteur aussi bien que ses collaborateurs.

[3]) On traite aussi, et particulièrement en France depuis quelques années, *I. germanica* L. provenant du Maroc.

[4]) Plis cachetés déposés le 10 juin 1943: *Naves* et *Bachmann*, Helv. **30**, 2222, 2233 (1947).

[5]) Plis cachetés des 28 février, 6 mars, 19 juin 1944: *Naves*, Helv. **30**, 2221 (1947); *Naves* et *Bachmann*, ibid. 2241; cf. *Naves, Grampoloff* et *Bachmann*, ibid. 1519.

[6]) Définitions: *Glichitch* et *Naves*, Chimie et industrie **27**, numéro spécial, p. 659 (1932); Parfums de France **9**, 371 (1931).

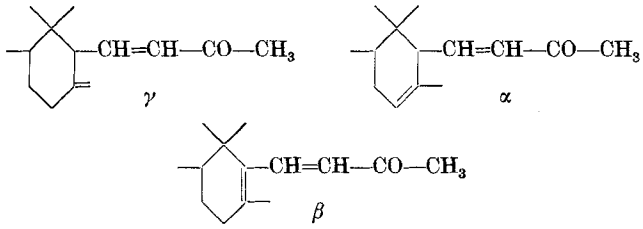
[7]) cf. *Naves* et *Bachmann*, Helv. **30**, 2229 (1947).

[8]) ibid. 2231.

dante fond à 106—106,5°. *Ruzicka*[1]) trouve que la semicarbazone de dihydro-irone fond à 180—181° au plus haut et il attribue ce désaccord à l'effet vraisemblable de la stéréoisomérie, sans considérer que, de son propre aveu, le produit F. 180—181° est encore un mélange d'isomères[2]). J'ai vérifié mes déterminations de F. mais j'ajoute que la plupart des préparations ultérieures de dihydro-α-irone m'ont donné, à côté de la semicarbazone F. 203—203,5° ou exclusivement, une semicarbazone F. 165—165,5° à laquelle correspond une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 130—131°. Je n'ai rencontré des produits F. 170—172° et 180—181° décrits par *Ruzicka*, que comme des mélanges de semicarbazones des dihydro-α-irone et dihydro-γ-irone, au cours de l'isolement de celles-ci.

C'est en 1946, soit trois ans après le dépôt de mes conclusions, que, s'appuyant sur un développement considérable de ses études physiques et chimiques et rejetant ses plus récentes hypothèses qui attribuaient au principal constituant de l'irone naturelle la structure cyclohepténique[3]), *Ruzicka* a adopté le squelette méthyl-6-iononique[4]). Il a reconnu, ce qui m'avait échappé en raison de l'origine de mes préparations d'irone et des traitements auxquels elles ont été soumises, que la racine d'iris renferme encore, à côté d'α- et de β-irones, l'isomère méthénique ou γ-irone et il a tenté d'évaluer cet isomère d'après la proportion d'aldéhyde formique résultant de l'ozonolyse.

La connaissance de la γ-irone et celle de ses isomérisations en α- et en β-irone ont une grande importance, mais il résulte des constatations de Ruzicka[5]) *et de celles, conformes, que j'ai pu faire, que c'est l'α-irone qui est olfactivement le plus intéressant des isomères. De ce fait, son obtention et sa synthèse constituent les objectifs techniques primordiaux.*



[1]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 268, note 3 (1948).

[2]) *Ruzicka* et *Seidel*, Helv. **31**, 161 (1948).

[3]) *Ruzicka, Schinz* et *Seidel*, Helv. **16**, 1147 (1933); *Ruzicka* et *Schinz*, Helv. **23**, 959 (1940); *Ruzicka, Schinz* et *Seidel*, Helv. **23**, 935 (1940); *Stoll* et *Scherrer*, Helv. **23**, 941 (1940); *Ruzicka* et *Brügger*, J. pr. [2] **158**, 128 (1941); *Ruzicka, Seidel* et *Firmenich*, Helv. **24**, 1434 (1941); *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Pfeiffer*, Helv. **25**, 188 (1942). Thèses E.P.F. Zurich: *Firmenich*, 1940, p. 17; *v. Sprecher*, 1943, p. 18; *Tavel*, 1946, p. 61.

[4]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Pfeiffer*, Helv. **30**, 1807 (1947); *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 257 (1948).

[5]) *Schinz, Ruzicka, Seidel* et *Tavel*, Helv. **30**, 1811 (1947).

Les contenus de mes communications de 1943 et de 1944 ayant paru à *Ruzicka* parfois difficilement conciliables avec les résultats des travaux qu'il vient de publier[1]), et mon estimation de l'α-irone comme constituant principal des mélanges naturels que j'ai étudiés ayant semblé à *Schinz*[2]) „ne pas correspondre à la réalité", il m'a paru nécessaire de faire connaître sans plus tarder certains développements et d'approfondir l'interprétation de mes travaux.

A. Constitution de l'irone d'après les spectres *Raman*.

Je rappelle que je n'ai observé qu'une fréquence éthénique (1672 ± 4 cm^{-1}) dans la zone 1600—1700 cm^{-1} chez le dihydro-irol correspondant à une α-irone m'ayant livré approximativement 90% de phényl-4-semicarbazone F. 162—163°[3]). Ce dihydro-α-irol m'a donné environ 85% d'allophanate F. 159,5—160°[4]).

Les préparations d'α-irone purifiée par traitement au moyen du réactif P et distillation, d'α-irone régénérée de la phényl-4-semicarbazone F. 162—163°, de *d,l*-α-irone synthétique régénérée de la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5° ont développé le même effet 1668 ± 4 cm^{-1}, à côté de l'effet 1617—1620 cm^{-1} dû à la liaison éthénique conjuguée avec le carbonyle. Ces constatations sont les analogues de celles que j'ai faites sur les spectres de l'α-ionone et du dihydro-α-ionol[5]).

Aucune de ces préparations: cétones, alcool, phényl-4-semicarbazones, allophanate, soumises à l'ozonolyse ne m'a donné de proportion notable d'aldéhyde formique, hormis l'irone purifiée par le réactif P et par distillation. Comme l'ont montré par ailleurs leurs caractères réfractométriques ou leur absorption dans l'ultra-violet, les préparations cétoniques et le dihydro-irol répondaient à la structure α.

Ruzicka[6]) vient d'étudier les spectres d'absorption infra-rouge d'un certain nombre de préparations analogues. Il a constaté le bon accord de ses mesures avec mes déterminations des effets *Raman* de l'α-ionone et de l'irone naturelle[7]). Toutefois, je ne saurais agréer plusieurs des relations qu'il a formulées entre les structures et les effets. C'est ainsi, notamment, qu'il ne convient pas d'attribuer l'absorption 1670—1690 cm^{-1} de la β-irone et de la β-ionone à la liaison éthénique cyclique, mais bien au carbonyle[8]), ni d'affecter à

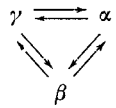
---

[1]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 264, 268 (1948).

[2]) *Schinz*, Industrie de la parfumerie **3**, 39 (1948).

[3]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel* attribuent le F. 160—161° à une phénylsemicarbazone d'α-irone à peu près pure: Helv. **31**, 261, 262, note 1 (1947).

[4]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **30**, 2230, 2235 (1947). L'intervention de l'acide chlorhydrique libéré à partir du chlorure d'allophanyle n'a pas engendré, dans les conditions utilisées, du dihydro-γ-irol en proportion notable. Les isomérisations



se produisent dans les deux sens, sous l'action des acides, comme je le montrerai prochainement.

[5]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **27**, 99 (1943).

[6]) *Günthard* et *Ruzicka*, Helv. **31**, 651 (1948).

[7]) Encore que les valeurs mentionnées à mon actif ne tiennent pas compte de ma publication dernière: *Naves, Grampoloff* et *Bachmann*, Helv. **30**, 1610—1611 (1947).

[8]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **27**, 103 (1944).

un groupement cétonique inexistant les effets 1172 cm^{-1} et 1672 cm^{-1} que j'ai relevés dans le spectre *Raman* du dihydro-irol.

Ruzicka a décelé dans les spectres infra-rouge du dihydro-irane et du dihydro-irol obtenus à partir d'irones d'iris riches en γ-irone (d'après l'ozonolyse) une absorption de fréquence 1640 cm^{-1}, la même que dans le spectre de la dihydro-γ-ionone préparée à partir de l'ambréine[1]). Cependant, ses spectres infra-rouge des préparations d'irone ne renferment pas cet effet, l'absorption éthénique paraissant confondue avec celle du carbonyle dans une bande 1665—1700 cm^{-1}.

Ruzicka en a déduit que la liaison méthénique de la γ-irone et la liaison éthénique cyclique de l'α-irone ne peuvent être distinguées spectrographiquement et que les absorptions 1640 et 1665 cm^{-1} correspondent à l'un et à l'autre type d'insaturation.

Cette déduction est contredite par les constatations de *Sheppard* et *Sutherland*[2]) suivant lesquelles la fréquence de l'absorption correspondant à la vibration méthénique $RR'C{=}CH_2$ est de l'ordre de 1645—1655 cm^{-1} (vibration de déformation δ(CH):885—895) et celle correspondant à la vibration éthénique $RR'C{=}CHR''$ est de l'ordre de 1670—1680 cm^{-1} (vibration de déformation δ(CH):800—840). En dépit de ceci et afin de souligner sa déduction, *Ruzicka* mentionne, d'après *Barnes* et coll.[3]), que des produits tels que l'α-

[1]) *Ruzicka* (*Günthard* et *Ruzicka*, Helv. **31**, 649 (1948)) mentionne que la préparation de dihydro-irol renferme, d'après l'ozonolyse, 20% de forme γ et (ibid. 651, note 3) que son spectre *Raman* ne développe que l'effet 1640 cm^{-1} et nullement 1672 cm^{-1} que j'ai trouvé dans le spectre de diffusion du dihydro-α-irol. Or, il résulte des travaux exposés plus loin, que la méthode d'ozonolyse utilisée par *Ruzicka* conduit à des résultats relativement illusoires.

On peut supposer d'autre part qu'au cours de l'hydrogénation d'α-irone ou de γ-irone au contact d'éthylate de sodium, il se fait du dihydro-β-irol quoique j'aie réduit, en utilisant de l'alcool rigoureusement absolu et du sodium bien décapé, en atmosphère d'azote, et en conduisant l'opération brutalement, l'α-ionone en dihydro-α-ionol (*Naves, Bachmann*, Helv. **26**, 2153 (1943)) et l'α-irone en dihydro-α-irol (*Naves, Bachmann*, Helv. **30**, 2225, 2235 (1947)). La fréquence *Raman* éthénique du dihydro-β-irol, dont la structure cis est hautement vraisemblable, doit être voisine de 1640 cm^{-1} (dihydro-β-ionol: 1637 cm^{-1}: *Naves, Bachmann*, Helv. **27**, 99 (1944)), voisine donc de celle du dihydro-γ-irol. La formation de dihydro-β-irol pourrait expliquer que la préparation de dihydro-irol de *Seidel* (*Günthard, Ruzicka*, Helv. **31**, 651, note 4 (1948)) ne montre que la fréquence 1640 cm^{-1}.

En hydrogénant l'α-ionone par le sodium et l'alcool absolu à 99,5%, le sodium étant ajouté en 22 minutes (pour 20 gr. de cétone et 250 cm^3 d'alcool) j'ai obtenu un mélange incristallisable de dihydro-ionols montrant les fréquences *Raman* 1676 cm^{-1} (intensité 6) et 1638—1640 cm^{-1} (intensité 20), mélange qui m'a livré avec un mauvais rendement l'allophanate F. 163° du dihydro-β-ionol (*Naves, Bachmann*, Helv. **26**, 2161 (1943)). Je ne saurais exclure que mes préparations précédemment décrites de dihydro-α-ionol, dihydro-méthyl-α-ionol, dihydro-α-irol contiennent de leurs isomères β, en proportions insuffisantes pour apparaître dans les spectres *Raman*.

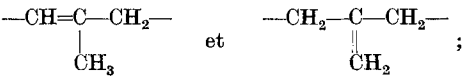
[2]) *Sheppard* et *Sutherland*, Soc. **1947**, 1540.

[3]) *Barnes, Gore, Liddel* et *v. Zandt*, Infra-red spectroscopy, industrial application and bibliography, 100—101, New-York (1944).

pinène, le β-pinène, l'α-terpinéol, le dipentène, le terpinolène qui répondent à l'un ou à l'autre de ces types éthéniques, ou aux deux simultanément, développent la même absorption infra-rouge: 1645 cm^{-1}.

Or, je constate précisément que ces deux types de liaison éthénique se laissent parfaitement distinguer dans les spectres de diffusion de ces substances, avec des fréquences analogues à celles caractérisées par *Sheppard* et *Sutherland* dans les spectres infra-rouge, soit 1640 cm^{-1} pour la liaison méthénique (β-pinène; dipentène (ou limonène)) et 1670 cm^{-1} pour la liaison éthénique RR'C = CHR'' nucléaire (α-pinène; α-terpinéol; dipentène (ou limonène); terpinolène)[1]) et qu'en tout état de cause, la constatation faite par *Ruzicka* ne souligne que l'infériorité de la spectrométrie infra-rouge, tout au moins dans les conditions pratiquées, sur la spectrographie *Raman*.

A ma connaissance, il n'existe pas d'exemple d'une superposition des effets *Raman* qui seraient dus aux liaisons éthéniques:



or, l'on a étudié un grand nombre de couples isomériques[2]). C'est pourquoi j'ai pu prévoir que la γ-irone et ses dérivés développeraient un effet de fréquence 1645 cm^{-1} environ[3]). *Ruzicka* trouve 1640 cm^{-1} dans les spectres infra-rouge et 1640 cm^{-1} également dans celui de diffusion du dihydro-γ-irol[4]).

En fait on peut être étonné de ne pas trouver, dans les spectres infra-rouge d'irones riches en isomère γ (d'après l'ozonolyse) décrits par *Ruzicka*, la fréquence 1640 cm^{-1} alors que les produits de réduction au contraire ne renferment pas l'absorption 1670 cm^{-1} qui correspondrait à une présence compensatrice d'isomère α. On trouverait une explication de ces anomalies en reconsidérant l'inaptitude de la spectrométrie infra-rouge à rendre compte de certaines particularités éthéniques vigoureusement et nettement soulignées dans la spectrographie *Raman* comme le montrent les exemples des pinènes, du terpinéol, du dipentène, du terpinolène dont il vient d'être question. Une autre forme de cette explication serait l'étouffement possible d'effets dont les coefficients d'extinction sont relativement faibles, par des effets voisins intenses[5]). La fréquence de la vibration de déformation δ (CH)

[1]) Voyez les relevés bibliographiques chez *Angus*, Proc. Indian Acad. Sc. **8**, 544 et suiv. (1938) et *Hibben*, The *Raman* effect and its chemical applications **166**, 239, 250, New-York (1939), et les spectres infra-rouge de l'α-pinène et du β-pinène de *Freymann* (cf. *Lecomte*, Bl. [5] **12**, 721 (1945)) et de *Barnes, Liddel* et *Williams*, Ind. Eng. Chem., anal. ed. **15**, 667 (1943). Tout ceci s'oppose à l'adoption d'une fréquence commune 1642 pour —CH=CH—; >C=CH_2; >C=CH— postulée par *Ruzicka* (*Günthard* et *Ruzicka*, Helv. **31**, 651, note 3 (1948)).

[2]) Cf. *Bourguel*, Bl. [4] **53**, 480 (1933); *Piaux*, Ann. Ch. [11] **4**, 147 (1935); *Canals, Mousseron, Souche* et *Peyrot*, C. r. **202**, 1619 (1936); *Guillemonat*, C. r. **200**, 1416 (1936); *Mousseron, Richaud* et *Granger*, Bl. **1946**, 229; *Finske, Braun, Wiegand, Quiggle, McCormick* et *Rank*, Anal. chem. **19**, 716 (1947).

[3]) *Naves*, Perfumery record **38**, 368 (1947).

[4]) *Günthard* et *Ruzicka*, Helv. **31**, 651 (1948).

[5]) Parmi les spectres d'absorption infra-rouge décrits par *Günthard* et *Ruzicka*, celui du dihydro-irane (réf. 49) montre une asymétrie de l'absorption éthénique qui pourrait être liée à la présence de l'isomère α. Celui (réf. 27) du dihydro-irol, pris sous 0,2 mm., montre un dédoublement de l'absorption qu'il conviendrait d'étudier de près.

associée à la vibration de la liaison méthénique est élevée par rapport à ce que l'on mesure sur les isomères α. Or, dans les spectres des produits renfermant des isomères γ, dans lesquels *Ruzicka* n'a pas décelé l'absorption 1640 cm^{-1}, nous trouvons cette forte valeur de la vibration de déformation δ (CH), dont l'effet est traduit par une absorption plus profonde[1]).

J'espère décrire prochainement les spectres de diffusion de la γ-ionone, de la γ-irone et de plusieurs de leurs dérivés.

L'ensemble des mesures d'absorption infra-rouge publiées par *Ruzicka*, la description nette du dihydro-γ-irol de *Seidel*, les critiques que je viens de formuler relativement à leurs défauts et sur leurs interprétations soulignent l'intérêt de ma tentative d'élucider la constitution de l'irone par la spectrographie *Raman*.

B. Détermination de la γ-irone par ozonolyse.

Ruzicka a entrepris d'évaluer la γ-irone en déterminant l'aldéhyde formique libéré au cours de l'ozonation[2]). Il s'est basé sur la proportion d'aldéhyde formique (environ 0,35 mol) engendrée par l'acide dextro-pimarique traité dans les mêmes conditions, pour calculer la teneur en γ-irone, en supposant que les rendements en aldéhyde sont identiques.

C'est à tort que *Ruzicka* a invoqué les travaux de *Clemo* et *Macdonald* à l'appui de ses déterminations[3]). En effet, tandis qu'il a recueilli l'aldéhyde formique entraîné par le courant gazeux au cours de l'ozonation et qu'il n'a pratiquement pas obtenu de cet aldéhyde parmi les produits de l'hydrolyse des ozonides, les auteurs britanniques ont négligé l'aldéhyde formique entraîné et ils ont évalué celui (20 à 33 %) résultant de l'hydrolyse des ozonides. *Il existe donc une opposition fondamentale entre ces travaux.*

De mon côté, j'ai constaté que la libération d'aldéhyde formique se poursuit après la fin de l'ozonation du produit mis en œuvre, que la proportion d'aldéhyde formique libéré varie avec l'importance de la prise d'essai et avec la teneur en constituant méthénique, qu'elle est aussi fonction de la durée de l'ozonation et particulièrement de la faculté d'ozonation d'autres éléments éthéniques de la molécule (si l'on prend comme terme de l'ozonation la saturation vis-à-vis du brome) et enfin que, conformément aux indications de *Clemo* et *Macdonald*, on obtient de fortes proportions d'aldéhyde formique par l'hydrolyse des ozonides.

---

[1]) Note à la correction (12 IV 48). Une autre explication serait la formation de dihydro-β-irane et de dihydro-β-irol à partir de l'α-irone et de la γ-irone (cf. note 1, p. 896, renvoi).

[2]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Pfeiffer*, Helv. **30**, 1809 (1947); *Ruzicka* et *Seidel*, Helv. **31**, 165 (1948); *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, ibid. 257, 270.

[3]) *Clemo* et *Macdonald*, Soc. **1935**, 1294; cf. *Rabjohn, Bryan, Inskeep, Johnson* et *Lawson*, Am. Soc. **69**, 316 (1947) et *Yakubchik, Vasilev* et *Zhabina*, J. appl. chem. (U.S.S.R.) **17**, 107 (1944).

L'ensemble de ces constatations suffit déjà à montrer que ni la technique de Ruzicka, ni celle de Clemo et Macdonald ne conviennent à l'estimation des teneurs en constituants méthéniques.

On ne peut valablement assimiler les rendements en aldéhyde formique obtenus au cours de l'ozonation de produits structuralement aussi différenciés que le sont la γ-irone et l'acide dextro-pimarique puisque la proportion d'aldéhyde libéré dépend notamment des proportions moléculaires mises en œuvre et des durées d'ozonation. Les travaux de *Brus* et *Peyresblauques*[1]) et ceux, plus étendus, de *Noller*, *Carson*, *Martin* et *Hawkins*[2]) ont montré qu'il existe de grandes différences dans les vitesses d'ozonation (évaluées d'après les quantités d'ozone non absorbées) suivant la nature et la position de la liaison éthénique dans la molécule. C'est ainsi que, tandis que les liaisons éthéniques aliphatiques ou cyclé-niques sont rapidement saturées, celles qui sont conjuguées au carbonyle le sont beaucoup plus lentement, une forte proportion de l'ozone du courant gazeux demeurant inabsorbée. On pouvait donc escompter de grandes différences entre les vitesses d'ozonation des irones et celle de l'acide dextropimarique; l'expérience l'a confirmé; la fin de l'ozonation de l'acide dextro-pimarique[3]), estimée d'après l'essai au brome, est atteinte beaucoup plus rapidement que celle des irones (voir courbes Fig. 1).

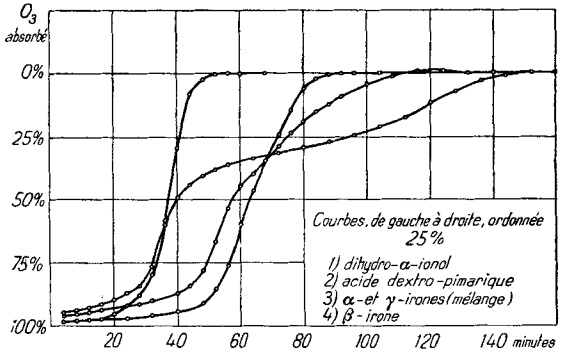


Fig. 1.

Briner a montré[4]) que l'évolution des ozonides, expression par laquelle il résume la scission et la destruction, dépend de la nature de l'ozonide, des conditions de température, de milieu et de concentration[5]). Il a constaté qu'il n'est pas possible d'obtenir un produit de scission de l'ozonide en quantité prévue par l'équation par laquelle on représente cette scission. Il est impossible d'assimiler les cours de l'évolution d'ozonides de natures aussi différentes que celles de la γ-irone et de l'acide dextro-pimarique. Il faudrait rapporter les rendements en aldéhyde formique provenant de l'évolution de l'ozonide de la γ-irone à ceux résultant de l'évolution d'un ozonide de structure très voisine, à concentration et toutes autres conditions égales (γ-ionone par exemple).

En d'autres termes, la technique élaborée par Ruzicka pour évaluer la γ-irone et ses dérivés ne livre qu'une fraction inconstante de l'aldéhyde formique escompté d'après la réaction de scission. Cette proportion est d'autant plus faible que l'ozonation (considérée comme terminée lorsque la solution est saturée à l'égard du brome) est effectuée

[1]) C. r. **187**, 985 (1928); **190**, 501, 685 (1930).
[2]) Am. Soc. **58**, 24 (1936).
[3]) Structure: *Ruzicka* et coll., Helv. **15**, 916, 1294, 1300 (1932); **23**, 124 (1940).
[4]) Helv. **22**, 594 (1939).
[5]) Cf. *Rieche*, *Meister* et *Sauthoff*, A. **553**, 210, 215 (1942).

dans un temps plus court (prise d'essai plus faible, débit d'ozone plus élevé, absence d'autres liaisons éthéniques moins réactives ou cumulées). Elle ne peut permettre de contrôler valablement la composition de mélanges différant notablement d'un mélange type de composition connue et dont l'ozonolyse a été effectuée dans les mêmes conditions.

J'ai appliqué à la détermination de la γ-irone la technique étudiée par *Grignard* et ses élèves, et plus particulièrement par *Doeuvre*, en vue d'évaluer le groupement méthénique[1]), encore qu'elle ne soit pas exempte de critiques[2]). Cette technique permet d'atteindre des rendements en aldéhyde formique de l'ordre de 85 à 95% et quelquefois plus élevés, pour des produits analogues à ceux considérés ici. Ces travaux m'ont montré que le coefficient par lequel *Ruzicka* a multiplié les rendements en aldéhyde formique dans le but de figurer les teneurs en γ-irone est excessif et que, dans les produits d'iris, la teneur en γ-irone est inférieure à celle en α-irone, ce qui est une circonstance heureuse pour leur emploi en parfumerie. L'α-irone donne une proportion faible, parfois inappréciable, d'aldéhyde formique[3]). *L'examen par ozonolyse des produits que j'ai décrits en 1943 et en 1944 m'a montré qu'ils sont indiscutablement exempts de proportions notables de γ-isomères, l'irone purifiée par un traitement au réactif P et par distillation subséquente faisant seule exception (5,7% en γ-irone). Ruzicka n'est donc pas fondé à les assimiler aux mélanges d'α-irone et de γ-irone ou de dérivés de ces cétones qu'il a étudiés jusqu'à présent.*

C. Synthèse de *d,l*-α-irone.

J'ai décrit en 1944[4]) une *d,l-α-irone* synthétique dont la plupart des caractères physiques, non influencés ou peu influencés par la stéréoisomérie, sont apparemment identiques à ceux de l'α-irone isolée de l'iris. Cette α-irone a été purifiée par l'intermédiaire de sa phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°. Elle a conduit à une tétrahydro-irone identique à la tétrahydro-irone obtenue à partir de l'iris, à l'isomérie optique près[5]). J'ai trouvé dans l'ensemble de ces observations la confirmation de la structure que j'ai, dès 1943, attribuée à l'α-irone de l'iris.

---

[1]) Bl. [5] **3**, 613 (1936).

[2]) Cf. *Adams, Wolff, Cain* et *Clark*, Am. Soc. **62**, 2217 (1940).

[3]) Note à la correction (12 4 48). Les ozonations (durée 2 heures) de 0,800 gr. d'α-irone régénérée de la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5° et de 0,800 gr. de β-irone purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone, avec entraînement d'aldéhyde formique selon *Ruzicka*, ont indiqué fictivement la présence de 2,4% et de 2% de γ-irone, soit 7,2% et 6% si l'on adopte le coefficient de correction déduit par *Ruzicka* de l'examen de l'acide dextro-pimarique.

[4]) *Naves*, Helv. **30**, 2221 (1947); *Naves, Grampoloff* et *Bachmann*, ibid. 1599.

[5]) Le mélange à parties égales des semicarbazones F. 201—202°. La *d,l*-dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 120—120,5°; celle du produit actif F. 117—118° et leur mélange F. 118—119°.

Ruzicka a considéré la préparation de méthyl-6-ionones qu'il a décrite en 1940[1]) comme un mélange de *d,l*-α-irone et de *d,l*-β-irone pouvant contenir en outre des isomères d'un autre type cyclique au sujet desquels il évoque la „tricyclo-ionone" que j'ai décrite en 1944[2]). La semicarbazone de la cétone saturée résultant de l'hydrogénation de ce mélange fond à 183—186° au lieu de 202—203°, valeur observée sur le produit préparé à partir de l'iris. Il n'a alors trouvé dans ces observations que des raisons nouvelles d'écarter l'hypothèse d'une structure méthyl-6-ononique du principal constituant de l'irone d'iris.

Ruzicka a exposé en 1946[3]) une préparation de *d,l*-irones donnant avec un mauvais rendement une phényl-4-semicarbazone F. 166—167°. La voie suivie pour la synthèse est l'une de celles que j'ai de mon côté utilisée deux ans plus tôt. Mais tandis que j'ai décrit la *d,l*-α-irone régénérée de la phényl-semicarbazone, *Ruzicka* n'a décrit que des préparations encore impures[4]). J'ai obtenu la *d,l*-α-irone par la cyclisation de pseudo-irones en utilisant, soit l'acide sulfurique „concentré"[5]), à 50° Bé., soit l'acide phosphorique à 85%. Quel que soit l'agent de cyclisation, j'ai obtenu en fin de compte des proportions majeures de phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°. Les fractions à F. bas, par exemple 166—167°, étaient des mélanges dont j'ai obtenu les dinitro-2,4-phénylhydrazones de la *d,l*-α-irone et de la *d,l*-β-irone. *Ainsi, tant qu'on n'aura pas pu régénérer d'une phényl-4-semicarbazone F. 166—167° une d,l-α-irone pure, il convient de reconnaître comme seule phényl-4-semicarbazone de d,l-α-irone décrite, celle F. 174,5—175,5°.*

Ruzicka[6]), *Stoll* et *Rouvé*[7]), *Schinz*[8]) ont évoqué l'appréciation de l'odeur de ma préparation de *d,l*-α-irone que j'ai faite devant l'Assemblée de la *Société Suisse de Chimie*, le 31 août 1947. J'ai comparé cette odeur à celle des méthyl-ionones résultant de la cyclisation des produits de condensation des citrals avec la butanone et non à celles des ionones. Mon opinion, concordant avec celle de parfumeurs professionnels, est que si la *d,l*-α-irone de la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5° possède la puissance et la ténacité olfactives de l'α-irone d'iris, elle n'en a pas la nuance. *De telles appréciations sont subjectives par nature.*

D. β-Irones.

La β-irone a été d'abord préparée par *Köster*[9]) qui l'a obtenue par l'action d'acide sulfurique ou d'agents alcalins sur l'irone d'iris.

---

[1]) *Ruzicka* et *Schinz*, Helv. **23**, 960 (1940).

[2]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **27**, 645 (1944).

[3]) *Schinz, Ruzicka, Seidel* et *Tavel*, Helv. **30**, 1810 (1947).

[4]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 280 (1948).

[5]) Dans l'industrie, on qualifie souvent d'acide concentré, l'acide à 50° Bé des chambres de plomb.

[6]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 268 (1948).

[7]) Helv. **30**, 2218 (1947).

[8]) Industrie de la parfumerie **3**, 40 (1948).

[9]) B. **77**, 559 (1944).

Tableau I.

Auteurs	Origine	d_4^{20} [1]	n_D^{20} [1]	EM_D	α_D	F. dérivés [2])		
						semi-carbazone	thiosemi-carbazone	phénylsemi-carbazone
Köster	α,γ-irones, H_2SO_4	0,9457	1,5181	+ 2,45	+ 48,7°	166—167°	164—165°	163°
Köster	α,γ-irones, alcali		1,5181		+ 33,4°	166—167°	162—163°	
Ruzicka	α,γ-irones, alcali	0,9442	1,5182	+ 2,50	+ 41,6°	167—168°	165—166°	161—162°
Ruzicka	d,l-α-irone, H_2SO_4	0,9466	1,5176	+ 2,27				164—167°
Naves	α-, γ-irones, H_2SO_4	0,9456	1,51800	+ 2,34	+ 18,96°	167,5—168°		167—168°
Naves	d,l-α-irone, H_2SO_4	0,9465	1,51831	+ 2,32		169—169,5°		167—168°
Naves	d,l-irones de ph.-sem. 166°, H_2SO_4	0,9463	1,51826	+ 2,32				
Naves	d,l-irones brutes, H_2SO_4. .	0,9465	1,51825	+ 2,32				

[1]) d et n_D ramenés à 20° ($\Delta d/\Delta t = 0{,}00077$); cf. *Naves* et *Bachmann*, Helv. **30**, 2226 (1947), $\Delta n/\Delta t = 0{,}00042$.

[2]) Les dinitro-2,4-phénylhydrazones des β-irones active et racémique (*Naves*), F. 135—136°.

Ruzicka a soumis à l'isomérisation des préparations d'irones d'iris et d'irones synthétiques[1]). L'activité rotatoire optique de la β-irone provenant de l'irone d'iris est liée au carbone en position 6; les α-irones et les γ-irones représentent respectivement des diastéréoisomères.

Köster et *Ruzicka* ont défini leurs préparations de β-irone par la valeur de l'exaltation de la réfraction moléculaire; *Ruzicka* a considéré en outre la valeur de l'absorption caractéristique dans l'ultra-violet[2]). D'après lui, tandis que l'absorption des mélanges d'α-irone et de γ-irone ou de l'α-irone montre un maximum à 230 mμ ($\log \varepsilon$ au moins 4,2), celle des β-irones en développe un à 295 mμ ($\log \varepsilon$ 4,05). Il est encore plus aisé de considérer la dispersion de la réfractivité, ainsi que je l'ai fait précédemment pour les ionones[3]).

J'ai préparé une *d*-β-irone en traitant un mélange d'α-irone et de γ-irone par l'acide sulfurique à 90%[4]). Les caractères du produit obtenu sont analogues à ceux relatés par *Köster* et par *Ruzicka*. J'ai également isomérisé la *d,l*-α-irone régénérée de la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°; le mélange de *d,l*-irones provenant de mélanges de phénylsemicarbazones F. 166—168°, et le mélange brut distillé de *d,l*-irones provenant de la cyclisation des pseudo-irones au contact d'acide sulfurique.

E. α-Irones et γ-Irones.

Jusqu'à présent, seul j'ai décrit des préparations d'α*-irone d'iris*[5]) *et de d,l-*α*-irone synthétique*[6]) *pures, obtenues à partir de phényl-4-semicarbazones purifiées par cristallisations et donnant à nouveau les dérivés originels.*

Les courbes d'absorption dans l'ultra-violet, les mesures réfractométriques et celles des effets *Raman* témoignent, à des degrés divers, de la pureté de ces préparations. L'ozonolyse n'a livré que des traces d'aldéhyde formique.

Par contre, *Ruzicka* a indiqué que sa préparation la plus pure d'α-irone d'essence d'iris ne renfermait que 82% d'isomère α[7]) et que sa préparation de *d,l*-α-irone contenait environ 5% de *d,l*-β-irone[8]). Le défaut de pureté apparaît nettement dans l'absorption dans l'ultra-violet.

[1]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 259 (1948).

[2]) Voy. notamment *Ruzicka, Seidel* et *Firmenich*, Helv. **24**, 1434 (1941); *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Pfeiffer*, Helv. **30**, 1809 (1947); *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 261 (1948).

[3]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **26**, 2154 (1943); **30**, 2227 (1947).

[4]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 280 (1948).

[5]) *Naves, Grampoloff* et *Bachmann*, Helv. **30**, 1612 (1947); *Naves* et *Bachmann*, ibid. 230.

[6]) *Naves, Grampoloff* et *Bachmann*, Helv. **30**, 1609 (1947); *Naves* et *Bachmann*, ibid. 2242.

[7]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*, Helv. **31**, 262, note 1 (1948).

[8]) Ibid. 266.

Quant à la γ-irone décrite par le même auteur comme pure[1]), il résulte de ce qui précède que la preuve par ozonolyse avancée est entachée d'incertitude majeure.

L'α-irone d'iris, purifiée par un traitement au réactif P suivi de distillation, que j'ai décrite en 1943, renfermait environ 6 % de γ-irone d'après l'ozonolyse selon *Doeuvre*. Elle était dextrogyre. Plusieurs préparations nouvelles réalisées à partir „d'absolues" d'iris plus ou moins riches en γ-irone ont montré que, tandis que la γ-irone semble être stéréochimiquement pure, le pouvoir rotatoire de la phényl-4-semicarbazone variant peu, tel n'est pas le cas de l'α-irone dont la phényl-4-semicarbazone peut être tantôt dextrogyre, tantôt lévogyre.

L'hydrogénation sélective du mélange d'α-irone et de γ-irone d'iris a livré deux produits inédits, caractérisés par leurs semicarbazones F. 199,5—200° et 165—165,5° et par les dinitro-2,4-phénylhydrazones correspondantes F. 109—110° et 130—131°. La première semicarbazone diffère de la semicarbazone F. 203—203,5° de dihydro-α-irone précédemment décrite[2]) et à laquelle correspond une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 106—106,5°. Cette semicarbazone n'est isolée commodément qu'en partant d'α-irone, la présence de dihydro-γ-irone paralysant considérablement l'opération. Les trois semicarbazones ont été soumises à l'ozonolyse. Celles F. 203—203,5° et 165—165,5° correspondent à l'α-irone.

Les semicarbazones de dihydro-irones F. 180—181° et 170—172° décrites par *Ruzicka* et *Seidel*[3]) ont été caractérisées par ces auteurs comme des mélanges α et γ.

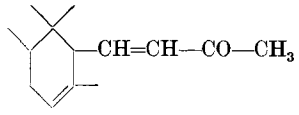
J'ai préparé la *d,l*-dihydro-α-irone à partir de la *d,l*-α-irone purifiée par l'intermédiaire de sa phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°, par hydrogénation au contact de nickel *Raney* et d'alcool à la température du laboratoire. La cétone a donné avec un excellent rendement une semicarbazone F. 143—144° et une dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 116—117°. Ces deux dérivés diffèrent de ceux de la dihydro-α-irone préparée à partir de l'iris.

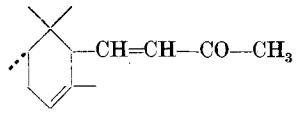
Les cétones ont été régénérées à partir de la semicarbazone F. 165—165,5° et de la semicarbazone F. 143—144°. Leurs caractères physiques diffèrent sensiblement:

	d_4^{20}	n_D^{20}	RM_D
Dihydro-α-irone ex-iris . .	0,9303	1,48280	63,94
d,l-dihydro-α-irone	0,9259	1,48062	63,95

[1]) Ibid. 258, 270.
[2]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **30**, 2231 (1947).
[3]) *Ruzicka* et *Seidel*, Helv. **31**, 161 (1948).

Etant donné que l'α-irone d'iris et la *d,l*-α-irone synthétique donnent des préparations de β-irone ne différant que par l'activité optique, il convient d'admettre que l'α-irone d'iris et la *d,l*-α-irone synthétique diffèrent en raison de la stéréoisomérie liée aux substitutions en 2 et en 6. En appliquant la règle d'*Auwers-Skita*, on attribuera la structure cis au produit naturel et la structure trans au produit synthétique. Je décrirai prochainement l'isomère cis synthétique.





F. Absorption dans l'ultra-violet.

Les courbes d'absorption dans l'ultra-violet ont été déterminées. Les points singuliers des graphiques ci-contre possèdent les coordonnées précises suivantes:

Les courbes de la *d,l*-α-irone synthétique et de l'α-irone d'iris sont superposées.

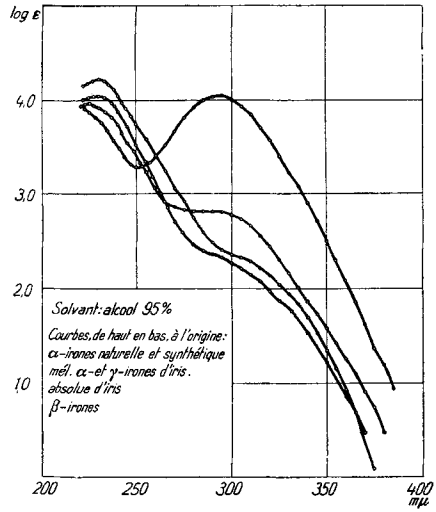


Fig. 2.

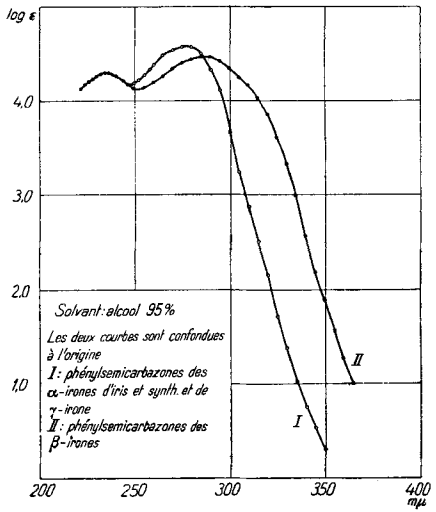


Fig. 3.

On notera la forte réduction de l'intensité d'absorption relative à l'absolue d'iris. Ceci témoigne qu'il ne convient de prendre l'absorption dans l'ultra-violet comme critère de la composition de mélanges d'irones qu'à la condition que d'autres constituants soient exclus, sauf à considérer l'absorption traduite par la bande K. Une préparation d'α-irone est bien définie par l'absorption à 229 mμ. On ne peut valablement déduire un pourcentage précis en β-irone de l'examen des courbes d'absorption de mélanges.

Tableau II[2]).

Produit étudié	Bandes K[1])	Minima	Bandes R
α-Irones naturelle et synthétique[3]) . . .	max. 229 mμ (log ε 4,19)		à 295 mμ, log ε 2,37
Mél. α- et γ-irone d'iris	max. 229 mμ (log ε 4,03)		à 295 mμ, log ε 2,28
Absolue d'iris	max. 226 mμ (log ε 3,98)		à 295 mμ, log ε 2,81
β-Irones ex iris et synthétiques	à 226 mμ, log ε 3,98	à 250 mμ, log ε 3,28	max. 295 mμ (log ε 4,05)
Phénylsemicarbazones d'α-irones naturelle et synthétique	max. 235 mμ (log ε 4,30)	à 248 mμ, log ε 4,16	max. 275 mμ (log ε 4,57)
Phénylsemicarbazone de γ-irone	max. 235 mμ (log ε 4,27)	à 248 mμ, log ε 4,19	max. 276 mμ (log ε 4,55)
Phénylsemicarbazones des β-irones . . .	max. 235 mμ (log ε 4,30)	à 250 mμ, log ε 4,13	max. 290 mμ (log ε 4,47)
L'absorption benzénoïde est superposée à la bande R dans les phényl-semicarbazones et la renforce.			

[1]) Définition des bandes K et R: *Burawoy*, Soc. **1939**, 117.

[2]) Valeurs relatives aux ionones, pour comparaison, d'après mes mesures; cf. *Naves* et *Parry*, Helv. **30**, 773 (1947).

	Bandes K	Minimum	Bandes R
α-ionone	max. à 227 mμ, log ε 4,15	—	à 296 mμ, log ε 2,45
β-ionone	à 228 mμ, log ε 3,81	à 249 mμ, log ε 3,29	max. à 295 mμ, log ε 4,03

[3]) *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel* (Helv. **31**, 266 (1948)) indiquent pour l'α-irone un maximum à 235 mμ, dont le log ε est (relevé sur la courbe) environ 4,25.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*. Les F. sont corrigés; Δn représente $(n_F - n_C) \cdot 10^4$.

A. Isolement d'irones.

Isolement de la fraction «neutre» ou «absolue» d'huiles essentielles («beurres» ou «concrets») d'iris.

Le «beurre» d'iris en solution dans le benzène a été additionné peu à peu, en agitant, de 110% de la quantité, évaluée d'après l'indice d'acidité, d'hydroxyde de potassium en solution à 40—42%. Après un brassage de 45 minutes, le produit a été abandonné au repos durant la nuit. Le lendemain, les savons ont été essorés et lavés par du benzène. Les solutions benzéniques réunies ont été agitées durant 10 minutes avec une nouvelle quantité de la solution concentrée d'hydroxyde de potassium, décantées et lavées à neutralité. Le benzène a été éliminé par distillation, et le produit brut, d'abord rectifié par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite, a ensuite été fractionné par distillations, ce qui permet d'éliminer notamment la plus grande partie de la β-irone.

Une fraction de chaque lot de «beurre» a été traitée par l'acétate de lithium en suivant le mode opératoire déjà décrit[1]), afin d'éliminer les acides gras supérieurs sous forme de sels de lithium. L'acide acétique et les acides supérieurs non échangés ont été écartés par lavage par une solution d'hydrogéno-carbonate de sodium. Les produits neutres ont été fractionnés par distillation.

Les produits méthéniques ont été évalués par ozonolyse selon *Dœuvre* (voyez plus loin) et ils sont exprimés comme γ-irone par rapport à la teneur en cétones évaluée par oximation.

γ-irone dans:	*Iris pallida* Lam.; Toscane «beurre» 1	«beurre» 2	*I. germanica* L.; Maroc
l'absolue par KOH	11,1	27,1	—
l'absolue par CH_3COOLi. .	16,7	31,4	47,2

Isolement d'irones au moyen du réactif P de Girard et Sandulesco.

Il a été utilisé 115% de la quantité de réactif prévue d'après l'oximation analytique, suivant le mode opératoire préconisé par *Girard* et *Sandulesco*[2]), sous réserve des précisions et modifications suivantes: la durée de l'ébullition au contact du réactif a été de 60 minutes, la solution renfermant les combinaisons cétoniques a été neutralisée avec de l'acide chlorhydrique par rapport au rouge congo et additionnée ensuite de l'excès d'acide nécessaire pour la rendre 2-n. chlorhydrique. Les cétones ont été extraites après deux heures de repos à la température du laboratoire. Les produits non cétoniques et les produits cétoniques ont été rectifiés dans un courant de vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite. Les constituants méthéniques ont été évalués par ozonolyse selon *Dœuvre* et décrits en γ-irone équivalente:

γ-irone apparente dans:	Absolue 1	Absolue 2
l'absolue (en % des cétones oximables)	11,1	27,1
la fraction cétonique isolée	12,6	33,6
la fraction $\alpha+\gamma$-irones distillée	14,2	37,6

[1]) *Glichitch* et *Naves*, Parfums de France **9**, 371 (1931).

[2]) Helv. **19**, 1098 (1936).

B. Ozonations-Ozonolyses[1]).

Ozonations, production de l'ozone, réactifs.

L'ozoniseur est constitué par 5 tubes de *Berthelot* doubles placés en parallèle. L'appareil est alimenté au secondaire d'un transformateur débitant 0,025 ampères sous 8000 volts (50 cycles) et dont le circuit primaire est commandé par un stabilisateur de voltage. Le débit d'oxygène, contrôlé par un anémomètre, a été réglé à 300 cm³ par minute. Le gaz a été épuré par passage sur de l'amiante platinée à 650—700° et dans une série d'absorbeurs le débarrassant de gaz carbonique et d'humidité.

L'ozone a été évalué par la méthode de *Schönbein*, en le faisant agir, durant un temps connu, sur une solution neutre d'iodure de potassium, puis en mesurant par le thiosulfate, après avoir acidifié par l'acide chlorhydrique, l'iode mis en liberté.

La production d'ozone a été de 14,2 à 14,4 mgr. par minute, ce qui correspond à une richesse du courant gazeux de 3,7% par rapport au poids d'oxygène mis en œuvre.

Les ozonations ont été effectuées dans des absorbeurs à tête assemblée par rodages, les accouplements étant assurés par des joints de mercure (absorbeurs dont le type a été décrit par *Grignard* et *Dœuvre*).

Les solvants ont été purifiés de la manière usuelle, et rectifiés dans des appareils entièrement assemblés par rodages.

Ozonolyses «quantitatives» suivant Dœuvre.

Le mode opératoire suivi est celui prescrit par *Dœuvre* en 1936[2]) hormis les modifications suivantes: la durée d'ozonation a été estimée d'après une mesure préalable de la vitesse d'ozonation[3]); le mélange de solvants a été traité par l'excès correspondant d'ozone agissant durant un temps égal au tiers de la durée d'ozonation.

Détermination de la vitesse d'ozonation.

La prise d'essai était dissoute dans 15 cm³ de solvant. Les gaz issus du barboteur étaient envoyés durant une minute, à intervalles réguliers, dans une solution d'iodure de potassium, un dispositif régulateur permettant de maintenir constante la surpression régnant dans l'appareil. La courbe d'ozonation a été établie en portant en abscisses les temps et en ordonnées les proportions d'ozone non absorbées. On a pris comme débit d'ozone «à blanc» le débit au sortir du barboteur au moment où l'absorption devient sensiblement nulle: ceci corrige grossièrement de la proportion d'ozone détruite dans la solution ozonisée[4])[5]).

Ozonations suivant Ruzicka et suivant Clemo et Macdonald.

Ozonations suivant Ruzicka (a). Ces essais correspondent à ceux effectués par *Ruzicka, Seidel, Schinz* et *Tavel*[6]).

0,800 gr. d'irones ou les quantités équimoléculaires des autres produits ont été traités par l'oxygène ozoné, à 0°, en présence de 15 cm³ de tétrachlorure de carbone. L'aldéhyde formique entraîné a été recueilli dans 15 cm³ d'eau. Après 90 minutes, la solution d'irones était saturée à l'égard du brome. Le même critère a borné l'ozonation des autres produits.

---

[1]) J'ai été assisté dans la plupart des opérations décrites dans ce chapitre par M. *G. Reymond.*

[2]) Bl. [5] **3**, 616 (1936).

[3]) En admettant comme terme pour l'irone le moment où 5% seulement de l'ozone demeurent non absorbés.

[4]) Cf. *Brus* et *Peyresblauques*, C. r. **190**, 501 (1930); *Brus*, Thèse, Toulouse 1929, p. 75, au sujet de fixations d'ozone postérieures à l'ozonation éthénique.

[5]) Cf. pour cette correction: *Noller, Carson, Martin* et *Hawkins*, Am. Soc. **58**, 25 (1936).

[6]) Helv. **31**, 270 (1948).

L'aldéhyde formique entraîné a été évalué par précipitation en présence d'un excès de dimédone, en milieu tamponné à p_H 4,6 (400 cm³ de solution d'acétate de sodium et d'acide chlorhydrique selon *Walpole*[1]), en suivant les indications de *Yoe* et *Reid*[2]). Le précipité, recueilli sur verre poreux, a été lavé, séché à 110° et pesé. Le F. a été déterminé dans tous les cas afin de s'assurer que le complexe dimédonique était bien pur.

Evaporation du solvant (b)[3]). La solution d'ozonide a été débarrassée de tétrachlorure de carbone par évaporation sous pression réduite à la température du laboratoire ainsi que l'ont recommandé *Clemo* et *Macdonald*. Le solvant a été condensé par barbotage dans 20 cm³ d'eau maintenue glacée. L'aldéhyde formique contenu dans l'eau a été évalué colorimétriquement au moyen du réactif de *Gross-Bohle*. Le tétrachlorure de carbone condensé n'en renfermait pas.

Ozonations et ozonolyses suivant Clemo et Macdonald (c). Le résidu provenant de l'évaporation du tétrachlorure de carbone a été hydrolysé en suivant les indications des auteurs. Additionné de 25 cm³ d'eau, il a été porté durant une heure au bain-marie bouillant. Ensuite l'eau a été distillée à la pression atmosphérique jusqu'à ne laisser qu'un résidu de 5 cm³. La vapeur a été condensée par barbotage dans de l'eau maintenue glacée afin d'éviter les pertes initiales en aldéhyde formique. Ce dernier a été évalué sur une fraction du distillat par précipitation par la dimédone. L'acide formique a été déterminé sur l'autre fraction du distillat par la méthode au calomel.

% de dérivé méthénique	Irones α et γ			Dihydro-irols	Acide dextropim.	Nopinène
	Ess. 1	Ess. 2	Ess. 3			
1° Selon a (*Ruzicka*)	18,8	18,25	18,4	7,9	36,4	10,7
2° Selon b (dans le distillat) . . .	0,7	0,7	0,6	0,2	0,5	0,85
3° Selon c (*Clemo, Macdonald*) . .	7,9	9,5	8,3	11,8	28,6	38,4
4° Déduit de H·COOH	6,5	5,8	5,9	6,6	27,2	42,7
5° Total.	33,9	34,25	33,2	26,5	92,7	92,65
Titre selon la méthode *Dœuvre* . .	37,6	37,7		30,0	68,2	94,0

Le mélange des dihydro-irols correspondait au mélange d'irones réduits par le sodium et l'alcool et rectifié par entraînement dans la vapeur d'eau.

Evolution des ozonides.

1° Dégagement d'aldéhyde formique en fonction du temps. L'ozonation a été effectuée dans les conditions a de la rubrique précédente. Le terme du passage d'ozone a été déterminé d'après la courbe de consommation d'ozone (vitesse d'ozonation) et certifié par l'essai au brome. Dès ce moment un courant d'oxygène a été substitué au courant ozoné et l'éprouvette collectrice de l'aldéhyde formique a été remplacée à des temps égaux à celui du passage d'ozone. L'aldéhyde formique a été estimé au moyen de la dimédone.

2° Dégagement d'aldéhyde formique en fonction de la teneur en constituant méthénique. L'ozonation a été effectuée sur des mélanges de la préparation utilisée ci-dessus et de *d,l*-α-irone, de manière à réaliser des temps d'ozonation égaux.

3° Dégagement d'aldéhyde formique en fonction de la durée d'ozonation. L'ozonation a été effectuée sur des échantillons d'importance variable. Les conditions de précipitation de la combinaison dimédonique ont été ajustées, comme dans la série d'essai précédente, de manière à ramener la plupart des erreurs d'évaluation de l'aldéhyde formique aux mêmes taux.

[1]) *Britton*, Hydrogen ions, 2e éd., 217, New-York (1932).

[2]) Ind. Eng. Chem. Anal. **13**, 238 (1941).

[3]) Suivant *Ruzicka* et coll. (Helv. **31**, 270 (1948)), la solution d'ozonide et le produit de l'hydrolyse de l'ozonide ne fourniraient que des proportions négligeables d'aldéhyde formique.

Voici quelques essais:

	Mélange irones α et γ		50% de ce mél. et 50% *d,l*-α-irone	Mél. de dihydro-irols	Ac. d.-pi-marique	Nopinène
	Ess. 1	Ess. 2				
Titre méthénique selon *Dœuvre* . . .	37,6	37,6	19,4	30,0	68,2	94,0
Poids de subst. . . .	1,0288	0,2175	0,4873	1,0299	2,015	0,2467
Titre, période d'ozonation	17,9	12,7	10,9	8,8	33,2	10,7
Titre, 1er balayage .	2,8	4,1	2,2	2,5	5,5	4,25
Titre, 2e balayage . .	2,25	3,7	1,6	2,2	3,9	2,3
Titre, 3e balayage . .	2,0	3,6	0,9	1,7	3,6	2,2
Titre, 4e balayage . .	1,9	3,1	0,5	1,9	3,0	2,2
Titre, 5e balayage . .	1,7	2,2	0,6	1,1	3,0	2,2
Total	28,55	29,4	16,7	18,2	52,7	23,85
Durée de chaque balayage (en minutes)	90	21	37	42	72	25

Ozonolyses de diverses préparations. La technique a été celle de *Dœuvre*. Les résultats sont exprimés en pourcentages de dérivé méthénique apparent.

Irone d'iris: Helv. **30**, 2229 (1947) 5,7
Dihydro-irol: Helv. **30**, 2229 (1947) 2,1
Allophanate du dihydro-irol, ibid. 2230 0
Semicarbazone de dihydro-irone, ibid. 2231 0,5
Hydrocarbure $C_{14}H_{26}$ de la dite semicarbazone, ibid. 2231 0
Irone régénérée de la phénylsemicarbazone F. 162—163° 0,8
d,l-α-Irone régénérée de la phénylsemicarbazone, F. 174,5—175,5° (Helv. **30**, 1609, 2242 (1947)) 0
Irone régénérée de la phénylsemicarbazone, F. 178—179° 88,0
Irone régénérée de la phénylsemicarbazone, F. 162—163° 1,5
Dihydro-irone régénérée de la semicarbazone, F. 199,5—200° 91,0
Dihydro-irone régénérée de la semicarbazone, F. 165—165,5° 2,7

C. Dérivés des irones.

Cyclisation de pseudo-irones en présence d'acide sulfurique concentré[1])[2]).

100 gr. d'un mélange de pseudo-irones isomères ont été ajoutés progressivement, en 10 minutes, en agitant vivement, à 400 gr. d'acide à 50° Bé froid. La température s'est élevée et l'on a porté à 50° durant 5 minutes sans cesser d'agiter. Le produit a été versé sur 500 gr. de glace broyée, l'irone brute a été extraite au benzène, lavée à neutralité, rectifiée dans la vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite et fractionnée par distillation. Il a été obtenu, en outre de pseudo-irones récupérées, 69,5 gr. d'un mélange de *d,l*-irones riche en isomères α:

$$Eb_3 = 108—111°;\ d_4^{20} = 0{,}9342 \text{ à } 0{,}9362;\ n_D^{20} = 1{,}4966 \text{ à } 1{,}5012.$$

[1]) A rapprocher des résultats des travaux de *Earl Royals* (Ind. Eng. Chem. **38**, 546 (1946)), en tenant compte de l'incertitude des conclusions de cet auteur due à l'analyse réfractométrique de distillats bruts contenant les α- et β-ionones, de la tricyclo-ionone, de l'ionène, etc., considérés comme des mélanges d'α- et de β-ionones.

[2]) Les auteurs de langue française qualifient souvent déjà de «concentré» un acide tel que celui des «chambres de plomb», à 50—52° Bé.

Cyclisation de pseudo-irones en présence d'acide ortho-phosphorique concentré.

100 gr. d'un mélange de pseudo-irones isomères ont été ajoutés progressivement, en 30 minutes, en agitant vivement, à 300 gr. d'acide phosphorique à 85% en maintenant la température à 30°. Le mélange a été porté à 35° sans cesser d'agiter et coulé ensuite dans 100 cm³ d'eau. Après les mêmes traitements que dans l'opération précédente, il a été obtenu 72 gr. d'un mélange de *d,l*-irones riche en isomères α:

$Eb_{3,2} = 109—112°$; $d_4^{20} = 0{,}9343$ à $0{,}9364$; $n_D^{20} = 1{,}4985$ à $1{,}5026$.

Phényl-4-semicarbazones à partir du produit de cyclisation «sulfurique».

Le mélange brut des phénylsemicarbazones a été fractionné par cristallisations dans l'alcool méthylique et dans l'alcool à 95%. Il a été isolé 84 à 86% de phényl-semicarbazone F. 174,5—175,5° et 7% d'un mélange F. 166—167—168° jaunissant à la lumière, qui a été analysé:

$C_{21}H_{29}ON_3$	Calculé	C 74,28	H 8,62	N 12,36%
(339,466)	Trouvé	„ 74,22	„ 8,42	„ 12,48%

1,1 gr. de ce mélange ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazones et par cristallisation fractionnée du mélange de celles-ci dans le méthanol, il a pu être isolé la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la *d,l*-α-irone correspondant à la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°, poudre jaune-orangé F. 103—103,5°, et la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la *d,l*-β-irone, aiguilles rouge rubis F. 135—136° (essais de mélange).

Phényl-4-semicarbazones à partir du produit de la cyclisation «phosphorique». Le fractionnement par cristallisations a été interrompu après l'isolement laborieux de 52% de phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°, de 12% de phénylsemicarbazones F. 166—167°, de 8% F. 155—158° et de 9% F. 160—162°.

Un essai de fractionnement de la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5° en solution benzénique, sur alumine *Brockmann* (*Merck*), l'élution étant réalisée à l'éther, a démontré l'homogénéité du produit.

d,l-β-Irone à partir de préparations de d,l-irones. Le même mode opératoire a été appliqué à 15 gr. de *d,l*-α-irone régénérée de la phényl-semicarbazone F. 174,5—175,5°; à 11,5 gr. de *d,l*-irones régénérées du mélange de phénylsemicarbazones F. 166—168° et à 24 gr. de *d,l*-irones distillées à partir du produit de cyclisation.

Exemple: 15 gr. de *d,l*-α-irone ont été coulés progressivement, en 15 minutes, dans 45 cm³ d'acide sulfurique à 90—92%, en agitant vivement et en maintenant la température entre −5° et 0°. Le mélange a été ensuite agité durant 10 minutes puis versé sur 300 gr. de glace. Après extraction par le benzène, lavages, élimination du solvant, le produit brut a été traité par l'acétate de semicarbazide. La semicarbazone, rapidement précipitée, recristallisée dans l'alcool 95%, F. 169—169,5°.

$C_{15}H_{25}ON_3$	Calculé	C 68,34	H 9,57	N 15,96%
(263,374)	Trouvé	„ 68,26	„ 9,47	„ 15,94%

La cétone a été régénérée de la semicarbazone par hydrolyse au contact d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique:

$E_{1,6} = 108—109°$; $d_4^{20} = 0{,}9465$; $n_C^{20} = 1{,}51318$; $n_D^{20} = 1{,}51831$; $n_F^{20} = 1{,}53075$; $\Delta n = 175{,}7$; $\Delta n/d = 185{,}6$; $RM_D = 66{,}04$; $EM_D = +\ 2{,}31$.

$C_{14}H_{22}O$	Calculé	C 81,49	H 10,76%
(206,316)	Trouvé	„ 81,50	„ 10,89%

Les caractères des deux autres préparations sont brièvement rapportés plus haut.

La dinitro-2,4-phénylhydrazone de *d,l*-β-irone, cristallisée dans l'acétate d'éthyle, puis dans le méthanol, se présente sous la forme d'aiguilles rouge rubis F. 135—136°.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$	Calculé	C 62,14	H 6,78	N 14,51%
(386.440)	Trouvé	„ 62,10	„ 6,75	„ 14,44%

La phényl-4-semicarbazone, cristallisée dans le méthanol, se présente sous la forme de feuillets jaunissant à la lumière F. 167—168°.

$C_{21}H_{29}ON_3$	Calculé C 74,28	H 8,62	N 12,36%
	Trouvé „ 73,96	„ 8,45	„ 12,44%

d-β-Irone par isomérisation d'irones d'iris. Le mode opératoire décrit dans la rubrique précédente a été appliqué à 45 gr. d'un mélange d'α- et de γ-irones isolé de l'essence d'iris. La *d-β*-irone a été isolée par l'intermédiaire de sa semicarbazone qui, recristallisée dans le méthanol fond à 167,5—168° et se colorait en jaune à la lumière; $[\alpha]_D^{20} = +20{,}68°$ ($CHCl_3$; c = 8).

$C_{15}H_{25}ON_3$	Calculé C 68,34	H 9,57	N 15,96%
(263,374)	Trouvé „ 68,22	„ 9,43	„ 16,16%

La *d-β*-irone a été régénérée par l'action d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique.

$E_{2,8}$= 114°; $d_4^{20} = 0{,}9456$; $n_C^{20} = 1{,}51290$; $n_D^{20} = 1{,}51800$; $n_F^{20} = 1{,}53036$; $\Delta n = 174{,}6$; $\Delta n/d = 184{,}6$; $RM_D = 66{,}07$; $EM_D = +2{,}34$; $[\alpha]_D^{20} = +20{,}04°$

$C_{14}H_{22}O$	Calculé C 81,49	H 10,76%	
(206,316)	Trouvé „ 81,62	„ 10,83%	

La dinitro-2,4-phénylhydrazone, recristallisée dans l'acétate d'éthyle et ensuite dans le méthanol, se présente en aiguilles rouge rubis F. 135—136° (essai de mélange avec le produit racémique F. 135—136°).

$C_{20}H_{26}O_4N_4$	Calculé C 62,14	H 6,78	N 14,51%
(386,440)	Trouvé „ 62,34	„ 6,64	„ 14,46%

La phényl-4-semicarbazone, recristallisée dans le méthanol, est en feuillets F. 167—168° (essai de mélange avec le produit racémique F. 167—168°).

$C_{21}H_{29}ON_3$	Calculé C 74,28	H 8,62	N 12,36%
(339,466)	Trouvé „ 73,96	„ 8,45	„ 12,44%

Isolement des phényl-4-semicarbazones d'α- et de γ-irones. Le mélange de phénylsemicarbazones obtenu à partir d'une absolue d'iris rectifiée par distillation et titrant 37% de γ-irone (méthode *Dœuvre*) a été résolu par cristallisations dans l'alcool méthylique. Il a été obtenu, à partir de 44 gr., de mélange brut, 9,7 gr. de phényl-semicarbazone de γ-irone F. 178—179°; $[\alpha]_D^{20} = +20{,}50°$ ($CHCl_3$; c = 8) et 13,1 gr. de phénylsemicarbazone d'α-irone F. 162—163°; $[\alpha]_D^{20} = -15{,}10°$.

La première se présente sous la forme d'aiguilles denses, la seconde en longs cristaux agglomérés en un feutre léger.

$C_{21}H_{23}ON_3$	Calculé C 74,28	H 8,62	N 12,36%
(339,466)	Trouvé „ 74,37	„ 8,47	„ 12,61% (γ)
	Trouvé „ 73,96	„ 8,45	„ 12,54% (α)

Les dinitro-2,4-phénylhydrazones correspondantes ont été préparées. Celle attribuée à la γ-irone se présente sous la forme de cristaux jaune orangé après cristallisations dans le méthanol, F. 140—141°, celle attribuée à l'α-irone possède une teinte plus accusée et F. 125,5—126° (aucune dépression du F. du mélange avec le produit décrit en 1943).

$C_{20}H_{26}O_4N_4$	Calculé C 62,14	H 6,785	N 14,51%
(386,440)	Trouvé „ 62,30	„ 6,77	„ 14,45% (γ)
	Trouvé „ 62,26	„ 6,67	„ 14,40% (α)

La γ-irone a été régénérée de sa phényl-semicarbazone par hydrolyse au contact d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique, avec entraînement de la cétone libérée dans la vapeur d'eau.

$E_{1,2} = 102$—103°; $d_4^{20} = 0{,}9348$; $n_C^{20} = 1{,}49737$; $n_D^{20} = 1{,}50122$; $n_F^{20} = 1{,}51055$; $\Delta n = 131{,}8$; $\Delta n/d = 141{,}0$; $RM_D = 65{,}05$; $EM_D = 1{,}32$; $[\alpha]_D^{20} = +25{,}12°$.

$C_{14}H_{22}O$	Calculé C 81,49	H 10,76%	
(206,316)	Trouvé „ 81,62	„ 10,83%	

Elle a donné une phényl-semicarbazone impure F. 172—174° dont il a été possible d'extraire à nouveau, par cristallisations, la phényl-4-semicarbazone F. 178—179°.

Dihydro-γ-irone et dihydro-α-irone. 30 gr. du mélange d'irones résultant de la rectification par distillation d'une absolue d'iris ont été hydrogénés au contact de nickel *Raney* et d'alcool, à 20° et à la pression atmosphérique, jusqu'à l'absorption d'une molécule H_2 (durée 85 minutes). Le produit brut, traité par l'acétate de semicarbazide, a donné très rapidement un mélange de semicarbazones qui a été essoré puis résolu par cristallisations dans l'alcool et dans le benzène.

Il a été obtenu 5,2 gr. d'une semicarbazone fort peu soluble dans le benzène et dans le chloroforme, F. 199,5—200° et dont le mélange avec la semicarbazone de dihydro-irone F. 203—203,5° précédemment décrite[1]), F. 190—193°.

A côté de cette semicarbazone il en a été isolé une seconde, plus soluble, F. 165—165,5°. Leurs $[\alpha]_D^{20}$ respectifs sont +30,5° et +12,0° (acide acétique; c = 8).

$C_{15}H_{27}ON_3$	Calculé C 67,86	H 10,26	N 15,84%	
(265,390)	Trouvé „ 67,74	„ 10,29	„ 16,03%	(γ)
	Trouvé „ 67,77	„ 10,20	„ 15,99%	(α)

Les dinitro-2,4-phénylhydrazones correspondantes ont été préparées. La première, correspondant à la semicarbazone F. 199,5—200°, fond à 109—110° après cristallisations dans le méthanol et se présente sous la forme de cristaux jaune orangé, la seconde possède une teinte plus vive et F. 130—131°.

$C_{20}H_{28}O_4N_4$	Calculé C 61,81	H 7,27	N 14,43%	
(388,456)	Trouvé „ 61,81	„ 7,30	„ 14,57%	(γ)
	Trouvé „ 61,99	„ 7,26	„ 14,55%	(α)

Dihydro-d,l-α-irone. L'hydrogénation de la *d,l*-α-irone régénérée de la phénylsemicarbazone F. 174,5—175,5° a été effectuée dans les mêmes conditions que celle des α- et γ-irones d'iris. Le produit brut a été converti en semicarbazones au moyen d'acétate de semicarbazide. Après cristallisations dans le méthanol, il a été obtenu une semicarbazone F. 143—144°.

$C_{15}H_{27}ON_3$	Calculé C 67,86	H 10,26	N 15,84%
(265,390)	Trouvé „ 67,91	„ 10,22	„ 15,76%

La dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondante, recristallisée dans le méthanol puis dans l'acétate d'éthyle F. 116—117°.

$C_{20}H_{28}O_4N_4$	Calculé C 61,81	H 7,27	N 14,43%
(388,456)	Trouvé „ 61,60	„ 7,17	„ 14,55%

La cétone a été régénérée de la semicarbazone par hydrolyse au contact d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique:

$E_{2,2}$ = 104,5—105°; d_4^{20} = 0,9259; n_C^{20} = 1,47778; n_D^{20} = 1,48062; n_F^{20} = 1,48750; Δn = 97,2; $\Delta n/d$ = 105,2; RM_D = 63,95 (calculée = 64,19).

$C_{14}H_{24}O$	Calculé C 80,71	H 11,61%
(208,332)	Trouvé „ 80,50	„ 11,58%

d-Dihydro-α-irone. La semicarbazone de dihydro-α-irone F. 165—165,5° a été hydrolysée dans les mêmes conditions que la précédente:

$E_{2,5}$ = 106,5—107°; d_4^{20} = 0,9303; n_C^{20} = 1,47994; n_D^{20} = 1,48280; n_F^{20} = 1,48972; Δn = 97,8; $\Delta n/d$ = 105,1; RM_D = 63,94 (calculée = 64,19); $[\alpha]_D^{20}$ = + 11,07°.

$C_{14}H_{24}O$	Calculé C 80,71	H 11,61%
(208,332)	Trouvé „ 80,64	„ 11,66%

[1]) *Naves* et *Bachmann*, Helv. **30**, 2231 (1947).

D. Absorptions dans l'ultra-violet.

Les absorptions ont été déterminées sur des solutions dans l'alcool éthylique à 95%, au moyen d'un spectrophotomètre *Beckman*, type DU[1])[2]).

Les spectres des irones sont relativement instables. Il faut travailler rapidement, sur des produits distillés, conservés et manipulés en atmosphère d'azote, avec de l'alcool désaéré et saturé d'azote.

RÉSUMÉ.

La *d,l*-α-irone dont la phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°, et que j'ai produite synthétiquement dès 1944 après avoir reconnu en 1943 la structure de l'α-irone d'iris, paraît posséder la structure trans (2,6) tandis que l'α-irone d'iris posséderait au moins pour la plus grande part la structure cis (2,6). L'une et l'autre livrent des préparations de β-irone que ne distingue que le pouvoir rotatoire.

Les récents travaux de *Günthard* et *Ruzicka*, relatifs aux spectres d'absorption dans l'infra-rouge de préparations d'irone ou de dérivés d'irones sont critiqués et ne peuvent valablement être opposés, dans leur cadre actuel, aux observations que j'ai faites sur les spectres de diffusion (*Raman*) et aux interprétations que j'en ai tirées.

La méthode par ozonolyse par laquelle *Ruzicka* a voulu déterminer la γ-irone et les dérivés de même type dans des mélanges avec leurs isomères fournit des indications illusoires.

Jusqu'à maintenant j'ai seul décrit des préparations de *d,l*-α-irone et d'α-irone d'iris purifiées par l'intermédiaire d'un dérivé cristallisé défini.

Laboratoires de Recherches de *L. Givaudan & Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

---

128. Eine neue Modifikation der Isochinolinsynthese nach *Pomeranz-Fritsch*[3])[4])

von **E. Schlittler** und **Joh. Müller.**

(19. III. 48.)

Zur Synthese des Stickstoffrings des Isochinolins sind folgende fünf Typen von Ringschlüssen möglich[5]):

[1]) *Cary, Beckman*, J. Opt. Soc. Am. **31**, 682 (1941); *Weissberger*, Physical methods of organic chemistry **2**, 791, New-York (1946).

[2]) J'ai été assisté dans ces mesures par *P. Ardizio.*

[3]) Diese Arbeit bildet den I. Teil der Diss. *Joh. Müller*, Basel 1948.

[4]) Weitere Teile der Diss. *Joh. Müller* erscheinen später.

[5]) Zusammenfassende Darstellungen der Isochinolinsynthesen: *C. Hollins*, The Synthesis of Nitrogen Ring Compounds, London 1924. *R. H. Manske*, The Chemistry of Isoquinolines, Chemical Reviews **30**, 145 (1942).