

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

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

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

$\Delta n = 81,8$; $\Delta n/d = 89,3$; $[R]_D = 64,32$ (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'hydrogénéation 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'hydrogénéation en milieu acétique au contact de $Pt(O_2)$, 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. Givaudan & 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 phénol-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^e 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).

J'ai rencontré, parmi les produits du traitement de la fraction cétonique d'essences d'iris par le réactif hydrogénosulfitique, une troisième α -irone (appelée néo- α -irone) à laquelle j'ai attribué la structure cis (2,6), trans (2¹, 2²), car son hydrogénéation partielle livre la cis, α -dihydro-irone. J'ai supposé que sa formation résulterait de l'isomérisation d'une γ -irone¹⁾.

Cette explication n'est pas entièrement valable. En effet, j'ai obtenu la phényl-4-semicarbazone de néo- α -irone, remarquable par sa faible solubilité dans le méthanol, à partir de fractions cétoniques isolées de l'essence d'iris par des distillations. D'autre part, il est exclu que cette phényl-semicarbazone ait été engendrée au cours du chauffage des solutions méthanoliques des semicarbazones des γ -irones car j'ai fait bouillir durant 8 heures du méthanol au contact des phényl-4-semicarbazones de γ -irones F. 178—179⁰ et 175—176⁰²⁾ sans observer la formation de phényl-4-semicarbazone de néo- α -irone.

Il convient donc de compter la néo- α -irone parmi les constituants «naturels» de l'essence d'iris.

Les fractions cétoniques de diverses essences d'iris différant par leurs teneurs en γ -irones (d'après l'ozonolyse) m'ont livré des proportions de phényl-4-semicarbazone de néo- α -irone croissant avec ces teneurs.

Partie expérimentale.

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

A_n représente $(n_F - n_C) \times 10^4$; les F. sont corrigés.

Phényl-4-semicarbazone de néo- α -irone à partir d'essences d'iris. Les fractions cétoniques ont été isolées d'essences d'iris (beurres d'iris) par distillation sous vide croissant de 0,5 à 0,01 mm. Hg et par reprises avec colonnes Widmer sous 0,8 à 0,5 mm. Les mélanges bruts des phénylsemicarbazones repris dans le méthanol bouillant (15 fois leurs poids) ont abandonné le dérivé brut de la néo- α -irone, séparé par décantation et filtration. C'est une poudre cristalline très dense qui, après une recristallisation dans le méthanol, F. 181—182⁰. Les cristaux jaunissent lentement à la lumière. Au cours de la purification des phényl-semicarbazones des irones isomères, de nouvelles quantités de cette même phényl-semicarbazone ont été obtenues.

Les rendements totaux obtenus à partir de 3 essences d'iris, provenant de lots divers d'origine florentine, sont les suivants:

Essence n°	Titre en γ -irones (ozonolyse)	Rendement en néo- α -irone
1	11%	2,2
2	38%	5,5
3	53%	8,0

¹⁾ Helv. 31, 1280 (1948).

²⁾ Il s'agit d'une préparation titrant 92% par ozonolyse selon Doeuvre, relative à une γ -irone encore inédite.

218 gr. de fraction cétonique brute résultant des distillations de l'essence n° 3 ont donné 31 gr. de phényl-semicarbazone de néo- α -irone, F. 181—182°; $[\alpha]_D^{20} = -4,40^\circ$ (chloroforme; c = 8).

$C_{21}H_{29}ON_3$ (339,466) Calculé C 74,28 H 8,62 N 12,36%
Trouvé „ 74,19 „ 8,56 „ 12,48%

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de cis (2,6), α -irone. L'essai rapporté précédemment¹⁾ a été répété, avec les mêmes résultats.

Néo- α -irone. 20,3 gr. de phényl-semicarbazone ont été hydrolysés en présence de 40 gr. d'acide phtalique dissous dans 500 cm³ d'eau additionnée de 20 gouttes d'une solution concentrée d'acétate de myristyl-diéthanolamine et de 0,2 gr. d'une silicone antimousse. Il a été obtenu 11,1 gr. de cétone (95% théorique):

$E_{2,3} = 107-108^\circ$; $d_4^{20} = 0,9347$; $n_C^{20} = 1,49747$; $n_D^{20} = 1,50132$; $n_F^{20} = 1,51065$;
 $A_n = 131,8$; $[R]_D = 65,07$ (calculée = 63,73, d'où $EM_D = 1,34$); $\alpha_D = -8,24^\circ$.

$C_{14}H_{22}O$ (206,316) Calculé C 81,49 H 10,76%
Trouvé „ 81,34 „ 10,82%

0,2 gr. ont été retransformés en phényl-semicarbazone F. 181—182°. 2 gr. ont été hydrogénés comme précédemment¹⁾. Le produit brut a donné la semicarbazone F. 172,5—173° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 130—131° de la cis, α -dihydro-irone (essais des mélanges).

Essais d'isomérisation des phényl-4-semicarbazones de γ -irones. 2 gr. de phényl-4-semicarbazone de néo- α -irone et 15 gr. de méthanol ont été portés durant 8 heures au reflux. Du mélange refroidi il a été essoré 1,9 gr. de phényl-semicarbazone inaltérée. La solution évaporée à sec a abandonné 0,1 gr. du même produit.

1 gr. de phényl-semicarbazone de γ -irone F. 178—179° et 15 gr. de méthanol ont été chauffés 8 heures au reflux. Le produit cristallisé après refroidissement à la température du laboratoire pesait 0,60 gr. et F. 178—179° (pas de dépression de F. en mélange avec le produit original; le mélange à parties égales avec la phényl-semicarbazone de néo- α -irone, F. 161—165°).

Le même essai a été effectué avec 1 gr. de phényl-semicarbazone d'une γ -irone isomère F. 175—176°.

RÉSUMÉ.

La fraction cétonique des essences d'iris renferme de la néo- α -irone et les teneurs en cette cétone sont en rapport direct avec celles en γ -irones déterminées par l'ozonolyse.

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

¹⁾ Helv. 31, 1285 (1948).