

173. Études sur les matières végétales volatiles. LXVII<sup>1)</sup>.Sur la séparation et sur l'isolement des  $\alpha$ - et  $\gamma$ -irones et sur une  $\alpha$ -irone jusqu'à présent inédite

par Yves-René Naves.

(18 VI 48)

J'ai décrit précédemment deux *dl*,  $\alpha$ -irones isomères. L'une, isolée à l'état pur dès 1944<sup>2)</sup>, est caractérisée par une phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°; l'autre, dont j'ai réalisé une préparation à rendement élevé par la cyclisation de pseudo-irones au contact de trifluorure de bore<sup>3)</sup>, l'est par une phényl-4-semicarbazone F. 165—165,5°. Les relations structurales entre ces deux cétones peuvent être supposées en interprétant les caractères physiques des deux dihydro-irones d'après la règle d'*Auwers-Skita*<sup>4)</sup>. La première cétone répondrait à la structure trans(2,6) et la seconde à la structure cis(2,6). C'est ainsi qu'elles se trouvent, tout au moins provisoirement, définies.

Toutes les méthodes de cyclisation des pseudo-irones étudiées jusqu'à présent conduisent à des mélanges en proportions variables de trans- $\alpha$ -irone et de cis- $\alpha$ -irone, renfermant en proportions parfois notables de la  $\beta$ -irone. Il est hautement vraisemblable que l' $\alpha$ -irone synthétique décrite par *Ruzicka* et ses collaborateurs est un mélange d'irones stéréoisomères renfermant une petite proportion de  $\beta$ -irone<sup>5)</sup>.

Le fait que les irones sont des méthyl-6-ionones m'a incité à tenter de les purifier en utilisant les acquisitions faites au cours de l'étude des ionones et particulièrement de l' $\alpha$ -ionone. Ces dernières cétones ont été transformées en leurs dérivés par addition des éléments d'hydrogéné-sulfites alcalins<sup>6)</sup>. La fraction des produits de cyclisation des pseudo-ionones qui n'entre pas en réaction renferme notamment de l'ionène, une cétone saturée isomère des ionones que j'ai nommée la tricyclo-ionone<sup>7)</sup> et, comme je le montrerai par ailleurs, la *dl*,  $\alpha$ -ionone différant de l' $\alpha$ -ionone de *Tiemann* par la nature stérique du chaînon éthénique jouxtant le groupe cétonique; cette nouvelle cétone donne, par hydrogénation ménagée, la dihydro- $\alpha$ -ionone déjà décrite.

La présente communication a trait à plusieurs tentatives de purification et d'isolement d'irones par l'intermédiaire de combinaisons hydrogéné-sulfitiques.

Dans les conditions opératoires qui sont précisées plus loin, les cis- $\alpha$ -irone et trans- $\alpha$ -irone entrent presque entièrement en réaction.

<sup>1)</sup> LXVIème communication: *Helv.* **31**, 1240 (1948).

<sup>2)</sup> *Helv.* **30**, 2221 (1947) et publications référencées. Cf. *Helv.* **31**, 901 (1948).

<sup>3)</sup> *Helv.* **31**, 1103 (1948).

<sup>4)</sup> *Helv.* **31**, 905, 1103 (1948).

<sup>5)</sup> *Helv.* **31**, 901, 1104 (1948).

<sup>6)</sup> *Haarmann* et *Reimer*, D.R.P. 106 512 (1898); voy. *Frld.* **5**, 901 (1897—1900); *Schmidt*, Z. angew. Chem. **13**, 91 (1900); *Chuit* (*Naef & Cie*), D.R.P., Ann. C 10 015, *Frld.* **6**, 1254 (1904); *Chuit*, Rev. Gén. chim. pure et appl. **6**, 424, 510 (1903).

<sup>7)</sup> *Naves, Bachmann*, *Helv.* **27**, 645 (1944).

La fraction régénérée des combinaisons hydrogéo-sulfitiques obtenues à partir de leur mélange est constituée par les deux isomères, que j'ai séparés et caractérisés par les préparations de leurs phényl-4-semicarbazones F. 165—165,5° et 174,5—175,5° et par celles de leurs dinitro-2,4-phénylhydrazones F. 153,5—154° et 103—103,5°. Le mélange brut distillé des cétones régénérées a développé en solution alcoolique, l'absorption maximum à 229 m $\mu$  (log  $\varepsilon$  = 4,19); à 295 m $\mu$ , l'absorption correspondait à log  $\varepsilon$  = 2,37. La  $\beta$ -irone n'était donc présente qu'en faible proportion.

J'ai observé la présence, dans les têtes de la cristallisation des phényl-4-semicarbazones, d'une petite proportion d'une phényl-4-semicarbazone fort peu soluble dans l'alcool méthylique et dans l'alcool éthylique, cristallisant en prismes denses et durs, tandis que les phényl-4-semicarbazones des cis- $\alpha$ -irone et trans- $\alpha$ -irone se présentent en feutres de longs cristaux flexibles et soyeux.

La fraction non combinée à l'hydrogéo-sulfite renfermait, à côté de cis- $\alpha$ -irone et de trans- $\alpha$ -irone ayant échappé à la combinaison, une proportion élevée du produit donnant cette phényl-4-semicarbazone nouvelle, qui, de ce fait, a pu être étudiée aisément.

Ses cristaux, incolores et stables à la lumière, F. 181—182°. L'absorption du produit, mesurée sur ses solutions alcooliques, est très voisine de celle des phényl-4-semicarbazones des cis- $\alpha$ -irone, trans- $\alpha$ -irone et  $\gamma$ -irone:

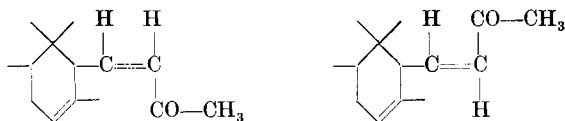
Phényl-4-semicarbazones de	max.	min.	max.
néo- $\alpha$ -irone . . . . .	235(4,315)	247(4,185)	276(4,582)
trans- et cis- $\alpha$ -irones <sup>1)</sup> .	235(4,30)	248(4,16)	275(4,57)
$\gamma$ -irone . . . . .	236(4,303)	248(4,204)	275(4,563)

L'hydrolyse livre une irone isomère des trans- $\alpha$ -irone et cis- $\alpha$ -irone déjà décrites et dont ses caractères physiques la rapprochent fortement. La cétone libérée, que nous désignerons provisoirement par néo- $\alpha$ -irone, redonne quantitativement la phényl-4-semicarbazone originelle. Traitée par la dinitro-2,4-phénylhydrazine en milieu chlorhydrique, elle donne la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la cis- $\alpha$ -irone décrite précédemment, F. 153—154°, par suite, vraisemblablement, d'une isomérisation favorisée par l'acide. Soumise à l'hydrogénation ménagée au contact du catalyseur de *Raney*, elle livre la cis-dihydro- $\alpha$ -irone caractérisée par sa semicarbazone F. 173—173,5° et par sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 130—131°. Traitée par l'ozonolyse, elle fournit des proportions d'aldéhyde formique du même ordre que les  $\alpha$ -irones isomères.

Il semble donc qu'il s'agisse de la cis(2,6)-*dl*,  $\alpha$ -irone demeurée jusqu'à présent inconnue et différant de la cis-*dl*,  $\alpha$ -irone dont la

<sup>1)</sup> Helv. **31**, 905 (1948).

phényl-4-semicarbazone F. 165—165,5<sup>0</sup>, par la structure du chaînon éthénique voisin du groupe carbonyle. Si l'on attribue à cette dernière la structure *cis*(2, 6); *cis*(2<sup>1</sup>, 2<sup>2</sup>)<sup>1</sup>), cette nouvelle irone posséderait la structure *cis*(2, 6); *trans*(2<sup>1</sup>, 2<sup>2</sup>):



Les études ultérieures préciseront les attributions structurales.

Le traitement hydrogéo-sulfitique de préparations pures de *trans-dl*,  $\alpha$ -irone et de *cis-dl*,  $\alpha$ -irone a entraîné la réaction presque intégrale de ces cétones sans qu'il se formât des proportions appréciables de la nouvelle cétone. Il s'ensuit que cette dernière préexisterait parmi les produits de la cyclisation des pseudo-irones ou bien qu'elle serait engendrée au cours des traitements hydrogéo-sulfitiques à partir d'une irone ne possédant pas la structure  $\alpha$ . Le traitement des fractions cétoniques de l'iris m'a paru résoudre le dilemme.

Ces fractions cétoniques d'iris renfermaient des  $\alpha$ -irones et, d'après l'ozonolyse suivant *Doeuvre*, 35 % et 28 % de  $\gamma$ -irone, accompagnées (d'après l'absorption U.-V. à 295 m $\mu$  ( $\log \epsilon = 2,62$ ) d'un peu de  $\beta$ -irone. Leur traitement hydrogéo-sulfitique a conduit aux observations suivantes, confirmées par l'exécution de deux essais dont le second différait en ce que les cétones ont été extraites de la fraction qui n'est pas entrée en réaction avec l'hydrogéo-sulfite, au moyen du réactif P de *Girard* et *Sandulesco*. Ce traitement par le réactif P altère pour une part la  $\gamma$ -irone présente, ainsi que l'ont montré des expériences précédentes<sup>2</sup>).

Les fractions cétoniques régénérées par l'hydrolyse des combinaisons hydrogéo-sulfitiques ont donné en proportions notables la phényl-4-semicarbazone F. 181—182<sup>0</sup> de la néo-*cis*- $\alpha$ -irone, isolée aisément en raison de sa faible solubilité dans les alcools méthylique et éthylique; des proportions faibles de phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5<sup>0</sup> de la *trans*- $\alpha$ -irone et principalement des fractions de phényl-4-semicarbazones d'activités optiques diverses, fondant entre 155 et 166<sup>0</sup> et conduisant toutes à la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 153—154<sup>0</sup> de la *cis*- $\alpha$ -irone.

Les fractions cétoniques non entrées en réaction avec le réactif hydrogéo-sulfitique ont donné principalement la phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone F. 178—179<sup>0</sup>, identifiée en outre par l'ozonolyse et par la conversion en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 146—146,5<sup>0</sup>. Cette phényl-4-semicarbazone était lévogyre (environ  $-12^0$ ),

<sup>1</sup>) *Helv.* **30**, 222 (1947); **31**, 1103 (1948).

<sup>2</sup>) *Helv.* **31**, 907 (1948).

tandis que celle obtenue à partir de la même essence absolue d'iris, sans traitement hydrogéo-sulfitique, était dextrogyre<sup>1</sup>). Cette phényl-semicarbazone était accompagnée d'une faible proportion de la phényl-4-semicarbazone F. 181—182° de la néo- $\alpha$ -irone et des phényl-4-semicarbazones des autres  $\alpha$ -irones, dont une partie avait échappé à la réaction.

Enfin, plusieurs des fractions résiduelles de la cristallisation des phényl-4-semicarbazones des cétones régénérées de leurs combinaisons hydrogéo-sulfitiques ou des cétones non entrées en réaction se coloraient rapidement en jaune vif à la lumière, témoignage de la présence de la phényl-4-semicarbazone de la  $\beta$ -irone.

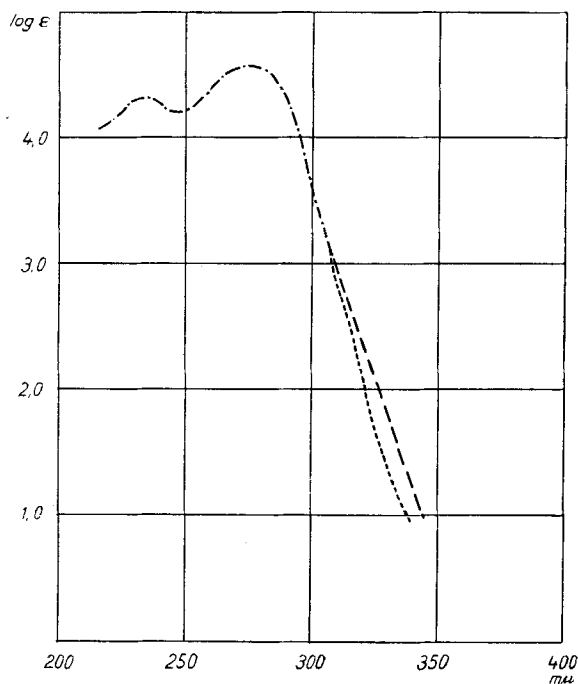


Fig. 1.

Traits longs: Absorption de la solution alcoolique de la phényl-4-semicarbazone de néo- $\alpha$ -irone.

Traits courts: Absorption de la solution alcoolique de la phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone.

Il importait, du fait de ces constatations, de préciser le comportement de la  $\gamma$ -irone à l'égard du réactif hydrogéo-sulfitique. Des nécessités liées aux études physiques en cours m'ont fait réserver l'emploi de la phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone pure. Aussi n'ai-je mis en œuvre que des fractions de phényl-4-semicarbazones constituées de 62% environ de phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone et

<sup>1</sup>) Helv. 31, 912 (1948).

pour le reste de phényl-4-semicarbazones d' $\alpha$ -irones à bas F. Le mélange d'irones régénérées par l'hydrolyse a été soumis au traitement hydrogéné-sulfitique et j'ai obtenu, de toute évidence aux dépens de la  $\gamma$ -irone, de la néo-cis- $\alpha$ -irone.

On devrait donc admettre que le chaînon buténonique de la  $\gamma$ -irone de l'iris possède une conformation différente de celui du chaînon buténonique des  $\alpha$ -irones qui l'accompagnent et même, si l'on prend en considération la différence observée entre les pouvoirs rotatoires des phényl-4-semicarbazones de  $\gamma$ -irones mentionnés plus haut, que cette caractéristique appartient à l'un des constituants d'un mélange de  $\gamma$ -irones isomères, qui posséderait la structure cis(2,6). Enfin, étant donné que le traitement de la cis-*dl*, $\alpha$ -irone dont la phényl-4-semicarbazone F. 165—165,5° n'a pas engendré de néo- $\alpha$ -irone, il convient d'admettre que le mélange cétonique résultant de la cyclisation des pseudo-irones renferme en faible proportion la *dl*, $\gamma$ -irone isomérisable en néo-*dl*, $\alpha$ -irone.

Il est évident que ces interprétations devront être soumises à d'autres contrôles et je ne les expose, en dépit de cette condition, qu'en raison des efforts poursuivis par d'autres chimistes, concurremment aux miens.

### Partie expérimentale.

J'ai été assisté par *Roland C. Voegeli* dans une partie des traitements hydrogéné-sulfitiques, par *Pierre Ardizio* dans les études spectrométriques, par *Gilbert Reymond* dans les mesures analytiques banales et en particulier dans les ozonolyses. Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *Dorothee Hohl*.

Les F. sont corrigés.

Traitement du produit de la cyclisation de pseudo-irones.

51,2 gr. du produit rectifié par distillation, provenant de la cyclisation de pseudo-irones au contact de trifluorure de bore<sup>1)</sup>, ont été ajoutés au mélange de 46 gr. d'hydrogéné-sulfite de sodium à 96%; 8,8 gr. de chlorure d'ammonium; 4,9 gr. de lessive de soude à 32,6% et 77 cm<sup>3</sup> d'eau. Le tout a été porté au reflux, sous une vive agitation, durant 10 heures. Le produit a été ensuite dilué par 80 cm<sup>3</sup> d'eau et épuisé par des extractions à l'éther. La solution mère a été additionnée de 85 gr. de carbonate de sodium et distillée avec cohobation. Après les lavages de circonstance, séchage, élimination de l'éther, il a été obtenu 5,2 gr. de produits non entrés en réaction et 38 gr. de produits régénérés, au total 43,2 gr. ou 84,4% des produits mis en œuvre.

La fraction cétonique régénérée a été examinée entre 216 m $\mu$  et 350 m $\mu$  à l'aide d'un spectrophotomètre *Beckmann* modèle DU; le maximum d'absorption était situé à 229 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,19). A 295 m $\mu$ , l'intensité d'absorption correspondait à log  $\epsilon$  = 2,37.

Cette fraction a été traitée par la phényl-4-semicarbazide de la manière usuelle et le mélange brut des phényl-4-semicarbazones, pesant 62 gr., a été résolu par des cristallisations dans l'alcool méthylique. Il a été obtenu: 0,7 gr. de phényl-semicarbazone F. 181—182°; 8,1 gr. de phényl-semicarbazone F. 174,5—175,5°; 49,4 gr. de phényl-semicarbazone F. 165—165,5°.

Le F. des mélanges des phényl-4-semicarbazones F. 174,5—175,5° et 165—165,5° avec des préparations d'origine synthétique n'était pas déprimé.

0,5 gr. de chacune de ces phényl-4-semicarbazones ont été hydrolysés au contact d'une solution alcoolique 2-n. d'acide chlorhydrique (2 fois la proportion calculée) et

<sup>1)</sup> Helv. 31, 1103 (1948).

de la quantité théorique de dinitro-2,4-phénylhydrazine. La dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondant à la première, recristallisée dans l'alcool méthylique puis dans l'éther de pétrole E. = 60—80°, F. 103—103,5°, celle correspondant à la seconde, recristallisée dans l'alcool méthylique, F. 153,5—154°. L'une et l'autre ont été encore identifiées par les F. des mélanges avec des préparations de référence.

La fraction n'ayant pas réagi au contact du réactif hydrogéné-sulfite (5,2 gr.) a donné 7,5 gr. d'un mélange brut de phényl 4-semicarbazones F. 130—133° qui a été résolu par des cristallisations dans l'alcool éthylique. Il a été obtenu: 3,2 gr. de phényl-4-semicarbazone F. 181—182°, ne montrant pas de dépression du F. en mélange avec la préparation F. 181—182° décrite plus haut; 1,2 gr. de phényl-4-semicarbazone de trans- $\alpha$ -irone F. 174,5—175,5°; 1,0 gr. de phényl-4-semicarbazone de cis- $\alpha$ -irone F. 162—164°.

Ces deux dernières ont été identifiées de la même manière que ci-dessus, par les essais de mélange et par la conversion en dinitro-2,4-phénylhydrazones.

Les fractions résiduelles des séparations par cristallisation se sont colorées rapidement en jaune vif à la lumière; elles F. 158 à 164°.

*Cis-dl,  $\alpha$ -irone.* La cis-dl,  $\alpha$ -irone purifiée par la phényl-4-semicarbazone n'avait été obtenue qu'en faible quantité: 1,9 gr.<sup>1)</sup> Sa préparation a été répétée sur 34,2 gr. de phényl-4-semicarbazone, en vue d'utiliser des moyens de fractionnement distillatoire plus puissants:

34,2 gr. de phényl-4-semicarbazone; 75 gr. d'anhydride phtalique; 1500 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 gouttes d'une solution concentrée d'acétate de myristyl-diéthanolamine ont été soumis à distillation avec cohobation des eaux. Il a été obtenu 19,2 gr. de cis-dl,  $\alpha$ -irone qui, rectifiés, ont donné 17,2 gr. de produit homogène:

$$E_{2,7} = 109^\circ; d_4^{20} = 0,9340; n_D^{20} = 1,49590; n_D^{20} = 1,49981; n_F^{20} = 1,50928; (n_F - n_C) \times 10^4 = 133,8; [R]_D = 64,90; EM_D = 1,17.$$

L'absorption en solution alcoolique présente un maximum à 229 m $\mu$  (log.  $\epsilon$  = 4,204); à 295 m $\mu$ , l'absorption a pour log.  $\epsilon$  = 2,21.

0,5 gr. de cétone, convertis en phényl-4-semicarbazone, ont donné un produit brut F. 164—165°, F. après une seule cristallisation à 165—165,5°.

*Néo- $\alpha$ -irone.* La phényl-4-semicarbazone F. 181—182° a été analysée:

$C_{21}H_{29}ON_3$ (339,466)	Calculé C 74,28	H 8,62	N 12,36%
Trouvé „	74,49	„ 8,75	„ 12,47%

0,5 gr. ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone par hydrolyse en solution 2-n. chlorhydrique (2 fois la proportion théorique de ClH), au contact de la dinitro-2,4-phénylhydrazine. Le produit brut F. 148—150°, et, recristallisé dans l'alcool méthylique, à 153,5—154°, ainsi que son mélange avec la préparation obtenue à partir de cis-dl,  $\alpha$ -irone.

La cétone a été régénérée de 2,8 gr. de phényl-4-semicarbazone, en présence de la solution aqueuse bouillante de 5 gr. d'acide phtalique. Il a été obtenu 1,44 gr. de cétone qui a été hydrogénée à 20°, en présence de 20 cm<sup>3</sup> d'alcool et de 0,5 gr. de catalyseur de *Raney*. Il a été absorbé en 18 minutes, 175 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (20°, 734 mm.). Le produit brut de l'hydrogénation a été transformé en semicarbazone. Celle-ci fondait à 173,5—174° après une seule recristallisation dans l'alcool méthylique. Son mélange avec la semicarbazone de cis-dihydro- $\alpha$ -irone n'a pas montré de dépression de F.

$C_{15}H_{27}ON_3$ (265,390)	Calculé C 67,86	H 10,26	N 15,84%
Trouvé „	67,67	„ 10,44	„ 15,85%

0,5 gr. de cette semicarbazone ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone. Le produit brut F. 129—130° et après une recristallisation dans l'alcool méthylique à 130—131°. Le mélange avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de cis-dl,  $\alpha$ -irone synthétique, F. 130—131°.

$C_{20}H_{28}O_4N_4$ (388,456)	Calculé C 61,81	H 7,24	N 14,43%
Trouvé „	61,98	„ 7,48	„ 14,43%

<sup>1)</sup> Helv. 31, 1109 (1948).

14 gr. de phényl-4-semicarbazone F. 181—182° provenant de diverses opérations ont été hydrolysés dans les mêmes conditions que ci-dessus. Les 8,2 gr. de produit rectifié par distillation avaient pour caractères:

$E_{2,1} = 106^0$ ;  $d_4^{20} = 0,9349$ ;  $n_D^{20} = 1,49704$ ;  $n_D^{20} = 1,50088$ ;  $n_F^{20} = 1,51020$ ; ( $n_F - n_D$ )  $\times 10^4 = 131,6$ ;  $[R]_D = 64,96$ ;  $EM_D = 1,23$ .

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

Trouvé „ 81,64    „ 10,82%

L'odeur de cette cétone est plus «lourde», moins fleurie, que celle de la *cis-dl, α-irone* donnant la phényl-4-semicarbazone F. 165—165,5°, mais plus «iris» que celle de la *trans-dl, α-irone*.

L'ozonolyse suivant *Doeuvre* a indiqué 0,5% de constituant méthénique apparent; celle suivant *Ruzicka*<sup>1)</sup> a donné 2,5% d'aldéhyde formique, ce qui correspondrait, suivant cet auteur, à 7,6% environ de constituant méthénique.

L'absorption spectrale en solution alcoolique a montré un maximum à 229  $m\mu$  ( $\log \epsilon = 4,175$ ); à 295  $m\mu$ , elle correspondait à  $\log \epsilon = 2,18$ .

*Traitements de la cis-dl, α-irone et de la trans-dl, α-irone pures par le réactif hydrogéné-sulfite.*

Ces traitements ont été effectués identiquement sur les cétones purifiées par l'intermédiaire de leurs phényl-4-semicarbazones. 20 gr. de cétone ont été traités dans les conditions relatées plus haut, sans autre changement que ceux des quantités de réactifs. Il a été obtenu de la *cis-dl, α-irone* 0,7 gr. de produits insolubles dans le réactif et 15,8 gr. de produit régénéré, et à partir de la *trans-dl, α-irone*, 0,9 gr. de produits insolubles et 15,2 gr. de produit régénéré.

Dans les deux cas, les produits régénérés étaient identiques aux cétones de départ dont ils ont donné les phényl-4-semicarbazones, pures après une seule recristallisation. Lors de ces recristallisations, il n'a été observé qu'un léger trouble dû à la présence de produits moins solubles dans l'alcool méthylique et pouvant être dû à une phényl-semicarbazone satellite. Les épreuves de F. des mélanges ont été effectuées.

*Traitements de fractions cétoniques d'iris par le réactif hydrogéné-sulfite.*

A. Sans emploi du réactif P. 55 gr. d'une fraction d'absolue d'iris isolée par distillation et titrant 93,5% d'irones par oximation, dont 35% de  $\gamma$ -irone (ozonolyse selon *Doeuvre*), ont été ajoutés à 54 gr. d'hydrogéné-sulfite de sodium à 96% ; 10,6 gr. de chlorure d'ammonium; 6 gr. de lessive de soude à 32,6% et 100  $cm^3$  d'eau. Le tout a été vivement agité au reflux durant 10 heures. Il a été obtenu 13,9 gr. de produits insolubles, extraits par l'éther, et, par la distillation de la solution aqueuse en présence de 130 gr. de carbonate de sodium, 33,4 gr. de cétones combinables à l'hydrogéné-sulfite.

Les deux fractions ont été traitées par la phényl-4-semicarbazide en présence d'alcool et d'acide acétique.

De la fraction insoluble dans le réactif hydrogéné-sulfite, il a été obtenu 16 gr. de phényl-4-semicarbazones brutes F. 166—169° et de celles-ci, par recristallisations dans l'alcool méthylique:

11,3 gr. de phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone, F. 178—179°;  $[\alpha]_D^{20} = -11,69^0$  (acide acétique;  $c = 8,0$ ).

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

Trouvé „ 74,21    „ 8,54    „ 12,59%

0,8 gr. de phényl-4-semicarbazone de néo- $\alpha$ -irone, F. 181—182°, ne donnant pas de dépression de F. en mélange avec une préparation contrôlée par l'ozonolyse.

L'ozonolyse de la phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone selon *Doeuvre* a donné 88% de l'aldéhyde formique théorique, et l'ozonolyse selon *Ruzicka*: 25,2%.

0,5 gr. de cette phényl-4-semicarbazone ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazine. Celle-ci, recristallisée dans l'alcool méthylique, F. 146—146,5°. Son mélange avec

<sup>1)</sup> Helv. 31, 900, note 3 (1948).

la dinitro-2,4-phénylhydrazone de cis- $\alpha$ -irone F. 153,5—154° fond à 124—127°, tandis que le mélange avec la préparation de dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 140—141° précédemment mentionnée<sup>1)</sup> fond à 143—144°.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$  (386,440)    Calculé C 62,14    H 6,785    N 14,51%  
 Trouvé „ 62,21    „ 6,83    „ 14,66%

Des fractions de queue de cristallisations des phényl-4-semicarbazones F. entre 171,5 et 174° (1,8 gr.), il a été obtenu cette même dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 146—146,5°.

De la fraction cétonique régénérée des combinaisons hydrogéo-sulfitiques, il a été obtenu 50 gr. d'un mélange brut de phényl-4-semicarbazones F. 152—153° qui a été résolu par des cristallisations dans l'alcool méthylique et qui a donné ainsi:

9,5 gr. de phényl-4-semicarbazone de néo- $\alpha$ -irone, F. 181—182°;  $[\alpha]_D^{20} = +1,76^\circ$  (chloroforme; c = 8,0);

1,4 gr. de phényl-4-semicarbazone de trans- $\alpha$ -irone, F. 174,5—175,5°;

30,6 gr. de phényl-4-semicarbazones de cis- $\alpha$ -irone, F. 156—165°.

0,5 gr. de chacun des deux premiers lots ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazones. La première, recristallisée dans l'alcool méthylique, F. 152—153°; la seconde, recristallisée dans l'éther de pétrole E. = 60—80°, F. 103—103,5°.

0,5 gr. de phényl-4-semicarbazones attribuées à la cis- $\alpha$ -irone et correspondant à chacun des lots F. 156—157°; 161—162° et 164—165° ont aussi été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazones. Des trois lots, il a été obtenu le produit F. 153—153,5°.

La cétone régénérée par l'hydrolyse en présence d'acide phtalique de la phényl-4-semicarbazone F. 181—182° avait  $[\alpha]_D^{20} = -1,71^\circ$ .

B. Avec emploi du réactif P. 130 gr. d'une fraction d'absolue d'iris titrant 79,3 % par oximation, et 28% en  $\gamma$ -irone par l'ozonolyse selon *Doewere*, renfermant donc 0,5 mol. d'irones, ont été mélangés à 108 gr. d'hydrogéo-sulfite de sodium à 96% (1 mol.); 21,2 gr. de chlorure d'ammonium (0,4 mol.); 12 gr. de lessive de soude à 32,6% (0,1 mol.) et 200 cm<sup>3</sup> d'eau. Le mélange a été vivement agité au reflux durant 10 heures.

Il a été extrait par l'éther, après addition de 200 cm<sup>3</sup> d'eau, 45 gr. de produits non entrés en réaction. La solution aqueuse, additionnée de 250 gr. de carbonate de sodium, a été distillée avec cohobation. Elle a livré 51,5 gr. de produits régénérés. Le résidu, traité par un excès d'hydroxyde de sodium, a donné encore 3 gr. de produits épais, ne développant pas l'odeur d'irones.

Les produits insolubles dans le réactif hydrogéo-sulfitique ont été fractionnés par distillation, donnant 26,6 gr. de fractions cétoniques rassemblant les irones:

$E_{2,3} = 108—114^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9403$  à  $0,9462$ ;  $n_D^{20} = 1,4930$  à  $1,4970$ ;  $\alpha_D = +1,62^\circ$  à  $+3,64^\circ$ .

Ces fractions, réunies, ont été traitées dans les conditions habituelles, par 30 gr. de réactif P. de *Girard et Sandulesco*. Il a été obtenu 11,6 gr. de fraction non cétonique et 11,8 gr. de cétones:

$E_{2,3} = 104—108^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9418$ ;  $n_D^{20} = 1,5016$ ;  $\alpha_D = +1,16^\circ$

Les produits libérés des combinaisons hydrogéo-sulfitiques ont été fractionnés par distillation. Il a été isolé 44,0 gr. de fractions d'irones:

$E_{2,2} = 105—110^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9371$  à  $0,9379$ ;  $n_D^{20} = 1,4983$  à  $1,5014$ ;  $\alpha_D = +14,30^\circ$  à  $+34,02^\circ$ .

Ces diverses fractions cétoniques ont été converties en phényl-4-semicarbazones qui ont été classées par recristallisations dans l'alcool méthylique.

Les cétones non combinées à l'hydrogéo-sulfite ont livré: 8,5 gr. de phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone F. 178—179°; 6,0 gr. de fractions intermédiaires, F. 174—178° et 168—175°; 0,2 gr. de phényl-4-semicarbazone de cis- $\alpha$ -irone, F. 165—166°.

<sup>1)</sup> Helv. 31, 912 (1948).



Le mélange de la fraction intermédiaire F. 168—175° et de phényl-4-semicarbazone de trans- $\alpha$ -irone F. 174,5—175,5° fondait à 162—165°. La phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone a été identifiée par l'essai de fusion du mélange et par l'ozonolyse. Celle de la cis- $\alpha$ -irone l'a été par conversion en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 153—153,5° (essai du mélange).

Les deux fractions intermédiaires ont été analysées:

$C_{21}H_{29}ON_3$ (339,466)	Calculé C 74,28	H 8,62	N 12,36%
Trouvé „	74,46; 74,41	„ 8,67; 8,69	„ 12,22; 12,59%

Les cétones régénérées des combinaisons hydrogéo-sulfitiques ont donné:

27,5 gr. de phényl-4-semicarbazone de néo- $\alpha$ -irone F. 181—182°, après recristallisations dans l'alcool méthylique, ensuite dans le cyclohexane;  $[\alpha]_D^{20} = +1,73^\circ$  (chloroforme,  $c = 8,0$ );  $+1,25^\circ$  (acide acétique;  $c = 8,0$ ); le mélange avec la phényl-4-semicarbazone de trans- $\alpha$ -irone F. 174,5—175,5° fondait à 165—167° et celui avec la phényl-4-semicarbazone de la  $\gamma$ -irone à 161—164°.

30,5 gr. de phényl-4-semicarbazones de cis- $\alpha$ -irone F. 155 à 166°  $[\alpha]_D^{20} = +38,86^\circ$  à  $+45,40^\circ$  (acide acétique;  $c = 8,0$ ) et dont toutes les fractions sont convertibles en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 153—154°.

3 gr. de fractions riches en phényl-4-semicarbazone de trans- $\alpha$ -irone, F. 169—172°, ne donnant pas de dépression du F. en mélange avec la phényl-4-semicarbazone de la trans- $\alpha$ -irone-synthétique.

0,8 gr. de fractions F. 167—170°, jaunissant intensément à la lumière, et qui ont donné la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 135—136° de la  $\beta$ -irone (essai du mélange).

#### *Traitement d'un mélange de $\gamma$ -irone et de cis- $\alpha$ -irone.*

9 gr. d'un mélange de phényl-4-semicarbazones de  $\gamma$ -irone et de cis- $\alpha$ -irone, F. 172—176°, provenant de divers essais, examiné par la conversion en dinitro-2,4-phénylhydrazones, par l'absorption de la solution alcoolique dans l'U.-V., par l'ozonolyse selon *Doeuvre* (titre 62%) et ne jaunissant pas à la lumière, ont été hydrolysés par la solution aqueuse bouillante d'acide phtalique.

Les 4,9 gr. de cétones ont été traités par le réactif hydrogéo-sulfitique dans les mêmes conditions qu'au cours des essais précédents. Il a été obtenu 0,7 gr. de produits insolubles et 3,0 gr. de produits régénérés par l'action du carbonate de sodium.

Traitées par la phényl-4-semicarbazide, la première fraction a donné 0,55 gr. de phényl-4-semicarbazone de  $\gamma$ -irone F. 178—179° (essai du mélange; dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 145—146°, essai du mélange) et la seconde 2,3 gr. de phényl-4-semicarbazone de néo- $\alpha$ -irone, F. 181—182° (essai du mélange) et 2,2 gr. de phényl-4-semicarbazone de cis- $\alpha$ -irone F. 165—166° (essai du mélange).

#### RÉSUMÉ.

La cis- $\alpha$ -irone et la trans- $\alpha$ -irone entrent en réaction avec le réactif hydrogéo-sulfitique en solution aqueuse bouillante et peuvent être en grande partie régénérées de leurs combinaisons.

La  $\gamma$ -irone ne réagit pas d'une manière sensible pour former une combinaison d'où elle puisse être régénérée dans les mêmes conditions. Une fraction demeure insoluble, une autre est transformée en une  $\alpha$ -irone jusqu'à présent inédite, caractérisée par sa phényl-4-semicarbazone F. 181—182°. Cette  $\alpha$ -irone répondrait à la structure cis(2,6) et différerait de la cis- $\alpha$ -irone précédemment décrite par la structure du groupe éthénique voisin du groupe carbonyle.

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