

Zusammenfassung.

Es wurden die in der Literatur beschriebenen, α - und β -Viscol genannten Triterpenalkohole der Mistel (*Viscum album*) genauer untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass das „ α -Viscol“ mit β -Amyrin und das „ β -Viscol“ mit Lupeol identisch ist.

Organisch-Chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

246. Etudes sur les matières végétales volatiles LXIX¹⁾.

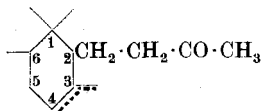
Sur les tétrahydro-irones

par Yves-René Naves.

(11 IX 48)

Il peut exister quatre tétrahydro-irones racémiques que je désignerai suivant l'orientation des substituants en avant ou en arrière du cycle, celui-ci étant supposé plan, en usant d'une nomenclature proposée par Skita²⁾:

2c, 3c, 6c	}	correspondant aux cis (2,6), <i>d, l</i> -irones α et γ
2c, 3t, 6c		
2c, 3c, 6t	}	correspondant aux trans (2,6), <i>d, l</i> -irones α et γ
2c, 3t, 6t		



J'ai obtenu, par l'hydrogénation ménagée des *d, l*, α -irones regardées comme cis (2,6) et trans (2,6), les dihydro-*d, l*, α -irones correspondantes dont les semicarbazones respectives fondent à 172,5—173° et à 144—144,5° et les dinitro-2,4-phénylhydrazones à 130—131° et à 116—117°³⁾.

Mes constatations antérieures ont posé un problème: celui de la genèse de semicarbazones de tétrahydro-irones apparemment identiques, au pouvoir rotatoire près, à partir d' α -irone d'iris regardée comme cis (2,6) et de trans (2,6), *d, l*, α -irone synthétique⁴⁾.

Par l'hydrogénation au contact de nickel de Raney et après l'oxydation chromique des mélanges de tétrahydro-irols en résultant,

¹⁾ LXVIII^e communication: *Helv.* **31**, 1427 (1948).

²⁾ Skita, *A.* **427**, 267 (1921); Cf. Huckel; Danniel, Gross, Naab, *A.* **502**, 100 (1933); Naves, Perrottet, *Helv.* **24**, 3 (1941).

³⁾ *Helv.* **31**, 904, 1103 (1948).

⁴⁾ *Helv.* **31**, 1105 (1948).

j'ai obtenu, à partir de la *cis*, *d,l*, α -dihydro-irone, la *d,l*-tétrahydro-irone caractérisée par la semicarbazone F. 199—200°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 130—130,5° et la *p*-nitro-phénylhydrazone F. 142—143°, tandis que le traitement de la *trans*, *d,l*, α -dihydro-irone a livré, à côté de cette même tétrahydro-irone, environ 60 % de la *d,l*-tétrahydro-irone dont la semicarbazone F. 161—162°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 134—135° et la *p*-nitro-phénylhydrazone est huileuse.

Ainsi donc, une fraction du produit initialement *trans* (2,6) a subi la stéréomutation. On peut supposer que celle-ci résulterait de la formation intermédiaire de β -dihydro-irone¹⁾.

L'hydrogénation de *trans*, *d,l*, α -irone en milieu acétique, au contact de Pt(O)₂ Adams, décrite précédemment²⁾ m'a conduit à la semicarbazone F. 199—200°; dans ce cas, la stéréomutation fut pratiquement totale.

Il est assez vraisemblable que la tétrahydro-irone obtenue à partir de la *cis*, α -dihydro-irone a conservé la structure *cis* (2,6); l'hydrogénation de la β -irone ou de la β -dihydro-irone en milieu acide et au contact de Pt(O)₂ Adams donnant le même produit, celui-ci doit posséder la structure 2*c*, 3*c*, 6*c*³⁾.

On peut encore admettre que la tétrahydro-irone dont la semicarbazone F. 161—162° répondrait à la structure 2*c*, 3*c*, 6*t* ou 2*c*, 3*t*, 6*t*, et parce qu'elle ne se produit pas dans l'hydrogénation de la *trans*, *d,l*, α -irone en milieu acide, mais seulement au cours du traitement de la *trans*, *d,l*, α -dihydro-irone au contact de nickel, en milieu neutre, la structure 2*c*, 3*t*, 6*t* serait la plus vraisemblable.

Les différences entre les caractères des cétones régénérées des semicarbazones F. 199—200° et 161—162° sont de mêmes signes que celles entre les caractères des dihydro- α -irones *cis* et *trans*, que j'ai interprétées d'après la règle d'Auwers-Skita⁴⁾.

L'hydrogénation d'un mélange d' α - et de γ -irones d'iris au contact de Pt(O)₂ Adams et en présence d'acide acétique m'a donné principalement la tétrahydro-irone dont la semicarbazone F. 201—202°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 130—130,5° et la *p*-nitro-phénylhydrazone F. 142—143°, identiques aux produits résultant des synthèses totales.

J'ai indiqué l'an dernier que la dinitro-2,4-phénylhydrazone synthétique F. 120—120,5°⁵⁾. Ce point de fusion a été élevé à 130—130,5° par de nouvelles cristallisations de l'échantillon dans le méthanol.

Ruzicka et coll.⁶⁾ ont indiqué, relativement à une tétrahydro-irone préparée à partir de l'iris: semicarbazone F. entre 201 et 206° (suivant les préparations); dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 113—114° (Köster trouve entre 110 et 114°⁷⁾); *p*-nitro-phénylhydrazone F. 136 à 139°. Le désaccord le plus large avec mes observations a trait à la dinitro-phénylhydrazone.

¹⁾ Cf. Helv. **31**, 1105, note 1 (1948).

²⁾ Naves, Grampoloff, Bachmann, Helv. **30**, 1608, 1609 (1947).

³⁾ Cf. Skita, B. **53**, 1792 (1920); A. **431**, 1 (1928); Vavon, Bl. [4] **41**, 1261 (1927); **49**, 996 (1931).

⁴⁾ Auwers, A. **420**, 92 (1920); Skita, A. **427**, 255 (1922); **431**, 1 (1923); limitations, voyez par ex.: Hüchel, A. **533**, 1 (1937); Mousseron, Bl. **1946**, 220.

⁵⁾ Naves, Grampoloff, Bachmann, Helv. **30**, 1612 (1947).

⁶⁾ Ruzicka, Helv. **2**, 357 (1919); Ruzicka, Seidel, Firmenich, Helv. **24**, 1442 (1941); Ruzicka, Seidel, Helv. **31**, 165 (1948).

⁷⁾ B. **77**, 564 (1944).

Ruzicka et collaborateurs indiquent pour la dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondant à la semicarbazone F. 160—162° obtenue en partant de l'iris une fois 75—76°, l'autre fois 111—113°. J'ai constaté que la dinitro-2,4-phénylhydrazone résultant de la synthèse totale, portée brusquement à 115°, fond, mais qu'elle se solidifie presque aussitôt pour ne se liquéfier finalement qu'à 134—135°. Son mélange avec partie égale de la dinitro-phénylhydrazone isomère F. 130—130,5° fond à 110—116°¹⁾.

Etant donné que Ruzicka, Seidel et Firmenich ont obtenu la semicarbazone F. 160—162° à partir des produits de l'hydrogénation de l'irone d'iris, on peut admettre que leur matière première renfermait des irones (α ou γ) trans (2,6). Je rappelle que j'ai décelé la trans (2,6), α -irone dans des essences d'iris²⁾ et il paraît indéniable que la synthèse de la trans, d,l, α -irone déjà décrite³⁾ constitue la première obtention synthétique à l'état pur d'un constituant «naturel» de l'irone d'iris.

Etant donné la presque identité des pouvoirs rotatoires des préparations de tétrahydro-irones obtenues à partir de la semicarbazone à haut point de fusion préparée en partant des produits d'hydrogénation d'irone d'iris par Ruzicka et coll., par Köster et par moi-même (env. + 35°), il conviendrait d'admettre que les constituants des essences d'iris utilisées: α -, β -, γ -irones sont stéréochimiquement purs ou tout au moins qu'ils résultent de processus génétiques interdépendants et excluant toute racémisation singulière⁴⁾.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*, les autres déterminations analytiques par *M. G. Reymond*.

Les F. sont corrigés; Δn représente $(n_D - n_C) \times 10^4$.

Cis et trans, d,l, α -dihydro-irones. Les préparations utilisées provenaient de l'hydrolyse des semicarbazones. Caractères⁵⁾:

	E	d_4^{20}	n_D^{20}	Δn	F. semicarbazones
cis- . .	106—107°/2,5	0,9305	1,48258	97,6	172,5—173°
trans- .	104—105°/2,4	0,9260	1,48037	97,7	143,5—144°

¹⁾ Polymorphie des dinitro-2,4-phénylhydrazones, voy.: *Simon*, Bioch. Z. **247**, 171 (1932); *Brederek*, B. **65**, 1833 (1932); *Idles, Jackson*, Ind. Eng. Chem., anal. **6**, 454 (1934); *Campbell*, Analyst **61**, 391 (1936); *Brederek et Fritzsche*, B. **70**, 802 (1937); *Jensen, Bak*, J. pr. [2] **151**, 167 (1938); *Bryant*, Am. Soc. **58**, 2335 (1936), **60**, 2815 (1938); *Naves, Perrotet*, Helv. **24**, 28 (1941); *Clark, Kaye, Parks*, Ind. Eng. Chem., Anal. **18**, 310 (1946). Tendence des dinitro-phénylhydrazones à former des solutions solides entre elles: *Brandstätter*, Mikr. **32**, 33 (1944).

²⁾ Helv. **31**, 1280 (1948).

³⁾ Cf. *Naves, Grampoloff, Bachmann*, Helv. **30**, 1608 (1930); cf. aussi *Naves*, Helv. **30**, 2221 (1947); **31**, 900 (1948).

⁴⁾ Ce qui rendrait relative une hypothèse que j'ai formulée précédemment: Helv. **31**, 1104 (1948).

⁵⁾ Cf. Helv. **31**, 904 (1948).

Tétrahydro-irols. Les hydrogénations ont été conduites de la même manière. 20 gr. de cétone, 40 cm³ d'alcool éthylique et 1 gr. de nickel *Raney* ont été secoués à 100—110° en atmosphère d'hydrogène, sous 100 kg./cm² jusqu'à cessation d'absorption. Les produits ont été rectifiés par distillation. Voici leurs caractères:

Départ	E	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	n _D ²⁰	n _F ²⁰	Δn	$\Delta n/d$	[R] _D
cis- . .	117—118°/2	0,9179	1,47684	1,47932	1,48534	85,09	92,6	65,60
trans- .	116—117°/1,9	0,9152	1,47435	1,47783	1,48384	84,9	92,8	65,62

[R]_D calculée: 66,17.

C₁₄H₂₈O (212,356) Calculé C 79,16 H 13,30%
 Trouvé I „ 79,34 „ 13,53%
 Trouvé II „ 79,01 „ 13,48%

Tétrahydro-irones. Les oxydations chromiques ont été menées de la même manière. 16 gr. ont été oxydés par le mélange de 11,75 gr. d'acide sulfurique, 45 cm³ d'eau et 7,0 gr. de trioxyde de chrome à 50—55° en 10 minutes. Les produits bruts ont été convertis en semicarbazones.

Semicarbazone à partir du produit provenant de la cis-dihydro-irone. Il a été obtenu, à partir de 10 gr. de produit brut résultant de l'oxydation:

9,4 gr. de semicarbazone F. 199—200° après recristallisations dans l'alcool éthylique 95% où elle est peu soluble, feuillets nacrés.

C₁₅H₂₉ON₃ (267,406) Calculé C 67,35 H 10,94 N 15,72%
 Trouvé „ 67,49 „ 11,17 „ 15,76%

0,3 gr. ont été convertis en dinitrophénylhydrazone par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique, d'alcool et de 0,25 gr. de dinitrophénylhydrazine. Recristallisée dans le méthanol, c'est une poudre cristalline jaune orangé pâle, F. 130—130,5°.

C₂₀H₃₀O₄N₄ (390,472) Calculé C 61,49 H 7,75 N 14,36%
 Trouvé „ 61,47 „ 7,62 „ 14,54%

Le mélange de la semicarbazone avec la préparation décrite en 1947¹⁾ n'a pas montré de dépression de F. La dinitro-phénylhydrazone précédemment décrite, F. 120—120,5°, a été recristallisée 5 fois dans le méthanol, ce qui a porté son F. à 130—130,5° (essai du mélange satisfaisant).

0,3 gr. de semicarbazone; 0,21 gr. de chlorhydrate de p-nitro-phénylhydrazine; 0,15 gr. d'acétate de sodium cristallisé et 6 cm³ d'acide acétique ont été mis en contact. Après 3 heures, le produit a été précipité par l'addition de 25 cm³ d'eau, essoré et lavé. Recristallisé dans l'alcool éthylique, il se présente sous la forme de cristaux durs, jaune-vert-brun, F. 142—143°.

C₂₀H₃₁O₂N₃ (345,472) Calculé C 69,54 H 9,05 N 12,17%
 Trouvé „ 69,49 „ 8,87 „ 12,24%

Semicarbazones à partir du produit provenant de la trans-dihydro-irone. Il a été obtenu, à partir de 14,4 gr. de fraction cétonique brute:

— 6,0 gr. de semicarbazone F. 199—200°, identifiée par l'essai de mélange et par conversion en dinitro-phénylhydrazone F. 130—130,5°.

— 8,7 gr. de semicarbazone F. 161—162°, beaucoup plus soluble que la précédente dans l'alcool éthylique.

C₁₅H₂₉ON₃ (267,406) Calculé C 67,35 H 10,94 N 15,72%
 Trouvé „ 67,46 „ 11,08 „ 15,74%

¹⁾ Helv. **30**, 1609 (1947).

0,3 gr. ont été convertis en dinitro-phénylhydrazone. Celle-ci, recristallisée dans le méthanol, est une poudre jaune orangé pâle; mise dans l'appareil de *Thiele* à 115°, elle fond à 116°, se solidifie presque aussitôt et ne devient définitivement liquide qu'à 134—135°. Son mélange à parties égales avec son isomère F. 130—130,5° fond à 110—116°.

$C_{20}H_{30}O_4N_4$ (390,472) Calculé C 61,49 H 7,75 N 14,43%
 Trouvé „ 61,49 „ 7,86 „ 14,19%

Hydrogénation de β -irone. 22,2 gr. de β -irone provenant de l'isomérisation d'une fraction cétonique d'iris et régénérée de sa semicarbazone, $\alpha_D = +2,76^\circ$, ont été hydrogénés en dihydro- β -irone en présence de 50 cm³ d'alcool et de 2 gr. de nickel *Raney*, à 20° et à la pression atmosphérique. Le produit hydrogéné brut, séparé du catalyseur, a été converti en semicarbazones par l'acétate de semicarbazide. Du mélange brut des semicarbazones, il a été isolé par cristallisations dans l'alcool éthylique:

environ 1 gr. de semicarbazone de tétrahydro-irone F. 199—200°, peu soluble, identifiée avec les préparations précédentes par l'essai de mélange et par l'analyse:

$C_{15}H_{29}ON_3$ (267,406) Calculé C 67,35 H 10,94 N 15,72%
 Trouvé „ 67,26 „ 10,74 „ 15,89%

et 17 gr. de semicarbazone de dihydro- β -irone F. 157—158°.

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

La dinitro-2,4-phénylhydrazone a été préparée de la manière habituelle. Recristallisée dans le méthanol, elle se présente sous forme de feuilletés orangé clair à reflets auriques, F. 103—104°.

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

La dihydro- β -irone régénérée de 3 gr. de semicarbazone a été hydrogénée en présence de 20 cm³ d'acide acétique à 90% et de 2 gr. de Pt(O₂) *Adams*, à 60°, à la pression atmosphérique. Le tétrahydro-irone obtenu (2,1 gr.), de caractéristiques presque identiques à celles du produit provenant de l'hydrogénation de la cis, *d,l*, α -dihydro-irone, a été soumis à l'oxydation chromique. Le produit brut de l'oxydation, traité par l'acétate de semicarbazide, a donné, après recristallisations dans l'alcool éthylique, 1,9 gr. de semicarbazone F. 199—200°, identifiée par l'essai de mélange et par la conversion en dinitro-2,4-phénylhydrazone avec les préparations précédentes, de même F.

Tétrahydro-irone à partir d'essence d'iris. 20 gr. d'un mélange d'irones $[\alpha]_D = +35,8^\circ$, renfermant d'après l'ozonolyse suivant *Doeuvre* 43% de γ -irones, ont été hydrogénés en présence de 50 cm³ d'acide acétique à 90% et de 2 gr. de Pt(O₂) *Adams*, à 60°, à la pression atmosphérique. Le produit résultant a été oxydé par 7,75 gr. de trioxyde de chrome, en présence de 12 gr. d'acide sulfurique et de 50 cm³ d'eau, à 50—55°. Le produit brut de l'oxydation a été converti en semicarbazone. Il a été obtenu 17,3 gr. de produit F. 201—202°, dont le mélange avec la semicarbazone F. 199—200° ne montre pas de dépression de F.

15 gr. ont été hydrolysés en présence d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique. La cétone a été distillée:

$E_{1,8} = 105—106^\circ$; $d_4^{20} = 0,9218$; $n_C^{20} = 1,47190$; $n_D^{20} = 1,47434$; $n_F^{20} = 1,48013$;
 $\Delta n = 82,3$; $\Delta n/d = 89,3$; $[R]_D = 64,13$ (calculée = 64,66); $[\alpha]_D = +39,65^\circ$.

La dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 130—130,5° et la p-nitro-phénylhydrazone F. 142—143° (pas de dépression de F. des mélanges avec les préparations issues de la synthèse totale).

d,l-Tétrahydro-irone de semicarbazone F. 199—200°. Elle a été régénérée de 10 gr. de semicarbazone par hydrolyse au contact d'une solution aqueuse bouillante d'acide phtalique:

$E_{1,7} = 104—105^\circ$; $d_4^{20} = 0,9223$; $n_C^{20} = 1,47178$; $n_D^{20} = 1,47420$; $n_F^{20} = 1,47998$;
 $\Delta n = 82,0$; $\Delta n/d = 88,9$; $[R]_D = 64,05$ (Calculée = 64,66).

$C_{14}H_{26}O$ (210,348)	Calculé C 79,93	H 12,46%
	Trouvé „ 79,82	„ 12,62%

d,l-Tétrahydro-irone de semicarbazone F. 161—162°. Elle a été régénérée de 5 gr. de semicarbazone, comme ci-dessus:

$$E_{1,8} = 102-103^\circ; \quad d_4^{20} = 0,9143; \quad n_D^{20} = 1,46909; \quad n_D^{20} = 1,47148; \quad n_F^{20} = 1,47727;$$

$$\Delta n = 81,8; \Delta n/d = 89,3; [R]_D = 64,32 \text{ (calculée} = 64,63).$$

$C_{14}H_{26}O$ (210,348)	Calculé C 79,93	H 12,46%
	Trouvé „ 79,78	„ 12,62%

Traitée par l'acétate de semicarbazide, elle a redonné la semicarbazone originale.

RÉSUMÉ.

Par l'hydrogénation au contact de nickel de *Raney* et par l'oxydation chromique des alcools en résultant, il a été obtenu, à partir de la *cis*, *d,l*, α -dihydro-irone, la tétrahydro-irone probablement *cis* (2,3); *cis* (2,6) dont la semicarbazone F. 199—200°, et à partir de la *trans*, *d,l*, α -dihydro-irone, à côté de 40 % de cette même tétrahydro-irone, environ 60 % de la tétrahydro-irone probablement *trans* (2,3); *trans* (2,6), dont la semicarbazone F. 161—162°.

Par contre, l'hydrogénation en milieu acétique au contact de Pt(O₂), de *trans* (2,6)- α -irone, de dihydro- β -irone, ou du mélange d'irones de l'iris conduit presque exclusivement sinon uniquement à la première tétrahydro-irone.

Accessoirement, une nouvelle technique pour la conversion d'une semicarbazone en *p*-nitro-phénylhydrazone est décrite.

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

247. Etudes sur les matières végétales volatiles LXX¹).

Présence de néo- α -irone dans des essences d'iris

par Yves-René Naves.

(11 IX 48)

J'ai décelé la présence dans les essences d'iris des *cis* (2,6), α -irone et *trans* (2,6), α -irone dont les phényl-4-semicarbazones respectives F. à 162—163° (*dl*: 164,5—165°) et à 174,5—175,5°²). A ces constituants correspondent les *cis*- et *trans*-dihydro-irones, caractérisées par leurs semicarbazones F. 172,5—173° et 143—144°³).

¹) LXIX° communication: Helv. **31**, 1871 (1948).

²) Naves, Bachmann, Helv. **30**, 2222 (1947) (Pli cacheté du 10 juin 1943); Naves, Helv. **31**, 893; 1103; 1280 (1948).

³) Helv. **31**, 904; 1103 (1948).