

Grün fluoreszierende Krystalle:

Smp. 296° C 90,74 H 6,22%

Mol.-Gew. (Lactam von cis-Hexahydro-benzoesäure) 390.

Ausser den 3 erwähnten Substanzen wurde noch in sehr kleiner Menge ein rot krystallisierender Stoff vom Smp. 262° isoliert.

Isolierung von Chrysen und anderen fluoreszierenden Stoffen aus Holzteer.

Durch Ausdestillieren der bis zu 340° siedenden Anteile wurden aus 100 g Holzteer als Rückstand 38 g Pech erhalten, das pulverisiert und mit Benzol im *Soxhlet* extrahiert wurde. Der erhaltene Extrakt wurde den gleichen Prozeduren unterworfen wie sie zum Aufarbeiten des Erdextraktes angewandt worden waren und ergab eine Ausbeute von 250 mg Chrysen, 550 mg eines gelb fluoreszierenden Stoffes (Smp. 210°) und 20 mg einer grün fluoreszierenden Substanz (Smp. 315°). Die beiden gelb gefärbten Stoffe sind mit den aus Erde isolierten gelben Substanzen nicht identisch, da sie andere Schmelzpunkte und Ultraviolettabsorptionsspektren besitzen (Fig. 2). Auch aus Teer konnte in kleinen Mengen ein rot krystallisierender Stoff (Smp. 213°) isoliert werden, der möglicherweise mit dem aus Erde isolierten roten Stoff identisch ist.

Gelb fluoreszierende Krystalle:

Smp. 210° Mol.-Gew. (Campher) 230.

Grün fluoreszierende Krystalle:

Smp. 315° Mol.-Gew. (Lactam von cis-Hexahydro-amino-benzoesäure) 417.

Analytisches Laboratorium der
F. Hoffmann-La Roche & Co. A.G. Basel.

197. Etudes sur les matières végétales volatiles L¹).

Etudes dans les séries des méthyl-3-linalols, des méthyl-3-citrals et des méthyl-6-ionones

par Y.-R. Naves, A. V. Grampoloff et P. Bachmann.

(14 VII 47)

La composition C₁₄H₂₂O de l'irone ayant été reconnue, on a supposé que cette cétone, ou tout au moins l'un des constituants de l'éventuel mélange connu sous ce nom, est une méthyl-6-ionone²) (IX). Cette hypothèse expliquait la déshydratation d'irone en irène (ou tétraméthyl-1,1,2,6-tétraline³) (X)) sans faire appel à un mécanisme de transposition. *Kilby* et *Kipping*⁴); *Ruzicka* et *Schinz*⁵) ont entrepris la synthèse de méthyl-6-ionones; seuls ces derniers ont atteint leur objectif, mais le produit obtenu différait de l'irone par ses caractères olfactifs ou physiques et par le p. de f. de la phényl-4-semi-

¹) XLIXème Communication: *Helv.* **30**, 1219 (1947).

²) *Ruzicka, Seidel, Schinz*, *Helv.* **16**, 1147 (1933).

³) *ibid.*; *Ruzicka, Schinz*, *Helv.* **23**, 959 (1940); *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, *Helv.* **24**, 1434 (1941).

⁴) *Soc.* **1939**, 435.

⁵) *Helv.* **23**, 959 (1940).

carbazone. La tétrahydro-méthyl-6-ionone s'est révélée elle aussi différente de la tétrahydro-irone. Une telle différence pourrait être la conséquence de stéréoisoméries liées aux ramifications portées en 2, 3, 6 par le noyau. Mais un certain nombre de faits reconnus ultérieurement militent en faveur d'une structure cyclohepténique de l'irone — ou du principal constituant de l'éventuel mélange appelé irone —: ces faits sont notamment puisés dans l'étude de l'ozonolyse de l'irone¹⁾, de celle du dihydro-irane résultant de la réduction selon *Wolff-Kishner* de la dihydro-irone²⁾ et dans l'identité (au pouvoir rotatoire près), ou tout au moins la grande analogie, de la tétrahydro-irone obtenue à partir d'essence d'iris avec la tétrahydro-irone synthétique édifiée à partir de la triméthyl-1,1,7-cycloheptanone-(2)³⁾.

En dépit des observations faites par *Ruzicka* et *Schinz* sur la méthyl-6-ionone, l'étude de cette cétone demeurerait intéressante, notamment dans le but de connaître des produits définis et non un mélange de cétones isomères et aussi afin d'éclairer le rôle d'intermédiaire qu'elle paraît jouer dans la transformation de l'irone cyclohepténique en irène.

Nous avons tout d'abord entrepris la synthèse du méthyl-3-linalol suivant la voie déjà parcourue par *Kilby* et *Kipping*. Il semble que le bromo-1-diméthyl-2,3-butène-(2) obtenu par l'addition de l'acide bromhydrique au diméthyl-2,3-butadiène soit un produit stéréochimiquement défini car la diméthyl-2,3-heptène-2-one-(6) synthétisée au départ de ce réactif ne donne qu'une semicarbazone. La formation d'isomères dans lesquels la liaison éthylénique se trouverait en 1 et non en 2 est peu vraisemblable en raison du même fait et de la stabilité d'une liaison éthylénique fixée entre deux atomes de carbone tertiaires. Il s'ensuit que l'on n'obtient qu'un des méthyl-3-linalols.

Kilby et *Kipping* ont échoué en tentant de préparer le méthyl-3-géraniol à partir de son isomère tertiaire par l'action de l'acide trichloracétique. Ils ont atteint un produit oxydique auquel ils ont attribué une structure pyranique. Un essai d'isomérisation du bromure de méthyl-3-linalyle en bromure primaire leur a aussi été un insuccès.

En dépit de ces tentatives infructueuses, nous avons réussi à préparer l'acétate de méthyl-3-géranyle (vraisemblablement mélangé de son stéréoisomère) à partir de l'acétate de méthyl-3-linalyle. La réaction du méthyl-3-géraniol (ou nérol) avec l'acétone, en présence de tertio-butylate d'aluminium⁴⁾ ou de phénolate d'aluminium⁵⁾, nous a donné des méthyl-3-pseudo-ionones. Toutefois, nous les avons atteintes encore plus économiquement en préparant les méthyl-3-

¹⁾ *Ruzicka, Seidel, Schinz, Pfeiffer*, *Helv.* **25**, 188 (1942).

²⁾ *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, *Helv.* **24**, 1435 (1941).

³⁾ *v. Sprecher*, *Synthetische Versuche auf dem Gebiet des Irons*, Diss. E.T.H., Zürich, 1943, p. 36.

⁴⁾ *Oppenauer*, *R.* **55**, 141 (1937); *Bersin*, *Z. angew. Ch.* **53**, 266 (1940).

⁵⁾ *Kuwada, Joyama*, *C.* **1938**, II, 1612.

citraux par l'oxydation chromique du méthyl-3-linalol et en condensant ceux-ci avec l'acétone.

Le mélange des méthyl-3-pseudo-ionones a été cyclisé en présence d'acide sulfurique en méthyl-6, α -ionone. Cette cétone a été définie par l'obtention de sa phényl-4-semicarbazone et de sa dinitro-2,4-phénylhydrazone. La structure α a été démontrée par l'examen des caractères physiques et notamment de la dispersion de réfraction¹⁾. Traitée par l'iode selon *Bogert* et *Fourmann*²⁾, cette méthyl-6-ionone a donné l'irène, identifié par oxydation en «trioxy-déshydro-irène» de *Tiemann*³⁾.

Nous avons tenté en vain d'obtenir la méthyl-6, β -ionone en utilisant la technique de *Köster*⁴⁾. Cette cétone est détruite par l'éthylate de sodium.

La méthyl-6-ionone brute a été hydrogénée en alcool saturé qui a été oxydé par l'acide chromique. La tétrahydro-méthyl-6-ionone présente des caractères fort semblables à ceux des préparations de tétrahydro-irones provenant de l'irone de l'essence d'iris ou de la synthèse, et qui ont été décrites par *v. Sprecher*⁵⁾.

	d_4^{20}	n_D^{20}	EM_D	p. de f. semicarbazones
<i>Tétrahydro-irones (v. Sprecher)</i>				
Synthétique	0,9223	1,4749	-0,46	176—178°
Ex. irone d'ess. d'iris . . .	0,9213	1,4745	-0,48	203—204°
<i>Tétrahydro-méthyl-6-ionone</i>				
Ce travail	0,9226	1,4743	-0,59	199—200° ⁶⁾

Les caractères de nos préparations de méthyl-6-ionone et d'irone sont très voisins et diffèrent profondément de ceux de la préparation de méthyl-6-ionones décrite par *Ruzicka* et *Schinz*⁷⁾.

	d_4^{20}	n_D^{20}	EM_D	p. de f. phényl-4-semicarbazones
<i>Méthyl-6-ionones</i>				
selon <i>Ruzicka</i> et <i>Schinz</i> . .	0,9508	1,5118	1,33	165—166°
Ce travail	0,9346	1,50131	1,30	174,5—175°
<i>Irone</i>				
de l'ess. d'iris	0,9367	1,50106	1,12	162,5—163°

¹⁾ *Naves, Bachmann*, *Helv.* **26**, 2154 (1943).

²⁾ *Am. Soc.* **55**, 4674 (1933); cf. *Helv.* **26**, 2163 (1943).

³⁾ *B.* **31**, 809 (1898).

⁴⁾ *B.* **77**, 555 (1944).

⁵⁾ *v. Sprecher*, *Diss. Zürich*, E.T.H., 1943, p. 36.

⁶⁾ *Ruzicka, Schinz*, *Helv.* **23**, 963 (1940) trouvent pour ce dérivé p. de f. = 183—186°.

⁷⁾ Caractères ramenés à 20° ($d_4^{22} = 0,9492$; $n_D^{22} = 1,511$).

Voici les comparaisons entre les caractères des produits préparés et ceux de leurs homologues inférieurs, les valeurs relatives à ceux-ci étant ramenées à 20° par le calcul ($\Delta d/\Delta t = 0,0008$; $\Delta n/\Delta t = 0,00042$):

	d_4^{20}	n_D^{20}	EM_D	bibl.
Déshydro-méthyl-3-linalol . . .	0,8888	1,46932	+0,13	—
Déshydro-linalol	0,8815	—	—	1)
Méthyl-3-linalol	0,8737	1,46708	-0,18	—
Linalol	0,8626	1,46238	+0,15	2)
—	0,8624	1,4626	+0,22	3)
Méthyl-3-citrals (mél.)	0,8990	1,49352	+1,73	—
Citrals (mél.)	0,8873	1,48945	+1,94	4)
Citrals	0,8868	1,4882	+1,78	5)
Méthyl-3-géranol (nérol) . . .	0,8919	1,48142	+0,10	—
Géranol	0,8804	1,4773	+0,53	—
Nérol	0,8792	1,4741	+0,31	6)
Méthyl-3-pseudo-ionones . . .	0,9014	1,53454	+5,50	—
Pseudo-ionones	{ 0,8973 0,8949	{ 1,5305 1,5311	{ +5,38 +5,67	7)
Méthyl-6, α -ionone	0,9342	1,5013	+1,30	—
α -Ionone	0,9319	1,49818	+1,35	8)
Tétrahydro-méthyl-6-ionone . .	0,9226	1,4743	-0,59	—
Tétrahydro-ionone	0,9119	1,4652	-0,47	9)

A la suite de ces divers travaux nous avons préparé des homologues des méthyl-3-pseudo-ionones et des méthyl-6-ionones en substituant la n-butanone à l'acétone. Le mélange de diméthyl-ionones réalisé, renfermant une part d'isomères β d'après la dispersion de réfraction, ne peut être comparé à la méthyl-3'-ionone précédemment décrite que compte tenu de ces réserves.

	d_4^{20}	n_D^{20}	EM_D
Diméthyl-ionone	0,9356	1,50138	+1,03
Méthyl-ionone	0,9345	1,50188	+1,37

1) Ruzicka, Fornasir, Helv. **2**, 185 (1919); voy. ég. Rupe, Lang, Helv. **12**, 1135 (1929); Barbe, Bl. Inst. Pin, **1929**, 247.

2) Ber. Schimmel, Okt. 1911, 139.

3) Glichitch, Naves, Parfums France **11**, 166, 239 (1933).

4) v. Auwers, Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 14 (1911).

5) Naves, Parfums France **9**, 64 (1931).

6) Glichitch, Naves, Parfums France **11**, 166 (1933).

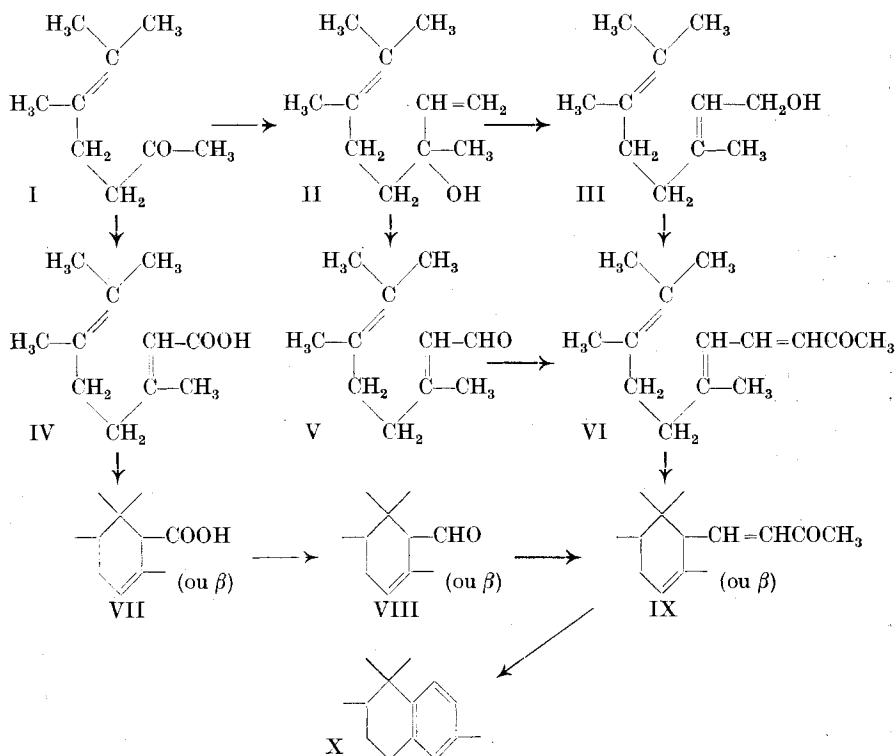
7) v. Auwers, Eisenlohr, J. pr. [2] **84**, 66 (1911); cf. Knoevenagel, Oelbermann, J. pr. [2] **102**, 309, 327 (1921).

8) Naves, Bachmann, Helv. **26**, 2155 (1943).

9) Kandel, Thèse, Paris, 1938, p. 36; cf. Naves, Bachmann, op. cit.

Nous avons étudié les spectres *Raman* de la plupart des produits décrits et nous les avons comparés à ceux de leurs homologues inférieurs.

Les effets éthénoïdiques sont parfaitement caractéristiques. La fréquence de la liaison isopropylidénique est voisine de 1665 cm.^{-1} dans les spectres des produits aliphatiques décrits. La présence d'un groupe méthyle en 3 n'a pas modifié sensiblement sa valeur, alors que d'après les schémas d'*Hayashi*¹⁾, de *Matsuno* et *Han*²⁾ elle eût dû être abaissée d'environ 10 cm.^{-1} . La fréquence correspondant au méthylène terminal est $1636\text{--}1638\text{ cm.}^{-1}$ ³⁾. Celle de la liaison acétylénique du déshydro-méthyl-linalol est 2112 cm.^{-1} ; valeur normale⁴⁾.



L'effet de conjugaison déprime la valeur éthénoïdique à 1626 cm.^{-1} chez les citrals comme chez les méthyl-3-citrals. Les fréquences éthénoïdiques sont sensiblement les mêmes, sinon identiques, chez l' α -ionone et la méthyl-6, α -ionone, et très voisines chez l'irone. Tant

¹⁾ Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo **23**, 274 (1934); **25**, 91 (1934); **27**, 99 (1935).

²⁾ Bl. Soc. chim. Japon **10**, 220 (1935).

³⁾ Voy. Naves, Helv. **30**, 280 (1947).

⁴⁾ Cf. Grédy, Ann. chim. [11] **4**, 13 (1935); van Risseghem, Bl. Soc. chim. Belg. **47**, 271 (1938).

chez les citrals que chez les ionones, l'effet du carbonyle se confond avec celui de la liaison éthénoïdique non conjuguée. La méthyl-6, α -ionone développe un effet 495/496 cm^{-1} intense qui est absent du spectre de l' α -ionone. Nous avons reproduit pour comparaison le spectre du dihydro-cyclogéraniolène étudié par Dupont et Dulou¹⁾.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle D. Hohl. Les p. de f. sont corrigés. δ représente la dispersion spécifique de la réfraction dans l'intervalle F—C.

I. Synthèse des méthyl-3-citrals.

(Avec la collaboration de A. V. Grampoloff.)

Diméthyl-2,3-butadiène. L'hydrate de pinacone a été déshydraté au moyen d'hydrobromure d'aniline selon Kyriakides²⁾. Le rendement a été de 71% de la théorie en produit p. d'éb. = 70—71°, aisément polymérisable.

Bromo-1-diméthyl-2,3-butène-(2)³⁾. 300 gr. de diméthyl-butadiène ont été traités entre -5 et 0° par un courant d'acide bromhydrique sec obtenu par la combustion de 323 gr. de brome dans un excès d'hydrogène. L'opération a duré 2 h. 30. Après 72 heures de repos, à l'obscurité, à 0°, le produit a été fractionné par distillation. Il a été obtenu 73% du rendement théorique de bromure, produit incolore, fortement lacrymogène:

p. d'éb. = 65—66°/40 mm.; $d_4^{20} = 1,2537$; $n_C^{20} = 1,49049$; $n_D^{20} = 1,49484$; $n_F^{20} = 1,50539$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 149,0$; $\delta = 118,9$; $RM_D = 37,91$ (Calculée = 37,205).

Diméthyl-2,3-heptène-2-one-(6)⁴⁾. Le bromure a été condensé avec l'acétylacétate d'éthyle sodé. La cétone a été obtenue avec un rendement de 88% de la théorie (par rapport au bromure). C'est un liquide incolore, mobile, dont l'odeur rappelle celle de la méthyl-hepténone:

p. d'éb. = 84°/17 mm.; $d_4^{20} = 0,8634$; $n_C^{20} = 1,44727$; $n_D^{20} = 1,45022$; $n_F^{20} = 1,45739$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 101,2$; $\delta = 117,2$; $RM_D = 43,63$ (Calculée = 43,30).

Triméthyl-2,3,6-octène-2-yne-7-ol-(6). Dans un ballon de 1000 cm^3 rempli d'azote, on a introduit 33 gr. d'amidure de sodium finement pulvérisé et 430 cm^3 d'éther sec, puis, en l'espace de 100 à 120 minutes, en agitant vivement, au-dessous de 10°, le mélange de 100 gr. de diméthylhepténone et de 450 cm^3 d'éther. Après 3 heures d'agitation, le courant d'azote a été remplacé par un courant d'acétylène pur et sec, le ballon étant alors refroidi à 10—15° au-dessous de zéro. Après 24 heures de contact, le produit a été versé sur glace, lavé, séché, débarrassé d'éther et fractionné par distillations. Il a été isolé, après quelques grammes de cétone, 102 gr. d'alcool acétylénique (86,1% de la théorie):

p. d'éb. = 99—99,5°/10 mm.; $d_4^{20} = 0,8888$; $n_C^{20} = 1,46638$; $n_D^{20} = 1,46932$; $n_F^{20} = 1,47644$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 100,6$; $\delta = 113,2$; $RM_D = 52,18$ (Calculée = 52,05).

$C_{11}H_{18}O$ (166,254)	Calculé C 79,45	H 10,67%
	Trouvé „ 79,56	„ 10,84%

Méthyl-3-linalol (Triméthyl-2,3,6-octadiène-2,7-ol-(6)). 100 gr. d'alcool acétylénique mis au contact de 300 cm^3 d'alcool et de 7,5 gr. de nickel Raney ont absorbé en 135 minutes 15000 cm^3 H_2 (20°; 730 mm.) dont 50% en 68 minutes; 75% en 102 minutes et 90% en 122 minutes.

¹⁾ Atti Congr. Int. chim. Roma **3**, 128 (1938).

²⁾ Am. Soc. **36**, 991 (1914).

³⁾ Cf. Claisen, J. pr. [2] **105**, 86 (1922); Farmer, Marshall, Soc. **1931**, 129.

⁴⁾ Kilby, Kipping, Soc. **1939**, 437; Ruzicka, Schinz, Helv. **23**, 959 (1940).

Le produit a été rectifié par distillation. Le spectre *Raman* montre que l'alcool acétylénique est presque entièrement transformé:

p. d'éb. = 77—78°/3,6 mm.; 94—95°/10 mm.; $d_4^{20} = 0,8737$; $n_D^{20} = 1,46418$; $n_D^{20} = 1,46708$; $n_F^{20} = 1,47417$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 100,1$; $\delta = 114,6$; $RM_D = 53,41$ (Calculée = 53,59).

$C_{11}H_{20}O$ (168,270) Calculé C 78,49 H 11,99%
 Trouvé „ 78,62 „ 11,97%

La même hydrogénation a été effectuée sur fer catalyseur résultant de l'attaque de ferro-aluminium selon les prescriptions de *Paul*. L'opération a été conduite dans un autoclave oscillant, en acier; 45 gr. d'alcool acétylénique, 45 cm³ d'alcool, 3 gr. de fer chauffés à 135—140° sous une pression d'hydrogène de 50 kg. par cm² ont absorbé la quantité théorique de ce gaz en 160 minutes.

Les caractères du produit obtenu étaient sensiblement identiques à ceux relatés ci-dessus:

p. d'éb. = 77—78°/3,5 mm.; $d_4^{20} = 0,8726$; $n_C^{20} = 1,46417$; $n_D^{20} = 1,46720$; $n_F^{20} = 1,47455$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 103,8$; $\delta = 119,0$; $RM_D = 53,49$ (Calculée = 53,59); $\epsilon_{150m}^{20} = 3,62$ (*d,l*-linalol, pour comparaison = 3,76).

Dihydro-7,8-méthyl-3-linalol (Triméthyl-2,3,6-octène-2-ol-(6)). L'hydrogénation au contact de palladium est beaucoup moins sélective qu'au contact de nickel et conduit au dihydro-méthyl-linalol. 16,6 gr. d'alcool acétylénique, 50 cm³ d'alcool 95% et 5 gr. de carbonate de baryum supportant 1% de palladium, agités dans l'hydrogène à la température et à la pression atmosphériques (20°; 728 mm.) ont absorbé 5100 cm³ H₂ en 190 minutes, dont 50% en 35 minutes; 75% en 53 minutes et 90% en 75 minutes.

p. d'éb. = 84—85°/2,3 mm.; $d_4^{20} = 0,8556$; $n_C^{20} = 1,45016$; $n_D^{20} = 1,45262$; $n_F^{20} = 1,45860$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 84,4$; $\delta = 98,6$; $RM_D = 53,73$ (Calculée = 54,05)¹⁾.

$C_{11}H_{22}O$ (170,286) Calculé C 77,57 H 13,03%
 Trouvé „ 77,57 „ 12,93%

Méthyl-3-citrals (Triméthyl-2,3,6-octadiène-2,6-al-(8)). Le méthyl-3-linalol a été oxydé par le mélange de *Beckmann* dans les conditions appliquées à la fabrication de citrals à partir du linalol. Il a été obtenu 53,2% en poids du linalol disparu, de produit titrant 88% par oximation. Celui-ci a été traité par la solution de sulfite de sodium maintenue légèrement alcaline par l'addition d'acide acétique. La fraction combinée à l'hydrogénosulfite de sodium a été libérée par la lessive de soude. Elle représentait 75% des aldéhydes. Soumise à la distillation fractionnée elle a paru homogène. Son odeur était puissante, citronnée, très agréable:

p. d'éb. = 91—92°/2,8 mm.; 116—117°/10 mm.; $d_4^{20} = 0,8990$; $n_C^{20} = 1,48905$; $n_D^{20} = 1,49352$; $n_F^{20} = 1,50434$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 152,9$; $\delta = 170,1$; $RM_D = 53,80$ (Calculée = 52,07).

$C_{11}H_{18}O$ (166,254) Calculé C 79,45 H 10,67%
 Trouvé „ 79,63 „ 10,72%

La fraction non combinée a été fractionnée par distillation. Elle a livré 16% (de la fraction initiale aldéhydique), d'un mélange à odeur puissante de verveine, titrant 62% (oximétrie):

p. d'éb. = 92—93°/2,6 mm.; $d_4^{20} = 0,9050$; $n_C^{20} = 1,48798$; $n_D^{20} = 1,49232$; $n_F^{20} = 1,50284$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 148,6$.

Semicarbazones des méthyl-3-citrals. Les produits régénérés de leurs combinaisons hydrogénosulfitiques, traités par l'acétate de semicarbazide, ont donné immédiatement les semicarbazones. Par cristallisations dans le méthanol, il a été obtenu une semicarbazone en poudre grenue, p. de f. = 209—209,5°, accompagnée d'une proportion faible de

¹⁾ Cf. Dihydro-linalol (Diméthyl-2,6-octène-2-ol-(6)): *Naves*, *Helv.* **30**, 283 (1947).

semicarbazone plus soluble, se présentant sous la forme de feuillets nacrés, p. de f. = 183—184°.

$C_{12}H_{21}ON_3$ (223,320)	Calculé	C 64,52	H 9,485	N 18,83%
	Trouvé (209—209,5°)	„ 64,53	„ 9,36	„ 18,64%
	Trouvé (183—184°)	„ 64,36	„ 9,40	„ 19,09%

Les produits régénérés par l'hydrolyse des deux semicarbazones avaient des odeurs citronnées intenses et similaires, ils coloraient identiquement le réactif à la m-phénylène-diamine. Les semicarbazones paraissent être celles de méthyl-3-citrales stéréoisomères.

La fraction aldéhydrique qui a échappé à l'action du sulfite de sodium a donné un mélange de ces semicarbazones renfermant proportionnellement plus de produit fondant à 183—184°.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. 0,2 gr. de semicarbazone fondant à 209—209,5° ont été transformés en dinitro-2,4-phénylhydrazone de la manière usuelle. Ce dérivé, recristallisé dans le méthanol, se présente sous la forme d'aiguilles rouge orangé vif p. de f. = 145,5—146°.

$C_{17}H_{22}O_4N_4$ (346,378)	Calculé	C 58,93	H 6,405	N 16,18%
	Trouvé	„ 58,76	„ 6,20	„ 16,12%

II. Synthèse des méthyl-3-pseudo-ionones.

Méthyl-3-géraniol (*Triméthyl-2,3,6-octadiène-2,6-ol-(8)*) à partir de l'acétate de *méthyl-3-linalyle*. 53,5 gr. de méthyl-3-linalol ont été traités par 50 gr. d'anhydride acétique, d'abord 8 heures au bain-marie, ensuite 16 heures à reflux. Le mélange en résultant, fractionné par distillation, a livré, en outre des intermédiaires: 15,1 gr. d'un mélange constitué principalement par un oxyde cyclique $C_{11}H_{18}O$ ou $C_{11}H_{20}O$:

p. d'éb. = 66—68°/5 mm.; $d_4^{20} = 0,8568$; $n_D^{20} = 1,45364$; $n_D^{20} = 1,45679$; $n_F^{20} = 1,46442$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 107,8$.

$C_{11}H_{20}O$ (168,270)	Calculé	C 78,49	H 11,99%
$C_{11}H_{18}O$ (166,254)	Calculé	„ 79,45	„ 10,67%
	Trouvé	„ 77,75; 77,74	„ 11,85; 11,58%

Ce produit donne une combinaison hexacyanoferrique(II) paraissant renfermer 2 molécules d'eau.

$C_{28}H_{52}N_6FeO_4$ (592,584)	Calculé	C 56,75	H 8,84	N 14,18	Fe_2O_3 13,47%
$C_{28}H_{48}N_6FeO_4$ (588,552)	Calculé	„ 57,11	„ 8,22	„ 14,29	„ 13,59%
	Trouvé	„ 56,53	„ 8,09	„ 14,59	„ 13,75%

19,1 gr. d'un mélange d'esters renfermant l'acétate de méthyl-3-géranyle (méthyl-3-néryle):

p. d'éb. = 98—104°/4 mm.; $d_4^{20} = 0,9531$ —0,9497; $n_D^{20} = 1,4556$ —1,4658.

Ce dernier produit a été saponifié par reflux au contact d'une solution alcoolique n de potasse. La fraction alcoolique en résultant (17,4 gr.) a été traitée par 20 gr. d'anhydride phthalique durant 4 heures, au contact de benzène bouillant. Des esters phthaliques, il a été régénéré par saponification 6,4 gr. d'alcools primaires dont l'odeur rappelle celle du géraniol:

p. d'éb. = 93—94°/2 mm.; 119—120°/10 mm.; $d_4^{20} = 0,8919$; $n_C^{20} = 1,47818$; $n_D^{20} = 1,48142$; $n_F^{20} = 1,48928$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 111,0$; $\delta = 124,5$; $RM_D = 53,69$ (Calculée = 53,59).

$C_{11}H_{20}O$ (168,270)	Calculé	C 78,49	H 11,99%
	Trouvé	„ 78,46	„ 12,02%

L'opération a été répétée à partir d'acétate de méthyl-3-linalyle rectifié:

p. d'éb. = 92°/2 mm.; $d_4^{20} = 0,9103$; $n_C^{20} = 1,45293$; $n_D^{20} = 1,45572$; $n_F^{20} = 1,46248$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 95,5$; $\delta = 104,9$; $RM_D = 62,73$ (Calculée = 62,95); $\epsilon_{150m}^{200} = 4,09^1$).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210,306)	Calculé	C 74,22	H 10,55%
	Trouvé	„ 73,99	„ 10,43%

¹⁾ Acétate de linalyle: 4,13 (*Naves*, *Helv.* **29**, 561 (1946)).

en chauffant cet ester 130 heures à 125° avec le cinquième de son poids d'acide acétique cristallisable. Le rendement a été du même ordre que ci-dessus.

*Méthyl-géraniol à partir du bromure de méthyl-linalyle*¹⁾. 60 gr. de méthyl-linalol et 2 gr. de pyridine ont été coulés, en agitant, en 45 minutes, entre 0 et 5°, dans 42 gr. de tribromure de phosphore additionné de 1 gr. de pyridine et dilué dans 100 cm³ d'éther de pétrole distillant entre 60 et 80°. Après repos d'une nuit, durant lequel le mélange a atteint la température du laboratoire, le tout a été porté 1 heure à reflux. Après traitement par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium et repos de 72 heures entre 10 et 12°, le produit, distillé, a livré 49 gr. de bromures:

p. d'éb. = 94—95°/4 mm.; $d_4^{20} = 1,0957$; $n_D^{20} = 1,49318$; $n_D^{20} = 1,49673$; $n_F^{20} = 1,50534$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 121,6$.

C₁₁H₁₈Br (231,178) Calculé Br 34,55 Trouvé Br 33,28; 33,11%

La transformation en ester acétique a été tentée en coulant, en 12 minutes, 15 gr. de bromure dans la dissolution de 10 gr. d'acétate de sodium anhydre dans 10 cm³ d'acide acétique bouillant.

Le produit principal de la réaction est un mélange d'homoterpènes:

p. d'éb. = 176,5—177,5°/732 mm.; $d_4^{20} = 0,8079$ —0,8109; $n_C^{20} = 1,46023$ —1,46197; $n_D^{20} = 1,46354$ —1,46527; $n_F^{20} = 1,47158$ —1,47327; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 113,5$ —113,0; $\delta = 140,5$ —139,5.

C₁₁H₁₈ (150,244) Calculé C 87,92 H 12,09%
Trouvé „ 87,84 „ 12,26%

Il a été obtenu 1,8 gr. d'esters acétiques.

Le traitement du bromure par l'acétate de potassium en milieu acétonique anhydre²⁾ ne donne pas un résultat beaucoup plus favorable. 40 gr. de bromure, agités durant 60 heures et ensuite portés 8 heures à reflux, en présence de 120 gr. d'acétate de potassium et de 500 cm³ d'acétone ont conduit à 7,5 gr. d'esters acétiques. Le mélange d'alcools issu de la saponification de ceux-ci a été phthalisé. Il a été obtenu 5,5 gr. de méthyl-3-géraniol (évent. aussi méthyl-3-nérol), de caractères pratiquement identiques à ceux relatés ci-dessus.

Méthyl-3-pseudo-ionones (Triméthyl-2,3,6-undécatriène-2,6,8-one-(10)) à partir des méthyl-3-citrals. Le mélange des méthylcitrals décrit ci-dessus a été condensé avec l'acétone suivant la technique utilisée pour préparer la pseudo-ionone. Il a été obtenu 96,6% de la théorie d'un produit presque incolore, mobile:

p. d'éb. = 127—128°/3,2 mm.; $d_4^{20} = 0,9014$; $n_C^{20} = 1,52688$; $n_D^{20} = 1,53454$; $n_F^{20} = 1,55312$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 262,4$; $\delta = 291,1$; $RM_D = 71,16$ (Calculée = 65,46).

C₁₄H₂₂O (206,316) Calculé C 81,49 H 10,76%
Trouvé „ 81,28 „ 10,54%

Méthyl-3-pseudo-ionones à partir du méthyl-3-géraniol. Il a été fait usage de la réaction d'Oppenauer³⁾ et de tertio-butylate d'aluminium. L'emploi de phénolate d'aluminium s'est révélé moins satisfaisant. Il a été obtenu 75% de la théorie, par rapport au méthyl-3-géraniol disparu, d'un mélange de méthyl-3-pseudo-ionones de caractères très voisins de ceux relatés ci-dessus.

Semicarbazones de méthyl-3-pseudo-ionones. Ces préparations de méthyl-pseudo-ionones, traitées par l'acétate de semicarbazide, ont donné rapidement des mélanges de semicarbazones qui ont été résolus par cristallisations dans l'alcool méthylique. La moins soluble se présente comme une poudre grenue devenant jaune or à la lumière, p. de f. =

¹⁾ Cf. Dupont, Labaune, C. 1910, II, 734; Prévost, Ann. chim. [10] 10, 166 (1928).

²⁾ Cf. Ruzicka, Firmenich, Helv. 22, 392 (1939); Karrer et coll., Helv. 26, 1749 (1943).

³⁾ Batty, Buravoy, Harper, Heilbronn, Jones, Soc. 1938, 175; Yamashita, Hongo, J. Chem. Soc. Japan 63, 1335 (1942); Tavel, Thèse, E.P.F., Zürich 1946, p. 54.

190—190,5°, et la plus soluble, sous la forme de feuillets nacrés, demeurant incolores, p. de f. = 177—177,5°.

$C_{15}H_{25}ON_3$ (263,374)	Calculé	C 68,38	H 9,57	N 15,96%
	Trouvé (190—190,5°)	„ 68,53	„ 9,41	„ 16,12%
	Trouvé (177—177,5°)	„ 68,45	„ 9,51	„ 16,13%

Phényl-4-semicarbazones. Il a été obtenu deux dérivés, séparés par cristallisations dans le mélange de 2 p. d'alcool méthylique et de 1 p. de benzène. La plus soluble a été recristallisée dans l'alcool méthylique. La première, fondant à 182—182,5° est jaune serin, l'autre, fondant à 171,171,5° est incolore.

$C_{21}H_{29}ON_3$ (339,466)	Calculé	C 74,28	H 8,62	N 12,36%
	Trouvé (182—182,5°)	„ 74,21	„ 8,59	„ 12,12%
	Trouvé (171—171,5°)	„ 74,45	„ 8,21	„ 12,25%

III. Synthèse de méthyl-6-ionones.

Méthyl-6-ionones (Tétraméthyl-1,1,3,6-[butène-2¹-one-2³]-2-cyclohexène-2 (ou 3)). Les méthyl-pseudo-ionones ont été cyclisées au moyen d'acide sulfurique concentré. Il a été obtenu 82% de produit rectifié par distillation:

p. d'éb. = 110—112°/3,2 mm.; $d_4^{20} = 0,9355$; $n_D^{20} = 1,49321$; $n_D^{20} = 1,49703$; $n_F^{20} = 1,50269$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 130,8$; $RM_D = 64,50$ (Calculée = 63,73).

$C_{14}H_{22}O$ (206,316)	Calculé	C 81,49	H 10,76%
	Trouvé	„ 81,51	„ 10,72%

Phényl-4-semicarbazone. 1 gr. de la préparation précédente a donné 1,38 gr. recristallisés dans l'alcool 95%, (84% de la théorie) de phényl-4-semicarbazone, feutre de cristaux incolores, p. de f. = 174,5—175,5°:

$C_{21}H_{29}ON_3$ (339,466)	Calculé	C 74,28	H 8,62	N 12,36%
	Trouvé	„ 74,37	„ 8,61	„ 12,66%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. A partir de 0,5 gr. de phényl-4-semicarbazone, il a été obtenu 0,55 gr. de dinitro-phénylhydrazone recristallisée dans l'alcool méthylique, cristaux orangé vif, p. de f. 102,5—103°:

$C_{20}H_{26}O_4N_4$ (386,440)	Calculé	C 62,14	H 6,78	N 14,51%
	Trouvé	„ 62,09	„ 6,78	„ 14,65%

Passage à l'irène (Tétraméthyl-1,1,2,6-tétraline). 10 gr. de méthyl-6-ionone et 0,2 gr. d'iode ont été chauffés dans un ballon *Claisen* jusqu'à 250°, au bain d'huile. La pression a été progressivement ramenée à 10 mm., entre 240 et 250°. Le même traitement a été répété sur les 9,5 gr. de distillat. Le produit obtenu, redistillé sur sodium, pesait 5,7 gr., p. d'éb. = 94—95°/3,1 mm.:

p. d'éb. = 94—95°/3,1 mm.; $d_4^{20} = 0,9332$; $n_C^{20} = 1,51732$; $n_D^{20} = 1,52168$; $n_F^{20} = 1,53226$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 149,4$; $\delta = 160,1$; $RM_D = 61,47$ (Calculée = 61,45).

$C_{14}H_{20}$ (188,30)	Calculé	C 89,29	H 10,71%
	Trouvé	„ 89,38	„ 10,80%

Oxydation en trioxy-déshydro-irène (α [méthyl-4-carboxyphényl]-isopropyl-méthyl-cétone¹). A 2,80 gr. de trioxyde de chrome dissous dans 3 cm³ d'eau et 7 cm³ d'acide acétique, ont été ajoutés peu à peu, en agitant, 2 gr. d'irène. Après 4 heures de contact à la température du laboratoire, le mélange a été porté 15 minutes à 60°. La fraction acide, floconneuse, insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, a été recristallisée dans le benzène. Elle pesait 0,37 gr. et fondait à 155—155,5°. Le mélange avec le produit obtenu à partir de l'irène résultant du traitement d'irone a montré le même p. de f.

Déshydrogénation en triméthyl-1,2,6-naphtalène. 2 gr. d'irène et 2 gr. de sélénium en poudre ont été chauffés durant 36 heures au bain de métal, à reflux, à 260—285°. Le

¹) Cf. *Tiemann, Krüger*, B. **26**, 2683 (1893); *Bogert, Apfelbaum*, Am. Soc. **60**, 930 (1938).

produit de la réaction a été pulvérisé, ensuite extrait par l'éther et rectifié par distillation. 0,2 gr. de la fraction p. d'éb. = 98—103°/1,5 mm.; n_D^{20} = 1,6010, ont été transformés en picrate p. de f. = 122—123° ne donnant pas de dépression de ce p. de f. en mélange avec le picrate de triméthyl-1,2,6-naphtalène synthétique.

$C_{19}H_{17}O_7N_3$ (399,350) Calculé C 57,14 H 4,29 N 10,52%

Trouvé „ 56,96 „ 4,38 „ 10,59%

Méthyl-6-ionone régénérée de la phényl-4-semicarbazone fondant à 174,5—175,5°. 25 gr. de phényl-semicarbazone, 30 gr. d'anhydride phtalique, 60 gr. d'eau et 140 gr. de glycol ont été chauffés dans un appareil à distillation continue. L'hydrolyse, traduite par la distillation de cétone, est fort longue. Elle a été interrompue après 30 heures. Il avait été distillé 13,6 gr. de méthyl-6-ionone (86% de la théorie), dont 50% en 12 heures et 75% en 20 heures. Il en a été réobtenu la phényl-semicarbazone fondant à 174,5—175,5°. Le solde, fractionné par distillation, s'est révélé sensiblement homogène:

p. d'éb. = 108—109°/3 mm.; d_4^{20} = 0,9346; n_C^{20} = 1,49743; n_D^{20} = 1,50131; n_F^{20} = 1,51071; $(n_F - n_C) \times 10^4$ = 132,8; δ = 142,1; RM_D = 65,03 (Calculée = 63,73); $M \times n_D^{20}$ = 310,40 (Calculée = 304,04); ϵ_{150m}^{20} = 10,85; μ = 3,31.

Essai de passage à la méthyl-6,β-ionone¹⁾. 25,8 gr. de méthyl-6-α-ionone ont été introduits à 0°, en agitant, dans la solution d'éthylate de sodium préparée à l'aide de 3 gr. de sodium et de 60 cm³ d'alcool. Après 3 jours de contact dans la glacière, la cétone a été libérée par neutralisation à l'aide d'acide acétique, en maintenant la température au-dessous de 5°. Le produit a été rectifié par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée à 100° sous 30 mm. Il a été obtenu 6,4 gr. de méthyl-6,α-ionone et 18,7 gr. de produits de condensation.

Tétrahydro-méthyl-6-ionone. 20 gr. de méthyl-6-ionone brute, 50 cm³ d'acide acétique à 90% et 9,6 gr. de catalyseur Pt(O₂) Adams ont été agités à la pression atmosphérique, à 60°, dans l'hydrogène. Il a été absorbé 7.130 cm³ H₂ (20°; 733 mm; calculé 7270 cm³) en 150 minutes, dont 45% en 50 minutes; 75% en 70 minutes et 90% en 95 minutes. Le produit a été distillé:

p. d'éb. = 111—112°/1,9 mm.; d_4^{20} = 0,9197; n_C^{20} = 1,47670; n_D^{20} = 1,47918; n_F^{20} = 1,48520; $(n_F - n_C) \times 10^4$ = 85,0; δ = 92,4; RM_D = 65,45 (Calculée = 66,17).

$C_{14}H_{28}O$ (212,356) Calculé C 79,16 H 13,30%

Trouvé „ 78,86 „ 13,12%

18 gr. ont été oxydés par le mélange de 12 gr. d'acide sulfurique, 50 cm³ d'eau et 7,75 gr. de trioxyde de chrome. Il a été obtenu 16,5 gr. de tétrahydro-méthyl-6-ionone rectifiée par distillation:

p. d'éb. = 103—104°/1,5 mm.; d_4^{20} = 0,9226; n_C^{20} = 1,47187; n_D^{20} = 1,47428; n_F^{20} = 1,48012; $(n_F - n_C) \times 10^4$ = 82,5; δ = 89,4; RM_D = 64,07 (Calculée = 64,66).

$C_{14}H_{26}O$ (210,348) Calculé C 79,93 H 12,46%

Trouvé „ 79,87 „ 12,63%

Semicarbazone de tétrahydro-méthyl-6-ionone. Traitée par l'acétate de semicarbazide cette cétone a donné immédiatement une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool méthylique, se présentait sous la forme de feuillets incolores fondant à 199—200°.

$C_{15}H_{29}ON_3$ (267,406) Calculé C 67,35 H 10,94 N 15,72%

Trouvé „ 66,91 „ 10,45 „ 15,64%

Thiosemicarbazone. Préparé de la manière usuelle, ce dérivé se présentait sous la forme de feuillets incolores fondant à 116,5—117°.

$C_{15}H_{29}N_3S$ (283,466) Calculé C 63,55 H 10,31 N 14,83 S 11,31%

Trouvé „ 63,55 „ 9,92 „ 14,52 „ 11,52%

¹⁾ Cf. Köster, B. 77, 555 (1944).

Désy- dro- méthyl- linalol	Linalol	Méthyl- linalol	Acétate de linalyle	Acétate de méthyl- linalyle	Citrals	Méthyl- citrals	α -ionone	Méthyl-6, α -ionone	Irone totale	Irone ex. phényl- semi- carbazone	Dihydro- cyclo- gérani- ène
—	—	—	257,4	—	—	253,1	—	265,2	—	227,1	—
—	292,1	—	301,4	—	—	—	297,2	—	—	—	—
—	—	315,1	321,2	323,2	—	—	—	320,3	—	—	—
—	—	337,1	—	—	—	—	—	—	346,1	332,1	—
—	—	—	367,1	—	367,2	383,3	—	370,1	—	370,1	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	408,2	—	404,2	—	—	—	404} bd 413} 2	408,2	403} bd 417} 2	409 an 2
421,10	—	421,2	—	—	—	—	428,2	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	443,1	—	435,1	433,1	425 f. 1
—	463} bd 477} 3	462,2	456} bd 472} 2	—	455} bd 475} 2 495} 2	—	473,1	—	—	—	462 f. 1
—	—	—	—	—	—	488,2	—	496,6	495,3	496,2	492 f. 1
510,3	—	507,2	—	509,3	—	—	502,1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	511,1	—	517,2	519,1	527, n 4
545,2	550} bd 575} 4	—	555,2	559,3	—	536,4	548,2	541,1	—	—	549, n 5
—	—	—	567,1	—	—	584,1	570,1	564,1	552,1	—	—
—	—	—	—	—	—	—	594,2	585,1	580,1	—	576, n 3
—	612,4	608,2	—	—	—	—	611} bd	620} bd	626,1	625,2	—
—	—	—	625} bd 633} 7	630,3	633,1	623,1	617} 4	628} 5	—	—	—
656,2	—	—	—	—	—	—	—	—	642,3	642,3	—
690,3	—	688,2	684,2	—	—	—	—	638,4	680,1	680,1	698, n 8
—	700,3	—	—	—	701,1	701,3	—	—	714,3	715,2	711, n 4
725,2	—	720,2	—	—	—	726} bd 736} 3	723,5	—	—	—	—
747,8	738,4	755,5	751,3	—	742,1	—	—	762,1	—	758,1	—
781,6	773,6	770,5	—	760,3	—	—	—	814,5	795} bd 812} 4	810,3	821, f 2
—	813,6	836,2	805,3	—	830,2	805,1	806,4	—	—	—	—
—	—	—	835,2	—	846,2	—	—	—	—	—	—
—	848,4	—	—	—	—	860} bd 884} 2 887} 2	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	879,1	—	877,2	870,2	870} bd 890} 2	870,2	—
—	889,1	—	—	—	—	—	—	895,1	—	890,2	—
912,5	920} bd	915,5	—	—	—	—	—	925,1	920,1	920,1	910} bd
937,4	938,5	936,4	925,6	925,3	—	—	—	—	—	—	938,5

962,3	—	—	—	947,3	966,1	940) bd 960) 3	958,3	948) bd 962) 2	955,2	956, f 4
—	990,3	980,1	—	998) bd	990,6	995,5	997,5	995,3	995,5	981, f 4
1008,5	1023) bd	1015,5	1008) bd	1018) 3	—	—	—	—	—	—
—	1032) 4	—	1019) 6	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1041,4	—	1036,2	1035,2	—	—
—	—	—	—	—	—	—	1054,1	1062,3	1040,2	—
1072,1	1080) bd	1072,1	1082,2	1070,2	1088,1	1075) bd	1093) bd	1108) bd	1093) bd	1087, an 4
—	1096) 3	—	1096,2	—	1122,4	1127,2	—	1122) 3	—	—
—	1126) 3	—	—	—	1155,2	1137,4	1140) 3	1133) 3	1142) 3	—
—	1168,2	1145,1	1163,2	1155,2	1158,3	1189) bd	1191) bd	1188) bd	1200) bd	1182) bd
—	—	—	—	1185,2	1184,6	1206) 4	1213) 3	1208) 3	1215) 4	1194) 3
—	1209,3	—	—	—	—	—	—	—	—	1217) bd
—	—	—	1228,2	—	1227) bd	—	—	1246) bd	—	1226) 3
1230,1	1237,1	—	1245,1	1233,2	1240) 2	1250,6	1250,6	1258) 3	1257,4	1242, an 4
1260,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1297,3	1292,8	1292,5	1287) bd	1295,5	1285,3	1290,5	1290,5	1294,2	1295,3	1294, f 2
—	—	—	1300) 8	—	—	—	—	—	—	—
—	1328) bd	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1340,1	1335) 2	1342,2	1332,2	—	1332,6	—	1325) bd	1328,1	1335,2	1322, an 4
1386,8	1377,7	1381,6	1372,6	1384,6	1390 ± 3,8	1375,1	—	1370,1	1378,1	1343) bd
—	1406,3	—	1405,3	1405,2	—	—	1389,1	1385,1	1392,1	1358) 3
1445,16	1451,14	1435) bd	1442 ± 6,16	1446) bd	1451,6	1435) bd	1440) bd	1442) bd	1445) bd	1439) bd
—	—	1445) 6	—	1453) 8	—	1451) 11	1458) 8	1465) 6	1467) 6	1468) 8
—	1638,14	1636,18	1632,12	1633,6	1626,15	1616,20	1617,18	1620,15	1620 ± 4,15	—
1665,20	1665,20	1665,20	1666,20	1666,20	1670,20	1668 ± 4,20	1668 ± 4,20	1668,20	1668 ± 6,20	—
—	—	—	1724,5	1726,6	—	—	—	—	—	—
2112,22	—	—	—	2860,16	2868,10	2864,19	2863,12	2865,12	2863,12	—
2862,14	2865,16	2857,15	2863,16	—	—	2880,20	—	—	—	—
—	—	2890,15	—	—	—	—	—	—	—	—
2915,16	2910,16	2910,18	2913,20	2907,12	2908,6	2908,22	2910,12	2908,15	2910,15	—
2972,4	2962,10	—	2973,8	2973,6	2961,3	2941,19	2957,12	2956,15	2960,15	—
—	—	2987,5	—	—	—	2993,13	2998,6	—	—	—

N.B. 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.

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. 0,5 gr. de semicarbazone ont été traités par l'acide chlorhydrique en présence de la quantité calculée de dinitro-2,4-phénylhydrazine. La dinitro-phénylhydrazone, recristallisée dans l'alcool éthylique, se présentait sous la forme d'une poudre grenue jaune vif fondant à 120—120,5°.

$C_{20}H_{30}O_4N_4$ (390,472) Calculé C 61,49 H 7,75 N 14,36%
 Trouvé „ 61,35 „ 7,69 „ 14,62%

Diméthyl-pseudo-ionones (et isomères) (Tétraméthyl-2,3,6,9-undécatriène-2,6,8-one- (10)). 50 gr. de méthyl-citrals ont été condensés avec la butanone de la manière usuelle pour la préparation du mélange de méthyl-pseudo-ionones riche en méthyl-9-pseudo-ionones. Il a été obtenu 75% (de la théorie) de produit rectifié par distillation:

p. d'éb. = 130—132°/2,6 mm.; $d_4^{20} = 0,9042$; $n_D^{20} = 1,51961$; $n_D^{20} = 1,52691$; $n_F^{20} = 1,54462$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 250,1$; $\delta = 276,5$; $RM_D = 74,86$ (Calculée = 70,08).

$C_{15}H_{24}O$ (220,342) Calculé C 81,75 H 10,99%
 Trouvé „ 81,63 „ 11,07%

Diméthyl-ionone (et isomères) (Tétraméthyl-1,1,3,6-(métho-2²-butène-2¹-one-2³)-cyclohexène-2(ou 3)). Le mélange des diméthyl-pseudo-ionones a été cyclisé par l'action d'acide phosphorique, de la manière usuelle. Il a été obtenu 78% (de la théorie) de diméthyl-ionones consistant surtout en dérivés α :

p. d'éb. = 109—109,5°/1,8 mm.; $d_4^{20} = 0,9356$; $n_C^{20} = 1,49732$; $n_D^{20} = 1,50138$; $n_F^{20} = 1,51123$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 133,1$; $\delta = 148,7$; $RM_D = 69,38$ (Calculée = 68,35).

$C_{15}H_{24}O$ (220,342) Calculé C 81,75 H 10,99%
 Trouvé „ 81,54 „ 10,87%

Semicarbazone. Ce mélange, traité par l'acétate de semicarbazide, donne rapidement une semicarbazone en poudre grenue (80% de la théorie). Ce produit, recristallisé dans l'alcool méthylique, fondait à 214—216°.

$C_{16}H_{27}ON_3$ (277,400) Calculé C 69,25 H 9,82 N 15,16%
 Trouvé „ 69,43 „ 9,86 „ 15,49%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone. 0,5 gr. de semicarbazone ont été convertis en dinitro-phénylhydrazone de la manière usuelle. Ce dérivé, recristallisé dans l'acétate d'éthyle, se présente sous la forme d'aiguilles rouge rubis fondant à 146—146,5°.

$C_{21}H_{28}O_4N_4$ (400,466) Calculé C 62,96 H 7,05 N 14,00%
 Trouvé „ 63,18 „ 6,93 „ 14,04%

IV. Préparations d'irone pour comparaisons.

Une préparation a été réalisée en partant de la fraction neutre des produits extractibles par le benzène à partir du rhizôme d'iris et volatils dans la vapeur d'eau. Ils ont été traités par le chlorure d'acéto-hydrasid-pyridinium de Girard et Sandulesco (Réactif P.). L'irone isolée avait pour caractères:

p. d'éb. = 110—111°/2 mm.; $d_4^{20} = 0,9367$; $n_C^{20} = 1,49726$; $n_D^{20} = 1,50106$; $n_F^{20} = 1,51029$; $(n_F - n_C) \times 10^4 = 130,3$; $\delta = 139,1$; $RM_D = 64,85$ (Calculée = 63,73).

$C_{14}H_{22}O$ (206,316) Calculé C 81,49 H 10,76%
 Trouvé „ 81,52 „ 10,63%

Elle a donné avec un rendement de 82% une phényl-4-semicarbazone fondant à 162—163° (dinitro-2,4-phénylhydrazone p. de f. 125,5—126°). La cétone régénérée de la phényl-4-semicarbazone ne différait pas appréciablement de la description ci-dessus.

V. Effets Raman dans ces séries, p. 1610—1611.

(avec la collaboration de P. Bachmann)

Les spectres ont été étudiés dans les conditions habituelles¹). Celui de l'ionone a été photographié à nouveau²).

¹) Naves, Bachmann, Helv. **27**, 104 (1944).

²) *ibid.*, p. 99.

RÉSUMÉ.

Un méthyl-3-linalol a été préparé à partir de la diméthyl-2,3-heptène-2-one-(6), dont la synthèse a été précédemment décrite, en suivant un processus calqué sur la synthèse du linalol effectuée par *Ruzicka* et *Fornasir*. L'oxydation chromique livre des méthyl-3-citrals. La transformation de méthyl-linalol en méthyl-géraniol (méthyl-nérol) a été réalisée, en dépit de l'insuccès éprouvé par *Kilby* et *Kipping*, mais au prix de bas rendements.

Les condensations des méthyl-3-citrals avec l'acétone et la butanone et la cyclisation des pseudo-ionones en résultant ont conduit à des ionones homologues riches en isomères α définies par la préparation de dérivés cristallisés.

Les spectres *Raman* du linalol, de l'acétate de linalyle, des citrals, de l' α -ionone et de leurs homologues méthylés ont été mesurés et comparés.

Il nous est agréable de remercier M. le Prof. *Briner* pour le bienveillant intérêt avec lequel il a facilité l'exécution de nos mesures spectrographiques.

Laboratoires de recherches de *L. Givaudan et Cie, S.A.*,
Vernier-Genève.

Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electro-
chimie de l'Université, Genève.

198. Études sur les matières végétales volatiles. LI¹⁾**Sur l'évaluation des alcools primaires et secondaires dans les huiles essentielles par „acétylation pyridinée“**

par **Yves-René Naves.**

(14 VII 47)

Au cours d'une précédente communication²⁾, j'ai exposé un mode opératoire pour l'«acétylation pyridinée», applicable à l'évaluation des alcools primaires et secondaires, en considérant spécialement l'analyse des huiles essentielles et la généralité des cas.

Plusieurs de nos collègues s'étant enquis de mon expérience relative à des cas particuliers, mais fréquents, j'exposerai ici des variantes opératoires concernant:

1^o les mélanges renfermant des alcools primaires et, éventuellement, des alcools tertiaires ou des aldéhydes «acétylables», mais non des alcools secondaires;

¹⁾ Lème communication: *Helv.* **30**, 1599 (1947).

²⁾ *Helv.* **30**, 796 (1947).