

Azulen in den seitlichen Ansatz a und ca. 50 g reines Quecksilber in die Retorte b gebracht worden waren, wurde das ganze aus Hartglas gefertigte Manometer hochevakuiert und mit der Flamme stark erwärmt. Hierauf wurde das Quecksilber durch Drehen des Schliffes s in den U-förmigen Schenkel u gegossen, das Azulen nach Zertrümmerung der Ampulle in das Reservoir r sublimiert und dann das Manometer bei den Kapillaren k abgeschmolzen.

Das so fertig gestellte Manometer wurde in einen mit Schwefelsäure gefüllten und mit Glasfenstern versehenen Thermostaten eingetaucht, dessen Temperatur auf $\pm 0,2^\circ$ konstant gehalten werden konnte. Die Messung erfolgte mit einem Kathetometer, die Ablesungsfehler, bedingt durch die Einstellung der Quecksilbermenisenken im Manometer, betrugen $\pm 0,025$ mm.

Herrn Professor *Pl. A. Plattner* möchten wir für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit und die Überlassung von Azulen, Herrn Dr. *J. Waser* für helfende Diskussionen bestens danken.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidgen.
Technischen Hochschule, Zürich.
Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

123. Sur la présence d'ionones dans les produits végétaux

par *Y.-R. Naves*.

(4 IV 47)

Les ionones et plus particulièrement des mélanges d'ionones ou des écarts de la fabrication des ionones pures riches en β -ionone sont utilisés, souvent illicitemment, pour renforcer des parfums naturels ou des arômes de fruits, notamment ceux de framboise (*Rubus idaeus* L.). C'est pourquoi l'identification des ionones et plus particulièrement celle de la β -ionone dans des parfums ou arômes naturels présente un vif intérêt pour le chimiste et pour le légiste.

En collaboration avec *G. R. Parry*, j'ai récemment confirmé¹⁾ la présence de β -ionone dans le distillat d'essence concrète de boronia brun d'Australie (*Boronia megastigma* Nees.) où *Penfold* l'avait précédemment caractérisée; nous avons rencontré en outre, dans ce produit, un mélange de *d,L*- α -ionone et de *d*- α -ionone. A ma connaissance, aucune identification sûre d'ionones dans d'autres produits naturels n'avait été effectuée jusqu'à présent.

Or, à la suite de la susdite communication, *H. Bohnsack* vient de me faire connaître (14 mars 1947) en me priant de le divulgner, qu'au cours de l'étude de l'essence obtenue en traitant des marcs de framboise, il a rencontré en très petite proportion la β -ionone. Il a identifié cette cétone par la préparation de la semicarbazone de p. de f. = 148—149° et par l'épreuve du p. de f. du mélange avec la préparation synthétique. Par ébullition avec une solution aqueuse d'acide oxalique, cette semicarbazone dégageait l'odeur caractéristique de la β -ionone. Dans la pensée de ce chimiste, la présence de β -ionone dans l'essence de framboise doit vraisemblablement être liée à une dégradation de carotène ou d'un corps voisin.

J'ajoute que cette dégradation de caroténoïdes a souvent été invoquée pour expliquer l'odeur d'ionones qui s'affirme au cours de l'oxydation ou sous l'influence de traite-

¹⁾ *Helv.* **30**, 419 (1947).

ments divers, p. ex. une vive irradiation par l'ultra-violet, lorsqu'on traite des produits qui renferment des caroténoïdes¹⁾.

Quant à la recherche de β -ionone dans des produits de la framboise, elle a été pratiquée il y a quelques années par *Wilson*. Après avoir constaté que l'évaluation à l'état de semicarbazone selon *Iso*²⁾ est peu sensible, cet auteur a recouru à la m-nitro-benzhydrazide³⁾, en considérant les caractères cristallographiques de son dérivé. Cette méthode serait digne de confiance, même dans l'examen de produits complexes, et elle permettrait de rechercher encore 1 à 10 mgr. de β -ionone. *Wilson* n'a cependant pas pu déceler cette cétone dans les framboises, mais seulement dans des extraits commerciaux donnés comme produits purs. Le travail de *Bohnsack* lève l'incertitude : la β -ionone est réellement contenue dans le fruit.

En 1929, *Elze*⁴⁾, traitant une essence de framboise par la semicarbazide, a obtenu, à côté de semicarbazone d'aldéhyde anisique, des semicarbazones indistinctes dont il a préparé la p-bromo-phénylhydrazone d'ironie, p. de f. = 173° (essai de mélange). On a antérieurement mentionné une p-bromo-phénylhydrazone d'ironie de p. de f. = 168—170°⁵⁾; je n'ai, pour ma part, obtenu de la *d*- α -ironie de l'essence d'*iris* — et bien que l'on ait préparé de cette source diverses thio-semicarbazones et phényl-semicarbazones — qu'une p-bromo-phénylhydrazone de p. de f. = 185° (corr.)⁶⁾. Ni *Coppens* et *Hoejenbos*⁷⁾, ni *Bohnsack*⁸⁾ n'ont pu confirmer, malgré le travail le plus attentif, les indications publiées par *Elze*, ce qui souligne encore l'intérêt de l'identification de la β -ionone.

RÉSUMÉ.

La β -ionone, identifiée précédemment dans l'essence de *Boronia megastigma*, l'est aussi dans l'essence obtenue des marc de framboise.

Vernier-Genève, avril 1947.

¹⁾ *Willstätter* et coll., *Z. physiol. Ch.* **64**, 47 (1910); *Tischer*, *ibid.* **243**, 103 (1936); *Dtsch. Parf.-Ztg.* **22**, 345 (1936); *Gruber*, *Bull. mat. grasses Inst. Col. Marseille* **27**, 175 (9143).

Irradiation U.-V.: *Chevalier*, *Choron*, *Guillot*, *C. r.* **198**, 2207 (1934) ont identifié la β -ionone par les caractères spectrographiques de sa semicarbazone.

²⁾ *Rep. Osaka Ind. Res. Lab.* **12**, 39 (1923).

³⁾ *Wilson*, *J. Ass. Off. Agr. Chem.* **22**, 378, 690 (1939); *Wilson*, *Keenan*, *ibid.* 389.

⁴⁾ *Riechstoffind.* **4**, 72 (1929).

⁵⁾ *Haarmann* et *Reimer*, *D. R. P.* 120 559 (1901); *Frdl.* **6**, 1236 (1900—1902).

⁶⁾ Pli cacheté déposé le 15 6 1943, publication différée.

⁷⁾ *R.* **58**, 679 (1939).

⁸⁾ *B.* **75**, 72 (1942).