

## 11. Etudes sur les matières végétales volatiles XXVIII<sup>1)</sup>.

### Absorption dans l'ultra-violet et spectres *Raman* d'ionones et de substances voisines

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(5 VII 43<sup>2</sup>))

Dans le cours d'une précédente communication, nous avons décrit la préparation et quelques caractères de l' $\alpha$ -ionone, de la  $\beta$ -ionone, de la méthyl- $\alpha$ -ionone «ramifiée», et de divers alcools résultant de leur hydrogénéation<sup>3</sup>). Le présent mémoire est consacré à la description et à l'interprétation de l'absorption dans l'ultra-violet et de la diffusion *Raman* des préparations mentionnées.

Les spectres d'absorption des ionones ont été étudiés en solution éthanolique par *Burawoy*<sup>4</sup>), par *Gillam* et *West*<sup>5</sup>), par *Ruzicka*, *Seidel* et *Firmenich*<sup>6</sup>), en relation avec les structures moléculaires<sup>7</sup>), ainsi que ceux des semicarbazones et des thiosemicarbazones.

*Evans* et *West*<sup>8</sup>) ont discuté la position de la bande d'absorption K<sup>9</sup>) de l' $\alpha$ -ionone par rapport à la systématique de *Woodward*<sup>10</sup>), dont elle vérifie les indications.

*Burawoy* a noté que l'absorption de la semicarbazone de la  $\beta$ -ionone ( $\lambda_{\text{max}} = 2765$ ;  $\epsilon = 23\,300$ ) est anormale par rapport à celle de la semicarbazone de la  $\psi$ -ionone ( $\lambda_{\text{max}} = 2995$ ;  $\epsilon = 45\,400$ ). Cette anomalie est peut-être en partie explicable par une influence de cyclisation dont on connaît d'autres exemples<sup>11</sup>).

Nos constatations sont, d'une manière assez satisfaisante, presque en accord avec celles de ces divers auteurs. Elles confirment notamment que l'absorption de la  $\beta$ -ionone est plus considérable que celle de l' $\alpha$ -ionone. Toutefois, l'absorption de notre préparation d' $\alpha$ -ionone est plus intense que celles des préparations déjà décrites. Ce caractère n'est pas lié à la présence de  $\beta$ -ionone mais bien à l'existence d' $\alpha$ -ionones isomères dont une communication ultérieure précisera les relations. Ce même fait explique que l'absorption de la

<sup>1)</sup> XXVII. communication, *Helv.* **27**, 51 (1944).

<sup>2)</sup> Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *L. Givaudan & Cie. S.A.*, le 20 déc. 1943.

<sup>3)</sup> *Naves, Bachmann, Helv.* **26**, 2151 (1943).

<sup>4)</sup> *Burawoy, Soc.* **1941**, 20.

<sup>5)</sup> *Gillam, West, Nature (London)* **148**, 114 (1941).

<sup>6)</sup> *Ruzicka, Seidel, Firmenich, Helv.* **24**, 1435 (1941).

<sup>7)</sup> L'absorption a été sommairement étudiée en fonction d'autres objets par *v. Euler, Klussmann, C.* 1932, I, 2970; par *Chevallier, Dubouloz, Bl. Soc. Chim. Biol.* **18**, 190 (1936); voy. encore: *Heilbronn, Jones, Spinks, Soc.* **1939**, 1554.

<sup>8)</sup> *Evans, Gillam, Soc.* **1941**, 815.

<sup>9)</sup> Bande K = bande correspondant au système conjugué; bande R = bande correspondant à l'insaturation; cfr. *Burawoy, B.* **63**, 3155 (1930); **64**, 467 (1931); *Soc. 1937*, 1865; **1939**, 1177.

<sup>10)</sup> *Woodward, Am. Soc.* **63**, 1123 (1941).

<sup>11)</sup> Cfr. *Koch, Chem. and Ind.* **61**, 273 (1942).

méthyl- $\alpha$ -ionone décrite ici est moindre que celle de l' $\alpha$ -ionone alors que d'après la systématique de *Woodward* nous devrions constater le contraire, l'effet bathochrome dû à la substitution par le méthyle en  $\alpha$  devant être le quart environ de celui apporté par la conjugaison de deux liaisons éthénoïdiques<sup>1</sup>). On ne saurait valablement comparer que les cas limites de l'absorption des  $\alpha$ -ionones et des méthyl- $\alpha$ -ionones, en supposant que les variations stéréochimiques puissent être atteintes à des degrés semblables.

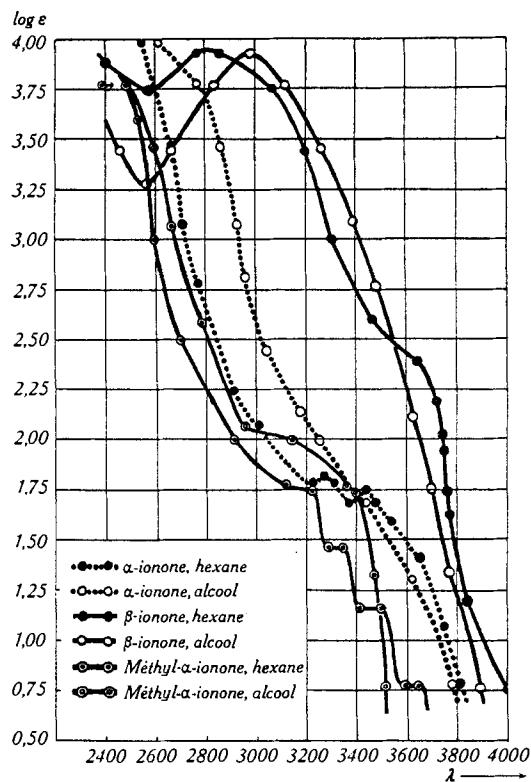


Fig. 1.

Dans les spectres de l' $\alpha$ -ionone et de la méthyl- $\alpha$ -ionone les bandes R se rattachent aux bandes K par des absorptions continues. L'absorption R est plus forte en solution hexanique, fait déjà constaté dans l'étude de la méthyl-1-cyclohexénone-(3), de la pipéritone, de la pulégone, de la pipériténone<sup>2</sup>). Elle présente alors une allure «en escalier», équivalant à une structure de bandes fines. Divers auteurs, dont l'un de nous, ont déjà noté cette particularité dans les spectres de solutions hexaniques d'aldéhydes et de cétones  $\alpha$ -éthénoïdiques,

<sup>1)</sup> Cfr. *Kuhn, Grundmann*, B. **70**, 1318 (1937).

<sup>2)</sup> *Naves, Papazian*, *Helv.* **25**, 1029 (1942).

$\alpha$ -ionone	$\beta$ -ionone	Méthyl- $\alpha$ -ionone	Dihydro- $\alpha$ -ionol	Dihydro- $\beta$ -ionol	Méthyl-dihydro- $\alpha$ -ionol
297,2	—	—	—	—	—
—	347,3	343,1	—	—	—
428,1	415,3	421,2	—	—	—
443,1	—	445,2	—	—	—
473,1	—	484,2	477,2	—	470,2
—	487,3	—	490,1	486,3	492,2
502,1	—	—	505,1	—	505,2
511,1	517,1	515,2	—	515,4	520,2
548,2	—	—	—	—	—
—	595,5	—	—	576,4	—
600,5	—	605,5	—	—	—
630,4	—	—	622,5	616,4	—
—	640,1	652,2	646,5	—	642,2
—	692,1	—	—	—	—
—	719,1	—	718,2	—	—
734,5	744,1	743,1	—	—	737,2
—	—	782,4	—	—	788,6
806,4	802,7	—	801,3	796,4	—
848,1	—	849,1	835,1	—	841,2
877,2	857,3bd $\pm$ 6	—	866,5	875,4	—
—	—	889,4	891,2	—	888,9
—	—	—	—	918,4	—
—	928,5	—	—	925,7	—
940,3	952,1	942,3	948,8	—	940,6
960,2	—	—	—	963,4	—
—	—	977,4	—	972,4	—
995,5	995,13bd $\pm$ 4	998,6	1006,2	998,5	1008,6
—	—	—	1023,3	—	—
1075,2	1065,3	1052,1	1081,6	1075,5	1082,1
1090,2	—	1096,2	—	—	—
1117,2	—	1120,4	—	1120,6	—
1137,4	1145,9	1143,4	1143,6	1160,3	1136,6
—	—	—	—	1171,3	—
1188,3	1195,2	1190,3	1200,3	1195,3	1190,3
1208,3	—	1200,2	—	1210,5	1218,3
1250,6	1258,10	1253,1	—	—	—
1290,5	—	1285,3	1283,3	—	1272,3
—	1303,3	—	1309,3	—	1318,1
1323,2	1336,2	1340,2	1334,3	1330,3bd $\pm$ 5	1345,3
1375,1	1382,3	1385,1	1371,2 1386,1	1367,1	1376,3
—	1400,3	—	—	—	—
1435,11	1438,7	1447,8	1445,25	1445,20bd $\pm$ 8	1447,21bd $\pm$ 5
1451,1	1451,1	—	1466,22	1470,10	—
1562,2	—	1577,3	—	—	—
—	1594,20bd $\pm$ 6	—	—	—	—
1616,20	—	1628,22	—	1637,15bd $\pm$ 8	—
1668,23bd $\pm$ 4	1672,13bd $\pm$ 4	1665,20bd $\pm$ 4	1679,20	—	1673,24
2864,19	2872,9	—	—	2850,25	—
2880,20	—	2882,21	2871,18	2876,30	2870,12
2908,22	2920,11	2920,20	2900,15 2318,23	—	2910,25
2941,19	2952,9	2955,17	2963,20	2942,25	2955,22
2993,13	—	—	—	—	—
3010,4	3012,4	3028,13	—	—	—

*Nota:* Le classement par lignes horizontales est destiné à faciliter les comparaisons. En règle générale il ne préjuge pas l'attribution des effets à des causes semblables.

et dans les spectres de polyènes<sup>1-4)</sup>. Elle est liée aux vibrations de la molécule normale. Ainsi *Almasy* a montré que les trois régions du spectre d'absorption de la vapeur d'aldéhyde benzoïque — ainsi que les séries correspondantes de bandes fines du spectre de la solution hexanique — traduisent les états de vibration de la molécule normale dont on retrouve les témoignages dans les spectres *Raman* et infra-rouge<sup>5)</sup>.

Mais alors que la structure relativement simple de la molécule d'aldéhyde benzoïque se prête à la prévision du phénomène, la complexité structurale des ionones est telle que la représentation des états énergétiques du système vibrant serait fonction d'un nombre élevé de coordonnées, et qu'il paraît vain de tenter de schématiser les différentes sortes de vibrations partielles. Dans de telles conditions, nous devons nous limiter à la recherche empirique des coïncidences expérimentales sans omettre de considérer que les limites de la précision de la spectrométrie d'absorption comprennent des erreurs pouvant atteindre  $50 \text{ cm}^{-1}$ <sup>6)</sup> et que certains modes de vibration sont vraisemblablement interdits soit dans le phénomène de *Raman*, soit dans l'absorption infra-rouge, en raison de la haute dissymétrie des molécules d'ionones.

L'étude est plus aisée dans les cas de la méthyl-1-cyclohexénone-(3), car les bandes fines d'absorption sont dégagées par des maxima nets<sup>7)</sup> et correspondent à des effets *Raman* intenses :

$\lambda_{\max}$ ( $\text{\AA}$ )	$1/\lambda$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Différences de nombres d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fréq. <i>Raman</i> ( $\text{cm}^{-1}$ )
3260	30 685		
3390	29 499	1186	1189
3540	28 249	1250	1246

Notons les différences de nombres d'onde relatives à l' $\alpha$ -ionone et à la méthyl- $\alpha$ -ionone, sans tenter des attributions encore incertaines :

<sup>1)</sup> Cfr. *Smakula*, Z. angew. Ch. **47**, 660 (1934).

<sup>2)</sup> Aldéhydes éthyléniques: *Ramart-Lucas*, Traité de Chimie Organique de *Grignard*, **2**, 131, Paris, 1936.

<sup>3)</sup> *Mohler*, Helv. **20**, 291 (1937).

<sup>4)</sup> *Naves*, *Papazian*, Helv. **25**, 1027 (1942).

<sup>5)</sup> *Almasy*, J. chim. phys. **30**, 716 (1933).

<sup>6)</sup> En tenant compte que les longueurs d'onde caractéristiques sont données dans la plupart des cas par la lecture de points d'inflexion ou de bords peu distincts de paliers de la courbe d'absorption.

<sup>7)</sup> *Naves*, *Papazian*, Helv. **25**, 1028, 1052 (1942).

	$\lambda_{\text{max}}$ (Å)	$1/\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )	Différences de nombres d'onde (cm <sup>-1</sup> )
$\alpha$ -ionone	3265	30 628	—
	3420	29 375	1329
	3530	28 329	1046
	3735	26 774	1555
méthyl- $\alpha$ -ionone	3220	31 056	—
	3340	29 940	1116
	3500	28 571	1369
	3650	27 397	1174

La connaissance de l'absorption de l'ionène dans l'ultraviolet permet d'interpréter les mesures d'absorption effectuées sur des mélanges d'ionones et de cet hydrocarbure. L'ionène a été décrit dans la précédente communication et ses caractères de réfraction indiquent, en contradiction avec une hypothèse de *Müller*<sup>1</sup>), sa nature tétralinaire. Son absorption est très semblable à celle de la tétraline, étudiée par *Kimura*<sup>2</sup>), par *Morton* et de *Gouveia*<sup>3</sup>), encore que ces derniers aient examiné une solution hexanique:

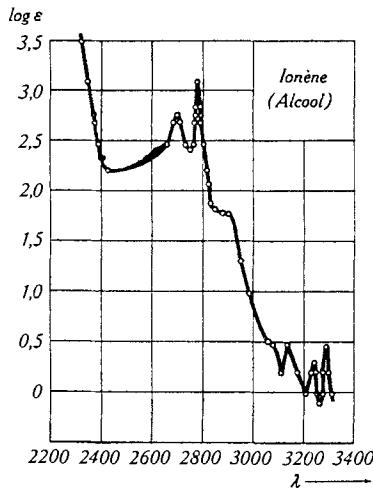


Fig. 2.

	<i>Morton</i>	<i>de Gouveia</i>	Ce travail	
$\lambda_{\text{max}}$ . . .	2670	2740	2700	2775
$\epsilon$ . . . . .	740	760	563	1190
$\log \epsilon$ . . . .	2,87	2,88	2,75	3,075

<sup>1)</sup> Müller, J. pr. [2] 154, 82 (1939).

<sup>2)</sup> Kimura, Mem. Coll. Sci. Kyoto 14, 303 (1931).

<sup>3)</sup> Morton, de Gouveia, Soc. 1934, 920.

Le déplacement dû à l'alkylation de la molécule de téraline est donc faible; *Morton* et de *Gouveia* ont fait une constatation semblable en comparant l'absorption du naphtalène et celles de dialkyl-naphtalènes, mais dans ce dernier cas, les intensités d'absorption sont très différentes et passent du simple au décuple.

L'objet principal de l'étude des spectres *Raman* a été la mise en évidence des effets éthénoïdiques et principalement des effets d'origine intracyclique. Pour atteindre ce but, il était utile de connaître les dihydro-ionols préparés par l'hydrogénéation au moyen de sodium et d'alcool, car l'usage de cette méthode ne semble pas laisser subsister d'inconnue sur la situation de la liaison hydrogénée. L'établissement de spectres parfaitement lisibles a été difficile, car ces alcools sont très visqueux à la température courante, à laquelle le  $\beta$ -ionol était surfondu et les autres peuvent l'être. Les différents effets *Raman* ont été quelque peu nivelés et les intensités en sont rapportées avec d'expresses réserves.

Jusqu'à présent le spectre de la  $\beta$ -ionone, seul, avait été décrit<sup>1)</sup>. La plupart des fréquences que nous avons relevées se retrouvent dans la description faite par *v. Euler* et *Hellstrom* avec des écarts notables, alors que la précision de nos mesures est en général meilleure que  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Les différences les plus accusées concernent les effets éthénoïdiques:

<i>v. Euler, Hellstrom</i>	Ce travail
1588,5 bd.	1594,20, bd. $\pm 6$
1609,5 bd.	—
1658,5	—
1674,5	1672,13, bd. $\pm 2$

ce dernier effet incluant l'effet cétonique

Les caractères de la préparation étudiée par *v. Euler* et *Hellstrom* paraissent représenter conjointement ceux de la  $\beta$ -ionone et ceux de l' $\alpha$ -ionone.

Dans les spectres de l' $\alpha$ -ionone et de la méthyl- $\alpha$ -ionone, l'effet cétonique est traduit dans les fréquences 1665—1668  $\text{cm}^{-1}$ , avec effet de bande  $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ ; il se confond avec l'effet de la liaison éthénoïdique non conjuguée, la fréquence de l'autre liaison éthénoïdique étant 1616—1628  $\text{cm}^{-1}$ .

Il convient de rapprocher ces observations de celles effectuées par *Kohlrausch* et *Pongratz* sur l'éthylidène-acétone<sup>2)</sup> (1668  $\text{cm}^{-1}$ , bd.; 1630  $\text{cm}^{-1}$ , bd.) et par *Dupont* et *Menut* sur l'oxyde de mésityle<sup>3)</sup> (1691  $\text{cm}^{-1}$ ; 1619  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> *v. Euler, Hellstrom*, Z. physikal. Ch. [B] 15, 342 (1932).

<sup>2)</sup> *Kohlrausch, Pongratz*, Z. physikal. Ch. [B] 27, 175 (1934).

<sup>3)</sup> *Dupont, Menut*, Bl. [5] 6, 1215 (1939); cfr. *Kohlrausch, Pongratz*, B. 66, 1355 (1933).

<sup>4)</sup> *Zacharewicz* (Bl. Inst. Pin 3, 167 (1935)) a étudié la myrtenylidène-acétone, mais les pointés sont indistincts et difficilement interprétables.

L'abaissement de fréquence dû à la conjugaison est donc  $50\text{ cm}^{-1}$  pour l'effet cétonique,  $30\text{ cm}^{-1}$  pour l'effet éthénoidique. Les effets secondaires  $1562-1577\text{ cm}^{-1}$  et  $1250-1253\text{ cm}^{-1}$  paraissent devoir être liés à la conjugaison<sup>1,2)</sup>.

L'abaissement de la fréquence de l'effet cétonique est moindre chez la  $\beta$ -ionone, alors que l'effet de la liaison éthénoidique jouxtant le carbonyle est abaissé d'environ  $70\text{ cm}^{-1}$ , et celui de la liaison éthénoidique nucléaire de  $40\text{ cm}^{-1}$ . Une fraction de la faculté de résonance de l'insaturation buténique est dérivée au profit de la conjugaison avec l'insaturation cyclénique. Cette dernière n'influence qu'indirectement le carbonyle, car l'effet *Raman* est gouverné par les éléments structuraux du domaine le plus immédiat. Ce fait doit être rapproché de la formation de dihydro- $\beta$ -ionol par la réduction de  $\beta$ -ionone au moyen de sodium et d'alcool, parce qu'il ne se fait pas de tétrahydro-ionol. Rappelons encore que dans la pipériténone, la fréquence carbonylique subit l'effet des deux liaisons éthénoidiques conjuguées de part et d'autre<sup>3)</sup>.

L'examen des spectres des dihydro-ionols confirme ces attributions des fréquences d'origine éthénoidique. Les valeurs des effets cycléniques chez l' $\alpha$ -ionone et la méthyl- $\alpha$ -ionone sont conformes aux prévisions permises par la connaissance des spectres du méthyl-1-cyclohexène et de ses dérivés substitués aux méthylènes. Par contre, la valeur de l'effet d'insaturation du dihydro- $\beta$ -ionol est inattendue du point de vue de la systématique émise par *Chiurdoglu* et *Guillemonat*<sup>4)</sup> qui veut que la disubstitution sur le chaînon insaturé élève la fréquence.

L'hypothèse extraordinaire d'un déplacement de liaison en position exocyclique (isomère méthénique) ne saurait être retenue, car l'ozonolyse de dihydro- $\alpha$ -ionol et de dihydro- $\beta$ -ionol dans les conditions recommandées par *Doeuvre*<sup>5)</sup> pour la détermination du groupement méthylène terminal n'a pas donné d'aldéhyde formique.

L'intensité remarquable des effets cycléniques dans tous les produits doit être attribuée à la structure multiplanaire<sup>6)</sup>. La dissymétrie des substitutions cycliques est la cause vraisemblable du

<sup>1)</sup> Cfr. *Smakula*, Z. angew. Ch. **47**, 661 (1934).

<sup>2)</sup> Cfr. *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1050 (1942).

<sup>3)</sup> *Ibid.* 1052.

<sup>4)</sup> *Chiurdoglu, Guillemonat*, Bl. [5] 5, 1626 (1938). Cfr. *Dupont, Dulou, Desreux*, Bl. [5] 6, 89 (1939), relativement à la fréquence d'effet éthénoidique attribuée au « $\beta$ -méthyl-cyclogéranolène».

<sup>5)</sup> *Doeuvre*, Bl. [4] 45, 140 (1929); [5] 3, 613 (1936); ég. *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 23 (1941).

<sup>6)</sup> Cfr. *Saksena*, Proc. Indian Acad. Sc. **8** [A], 73 (1938).

dédoublement des effets de vibration de  $\text{CH}_2$ <sup>1)</sup> <sup>2)</sup> et de l'effet cyclohexénique  $825 \text{ cm}^{-1}$  <sup>2)</sup>.

Les effets cycléniques  $1285-1303$ ,  $1188-1202 \text{ cm}^{-1}$  sont accusés <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>. La fréquence  $1140$  mise en évidence par *v. Euler* et *Hellstrom* chez la  $\beta$ -ionone se retrouve chez l' $\alpha$ -ionone ( $1137 \text{ cm}^{-1}$ ) et chez la méthyl- $\alpha$ -ionone ( $1143 \text{ cm}^{-1}$ ) comme chez la plupart des produits alicycliques.

### Partie expérimentale.

*Absorption dans l'ultra-violet.* L'absorption a été étudiée de la manière classique, par la méthode de *Henri-Scheibe*<sup>3)</sup>.

*Spectres Raman.* Les spectres ont été photographiés avec un spectrographe de *Steinheil* type GH à trois prismes, ouvert à  $F/4$  et étudiés au moyen du microphotomètre enregistreur de la *Société Genevoise des Instruments de Physique* et du microscope comparateur de *Zeiss*, le calibrage étant effectué au moyen de l'arc au fer. La précision de mesure était, pour les effets les mieux centrés,  $2$  à  $3 \text{ cm}^{-1}$ <sup>4)</sup>.

### RÉSUMÉ.

L'absorption des ionones dans l'ultra-violet a été étudiée et éventuellement comparée aux indications extraites de la littérature. L'absorption R déterminée en solution hexanique montre une structure de bandes fines qu'on doit relier aux états de vibration de la molécule normale.

La comparaison des spectres *Raman* des ionones à ceux des dihydro-ionols a permis d'identifier les fréquences caractéristiques des différents effets d'origine éthénoïdique et de déterminer l'amplitude des déplacements qui résultent des couplages.

Nous adressons nos vifs remerciements à M. le Prof. *Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève pour tout le bienveillant intérêt qu'il a accordé à la poursuite de ces travaux.

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

Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie  
de l'Université, Genève.

<sup>1)</sup> Cfr. *Godchot, Canals, Caquiel*, C. r. **197**, 1408 (1933).

<sup>2)</sup> Cfr. *Canals, Mousseron, Souche, Peyrot*, C. r. **202**, 1519 (1936).

<sup>3)</sup> Cfr. *Naves, Perrottet*, Helv. **23**, 919 (1940).

<sup>4)</sup> Cfr. *Naves, Papazian, Perrottet*, Helv. **26**, 326 (1943).