

267. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXIV¹⁾. Spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen de solutions d'irones dans l'iso-octane (triméthyl-2, 2, 4-pentane)

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio.

(15 X 48)

L'absorption des solutions alcooliques de mélanges d'irones ou de leurs constituants a été étudiée notamment par *Ruzicka* et collaborateurs²⁾, par *Gillam* et *West*³⁾, ainsi que dans notre laboratoire⁴⁾. L'absorption des α - et γ -irones est caractérisée par le fait que les bandes K et R⁵⁾ sont rattachées par une absorption continue, tandis que dans le spectre de la β -irone l'absorption R est presque parfaitement masquée et ne se manifeste que par une légère saillie de la courbe vers 310—320 m μ .

Il résulte de tout ceci une quasi impossibilité de localiser étroitement la bande R dans l'absorption des solutions alcooliques, notamment chez les α - et γ -irones. L'inflexion de la courbe change de signe aux environs de 310 m μ , ce qui correspond effectivement à la localisation banale de la bande R carbonyle en α d'une liaison éthénique.

Les mêmes remarques s'imposent à l'examen des spectres des ionones⁶⁾, en tous points analogues à ceux des irones.

Il serait possible qu'un minimum séparant les bandes K et R dans les spectres des α - et γ -irones (respectivement de l' α -ionone) fût effacé par la présence de faibles proportions de β -irone (resp. de β -ionone), en raison de l'absorption relativement très considérable de ces dernières à la longueur d'onde en cause.

Il était intéressant de considérer outre les spectres des solutions alcooliques, ceux de solutions dans un solvant relativement apolaire tel que l'hexane ou tel que l'iso-octane (triméthyl-2, 2, 4-pentane). *Burawoy*⁷⁾ a noté systématiquement que le passage à un solvant de polarité moindre déplace l'absorption K vers les courtes longueurs

¹⁾ LXXIIIe communication: *Helv.* **31**, 2047 (1948).

²⁾ *Ruzicka*, *Seidel* et *Firmenich*, *Helv.* **24**, 1435 (1941); *Ruzicka*, *Seidel*, *Schinz* et *Tavel*, *Helv.* **31**, 266 (1948).

³⁾ *Gillam* et *West*, *Nature* **148**, 114 (1941); *Soc.* **1942**, 96; 815.

⁴⁾ *Naves* et *Bachmann*, *Helv.* **30**, 2233 (1947); *Naves*, *Helv.* **31**, 905; 1109; 1286 (1948).

⁵⁾ Définition: *Burawoy*, *Soc.* **1939**, 1177. Dans *Helv.* **31**, 906 (1948), on trouve, par suite d'omissions, sous le titre «bande R», au lieu de «bandes R et K» les bandes K des β -irone, β -ionone et des phényl-4-semicarbazones des irones. La référence au travail de *Burawoy* est notée par erreur: *Soc.* **1939**, 117.

⁶⁾ *Naves* et *Bachmann*, *Helv.* **27**, 98 (1944); *Naves* et *Parry*, *Helv.* **30**, 773 (1947).

⁷⁾ *Soc.* **1939**, 1179; 1181.

d'onde et l'absorption R en sens inverse. Des cétones α -éthéniques ont été étudiées de ce point de vue, notamment par Woodward¹⁾ et par l'un de nous et Papazian²⁾.

Les points remarquables des courbes d'absorption d'irones et d'ionones³⁾ sont les suivants:

Tableau 1.

	Minimum précédant la bande K		Bande K		Bande R (approximativement)	
	alcool	iso-octane	alcool	iso-octane	alcool	iso-octane
Trans- α -irone	—	—	229 (4,19)	223 (4,173)	310 (2,35)	338 (1,69)
Cis- α -irone .	—	—	229 (4,19)	221,5 (4,173)	310 (2,06)	338 (1,65)
Néo- α -irone .	—	—	227 (4,187)	220 (4,19)	307 (2,01)	338 (1,615)
Cis- γ -irone .	—	—	226,5 (4,163)	220 (4,16)	310 (2,02)	338 (1,60)
β -irone . . .	251 (3,29)	244 (3,36)	294,5 (4,06)	282 (4,035)	?	340 (2,19)
α -Ionone . .	—	—	227,5 (4,153)	221 (4,17)	310 (2,13)	338 (1,66)
β -Ionone . .	251 (3,285)	244 (3,39)	294,5 (4,03)	282 (4,01)	?	340 (2,29)

Le déplacement de la bande K est donc de $-6,5$ à $-7,5$ $m\mu$ pour les α - et γ -cétones et de $-12,5$ $m\mu$ pour les β -cétones; celui de la bande R est approximativement de $+30$ $m\mu$, ce qui est de l'ordre de grandeur des observations relatives à d'autres cétones α -éthéniques.

L'absorption R des α - et γ -cétones en solutions dans l'iso-octane présente une allure «en escalier» équivalant à des structures de bandes fines⁴⁾. Il est assez difficile d'en donner les repères numériques précis, car les bords sont marqués de manière peu accusée. Voir tableau 2 des valeurs approximatives, p. 2060.

Dans plusieurs des spectres, des maxima des bandes fines apparaissent nettement, par exemple γ -irone et cis- α -irone à 324 $m\mu$; néo- α -irone à 336 $m\mu$; cis- α -irone à 350 $m\mu$. Le point d'inflexion suivant est situé en moyenne à 372 $m\mu$.

L'imprécision relative de ces déterminations ne permet pas de tirer d'elles des notations pouvant être reliées sûrement aux effets Raman ou aux particularités de l'absorption dans l'infra-rouge⁵⁾.

¹⁾ Am. Soc. **63**, 1123 (1941).

²⁾ Helv. **25**, 1027 (1942).

³⁾ Les déterminations relatives aux ionones (Helv. **27**, 98 (1944)) ont été répétées dans les conditions expérimentales utilisées pour les irones, afin d'être comparées plus efficacement avec les observations concernant ces dernières.

⁴⁾ Cf. Naves et Bachmann, Helv. **27**, 98 (1944); **30**, 2234 (1947).

⁵⁾ Cf. Helv. **27**, 100, note 6 (1944).

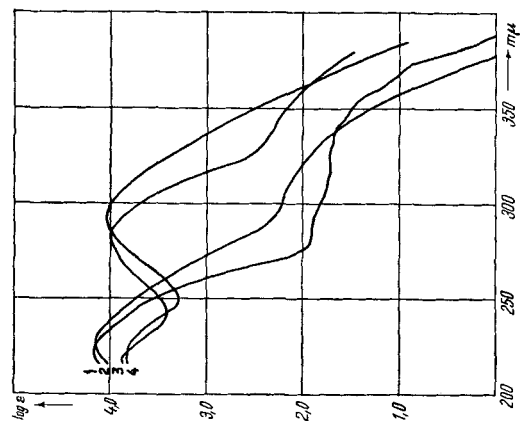


Fig. C.

- 1 = α -ionone dans l'iso-octane
- 2 = α -ionone dans l'alcool
- 3 = β -ionone dans l'iso-octane
- 4 = β -ionone dans l'alcool

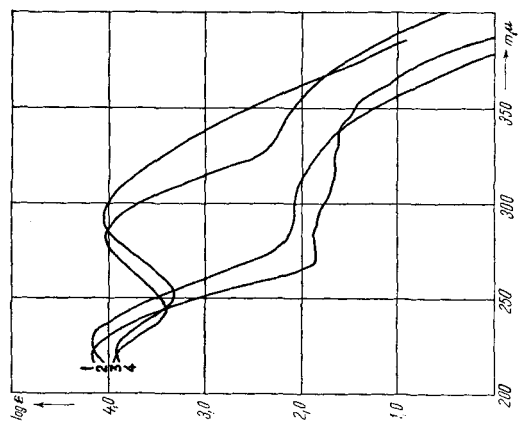


Fig. B.

- 1 = néo- α -irone dans l'iso-octane
- 2 = néo- α -irone dans l'alcool
- 3 = β -irone dans l'iso-octane
- 4 = β -irone dans l'alcool

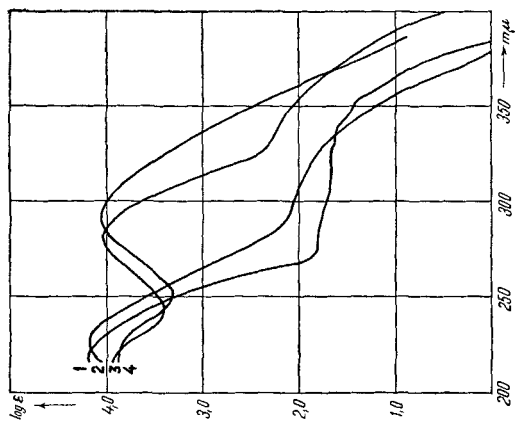


Fig. A.

- 1 = cis- γ -irone dans l'iso-octane
- 2 = cis- γ -irone dans l'alcool
- 3 = β -irone dans l'iso-octane
- 4 = β -irone dans l'alcool

Tableau 2.
Bandes fines correspondant à l'absorption R.

Trans- α -irone . .	278—286 (2,325—2,295)	320—326 (1,76—1,735)	
Cis- α -irone . . .	280—288 (2,055—2,01)	318—326 (1,70—1,70)	
Néo- α -irone . . .	278—286 (1,79 —1,79)	310—326 (1,66—1,66)	
Cis- γ -irone . . .	280—286 (1,86 —1,86)	316—326 (1,65—1,65)	
α -Ionone	282—288 (1,91 —1,90)	318—328 (1,71—1,70)	
Trans- α -irone . .	330—338 (1,70 —1,67)	350—352 (1,50 —1,48)	373 (0,92)
Cis- α -irone . . .	332—338 (1,66 —1,65)	348—352 (1,495—1,45)	372 (0,88)
Néo- α -irone . . .	332—336 (1,63 —1,625)	348—352 (1,46 —1,42)	370 (0,90)
Cis- γ -irone . . .	330—338 (1,625—1,60)	348—350 (1,455—1,43)	372 (0,83)
α -Ionone	332—338 (1,67 —1,66)	348—350 (1,50 —1,485)	373 (0,84)

Le régime de bandes est nettement séparé de l'absorption K chez la γ -irone (min. à 273 $m\mu$; log. $\varepsilon = 1,838$). La bande voisine peut résulter de la présence de β -irone (resp. de β -ionone) dans les divers spectres iso-octaniques, mais jusqu'à nouvel ordre, il ne convient pas d'exclure l'influence de particularités structurales propres à chacune des cétones étudiées.

Partie expérimentale.

Les cétones étudiées provenaient de l'hydrolyse des phényl-4-semicarbazones (α et γ -irones) ou des semicarbazones (β -irone; α - et β -ionones). Elles furent manipulées en atmosphère d'azote.

L'iso-octane utilisé est le produit dit «spectrograde» de la *Phillips Petroleum Cy.*, Bartlesville, Okla. (U.S.A.).

Il a été fait usage d'un spectrophotomètre de *Beckman*, modèle DU.

RÉSUMÉ.

Les spectres des trans- et cis- α -irones, de la néo- α -irone, de la cis- γ -irone (de phényl-4-semicarbazone F. 178—179°), de la β -irone et ceux des α - et β -ionones ont été déterminés sur des solutions dans l'alcool et dans l'iso-octane (triméthyl-2,2,4-pentane) et comparés.

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