

et longtemps acceptée comme vraie par les chimistes. Après avoir reconnu la formule exacte des irones, confirmée par la synthèse de plusieurs d'entre elles, on pouvait espérer réaliser, à défaut d'irones et en recourant aux types de réactions mises en œuvre par *Diels* et *Alder*, des isomères de ces cétones.

Le triméthyl-1,1,2-butadiène a été synthétisé, puis condensé avec l'aldéhyde crotonique. Il en est résulté un mélange d'aldéhydes isomères des méthyl-cyclocitrals dont la condensation avec l'acétone et ses produits font l'objet de la communication suivante.

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

### 300. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXVI<sup>1)</sup>.

#### Synthèse d'isomères des irones

par Yves-René Naves et Pierre Ardizlo.

(30 X 48)

Nous avons décrit, dans la précédente communication, la synthèse, par la condensation de l'aldéhyde crotonique avec les produits de la déshydratation du méthyl-isopropyl-vinyl-carbinol, d'un mélange d'aldéhydes isomères des méthyl-6-cyclocitrals. L'examen du mélange d'hydrocarbures mis en œuvre excluant la présence de proportions notables d'isopropyl-butadiène et de triméthyl-1,2,3-butadiène, il convient d'admettre que, sauf isomérisation au cours de la condensation diénique<sup>2)</sup>, le mélange des aldéhydes était constitué principalement par des aldéhydes (tétraméthyl-cyclohexène)-yl-formiques dérivant du triméthyl-1,1,2-butadiène.

Ce mélange d'aldéhydes a été condensé avec l'acétone, et les produits résultants ont été convertis en phényl-4-semicarbazones qui ont été séparées par cristallisations. Nous en avons obtenu 70% de produit F. 171—172° et 12% de produit F. 148—149°. Les iso-irones régénérées de ces dérivés ont été transformées en cétones saturées.

Seule l'iso-irone dont la phényl-4-semicarbazone F. 171—172° possède l'odeur de violette. Toutefois les caractères ( $d$ ;  $n_D$ ) de cette cétone, des alcools saturés et du mélange des cétones saturées lui

<sup>1)</sup> LXXVème communication: Helv. **31**, 2252 (1948).

<sup>2)</sup> Il en résulterait, entre autres, des aldéhydes (méthyl-isopropyl-cyclohexène)-yl-formiques.

correspondant sont très distincts des caractères des irones et de leurs dérivés de même nature.

|   | $d_4^{20\ 1)}$ | $n_D^{20}$  | $[R]_D$     |
|---|----------------|-------------|-------------|
| „Iso-irone“ . . . . .                       | 0,9180         | 1,4933      | 65,31       |
| $\alpha$ - et $\gamma$ -Irones env. . . . . | 0,934—0,936    | 1,510—1,520 | 64,96—65,03 |
| „Tétrahydro-iso-irones“ . . .               | 0,8995         | 1,4648      | 64,59       |
| Cis-(2,6)-tétrahydro-irone . . .            | 0,9223         | 1,4742      | 64,05       |
| Trans(2,6)-tétrahydro-irone . .             | 0,9143         | 1,4715      | 64,32       |

Aucune des semicarbazones distinctes, obtenues à partir des tétrahydro-iso-irones correspondant aux cétones dont les phényl-semicarbazones F. 171—172° et 148—149°, n'est identifiable à l'une des semicarbazones de tétrahydro-irones connues.

Les fractions indistinctes de phényl-semicarbazones d'iso-irones, dont la résolution a été abandonnée, ont été hydrolysées, et le mélange des cétones a été converti en cétones saturées. A partir de celles-ci, nous avons préparé, et isolé en raison de sa faible solubilité dans l'alcool et ceci en petite proportion, la semicarbazone F. 199—200° de la cis (2,6)-tétrahydro-irone dont la synthèse a été précédemment réalisée par d'autres voies<sup>1)</sup>. Ainsi donc, le mélange des aldéhydes décrit dans la communication précédente renfermerait en petite proportion un ou les aldéhydes [tétraméthyl-2,2,3,6-cyclohexène-3-yl-formiques.

Cette hypothèse est appuyée par une autre constatation. Le mélange des aldéhydes a été oxydé en acides et les sels d'argent des acides hydrogénés correspondants ont été convertis en esters méthyliques. Les caractères du mélange des acides saturés et du mélange de leurs esters méthyliques sont distincts des caractères des acides et des esters méthyl-6-dihydro-cyclo-géraniques connus:

|  | $d_4^{20\ 2)}$ | $n_D^{20\ 2)}$ | $[R]_D$     |
|--|----------------|----------------|-------------|
| Acides méthyl-6-dihydro-cyclo-géraniques <sup>3)</sup> . . . . . | 0,9876         | 1,4705         | 52,05       |
| Acides, ce travail . . . . .                                     | 0,9786         | 1,4654         | 52,07       |
| Esters méthyliques <sup>4)</sup> . . . . .                       | 0,9564—0,9569  | 1,4598—1,4609  | 56,72—56,80 |
| Esters, ce travail . . . . .                                     | 0,9394         | 1,4522         | 56,93       |

<sup>1)</sup> Helv. 31, 1874 (1948).

<sup>2)</sup> Eventuellement ramenés à 20° par le calcul.

<sup>3)</sup> Schäppi et Seidel, Helv. 30, 2201; 2209 (1947).

<sup>4)</sup> Ruzicka, Seidel et Brügger, Helv. 30, 2180; 2181; 2185 (1947).

Tandis que les esters des acides méthyl-6-dihydro-cyclogéraniques sont très difficilement saponifiables, on réalise la saponification aisée d'environ 93 % des esters méthyliques étudiés ici. Ainsi donc il n'existerait dans le mélange des aldéhydes que 7 % au plus de produits isomères des méthyl-6-cyclocitrals par l'emplacemement de la liaison éthénique.

Quoique nos travaux n'aient eu pour objectif que la préparation de tétraméthyl-1,1,3,6-(butène-2<sup>1</sup>-one-2<sup>3</sup>-)yl-cyclohexène-5, résultat atteint au prix de médiocres rendements, nous avons poursuivi l'étude des cétones réalisées corollairement, en utilisant les produits qui demeureraient à notre disposition.

La déshydrogénation par le sélénium du mélange des acides résultant de l'oxydation des aldéhydes a été accompagnée de leur décarboxylation et de la formation, avec de médiocres rendements, de m-xylène et de p-xylène (ou de l'un des cymènes m- ou p-), et d'hémimellitène, mélange caractérisé par l'oxydation en acides isophthalique, téréphtalique, hémimellitique. L'acide hémimellitique résulterait de la dégradation d'acides tétraméthyl-2,3,3,4-cyclohexène-4-carboxyliques, l'acide téréphtalique de celle d'acides tétrahydro-p-cymène-carboxyliques.

L'odeur de violette du constituant principal du mélange des iso-irones n'est pas due à l'existence de groupes méthyles fixés en ortho, de part et d'autre de l'atome de carbone porteur du chaînon buténonique, puisque la saponification aisée de la majeure fraction des esters méthyliques des acides  $C_{11}H_{20}O_2$  exclut cette structure. On a précédemment mentionné divers cas de même nature<sup>1</sup>).

### Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle D. Hohl et la plupart des autres déterminations analytiques par M. G. Reymond. Les F. sont corrigés.  $\Delta n$  représente  $(n_F - n_C) \times 10^4$ .

*Iso-irones.* 20 gr. du mélange des aldéhydes ont été condensés avec l'acétone de la manière usuelle pour la préparation des pseudo-ionones. Il a été obtenu 18,4 gr. de fractions d'iso-irones:

$$E_{2,2} = 110-112^\circ; d_4^{20} = 0,921-0,922; n_D^{20} = 1,4925-1,4946;$$

dont le mélange a été analysé:

$$C_{14}H_{22}O \quad (206,316) \quad \text{Calculé C 81,49 H 10,76\%} \quad \text{Trouvé C 81,58 H 11,05\%}$$

*Phényl-4-semicarbazones.* 18 gr. ont été convertis en phényl-semicarbazones qui ont été classées par des cristallisations dans l'alcool. Il a été obtenu 22,2 gr. de phényl-semicarbazone F. 171—172° (I); 3,5 gr. F. 148—149° (II) et 4 gr. de fractions résiduelles F. 118—127° (III).

$$C_{21}H_{29}ON_3 \quad (339,466)$$

|                     |                   |                |                    |
|---------------------|-------------------|----------------|--------------------|
| Calculé             | C 74,28           | H 8,62         | N 12,36%           |
| Trouvé (I, II, III) | 74,21—74,42—74,40 | 8,73—8,86—8,79 | 12,45—12,17—12,29% |

<sup>1</sup>) Voyez à ce sujet Merling et Welde, A. 366, 123 (1909); Diels et Alder, I. G. Farbenindustrie, brevet allemand 545 398 (1929); Frdl. 17, 582 (1932); brevets suisses 147 155 et 150 165 (1930); Arbusow, B. 68, 1435 (1935); Jitkow et Bogert, Am. Soc. 63, 1979 (1941).

Les absorptions spectrales des phényl-semicarbazones mesurées sur les solutions alcooliques, sont sensiblement identiques entre 216 et 320 m $\mu$ ; elles coïncident presque exactement avec celles des phényl-semicarbazones des  $\alpha$ - et  $\gamma$ -irones<sup>1)</sup>.

Les deux phényl-semicarbazones définies ont été converties en dinitro-2,4-phénylhydrazones par leur hydrolyse en présence de dinitro-phénylhydrazine. La première, recristallisée dans le méthanol, se présente sous la forme d'aiguilles rouge-rubis F. 150—151°; la seconde, recristallisée dans un mélange de méthanol et d'acétate d'éthyle, est jaune-orangé et F. 141—142°.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$  (386,440) Calculé C 62,14 H 6,785 N 14,51%  
Trouvé (I, II) „ 61,95—62,10 „ 7,14—6,68 „ 14,25—14,33%

Le mélange du produit F. 150—151° avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la cis (2,6), *d,l*- $\alpha$ -irone F. 126—129°.

*Iso-irone régénérée de la phényl-semicarbazone F. 171—172°*. 15 gr. du dérivé, hydrolysés en présence de la solution bouillante de 30 gr. d'acide phtalique dans 300 cm<sup>3</sup> d'un mélange à parties égales d'eau et de propylèneglycol, ont donné 8,9 gr. de cétone rectifiée par distillation, liquide incolore à odeur puissante et tenace, mais un peu dure, de violette et de réséda:

$E_{2,6} = 110—111^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,9180$ ;  $n_C^{20} = 1,48941$ ;  $n_D^{20} = 1,49328$ ;  $n_F^{20} = 1,50266$ ;  
 $\Delta n = 132,5$ ;  $\Delta n/d = 144,3$ ;  $[R]_D = 65,31$  (calculée = 63,73).

$C_{14}H_{22}O$  (206,316) Calculé C 81,49 H 10,76% Trouvé C 81,52 H 10,92%

*Dihydro-iso-irone*. 0,5 gr. ont été hydrogénés à 20° et à la pression atmosphérique, en présence de 0,2 gr. de nickel *Raney* et de 10 cm<sup>3</sup> d'alcool. Le produit a été transformé en semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, se présente sous la forme de feuillets nacrés F. 138—139°.

$C_{15}H_{27}ON_3$  (265,390) Calculé C 67,86 H 10,26 N 15,86%  
Trouvé „ 67,98 „ 10,42 „ 15,65%

La dinitro-2,4-phényl-hydrazone, recristallisée dans le méthanol, est jaune-orangé et F. 89—90°.

$C_{20}H_{27}O_4N_4$  (388,456) Calculé C 61,81 H 7,24 N 14,43%  
Trouvé „ 61,76 „ 7,37 „ 14,49%

*Tétrahydro-iso-irones*. 12 gr. d'iso-irone, 2 gr. de nickel *Raney* et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool ont été secoués durant 1 heure dans une gaine de pyrex, à 120—130°, sous 100 kg./cm<sup>2</sup> H<sub>2</sub>. Le produit a été rectifié par distillation:

$E_{1,8} = 115—116^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8995$ ;  $n_C^{20} = 1,46839$ ;  $n_D^{20} = 1,47088$ ;  $n_F^{20} = 1,47691$ ;  
 $\Delta n = 85,2$ ;  $\Delta n/d = 94,7$ ;  $[R]_D = 65,93$  (calculée = 66,17).

$C_{14}H_{28}O$  (212,364) Calculé C 79,16 H 13,30% Trouvé C 79,25 H 13,49%

10 gr. ont été oxydés à 50—55° par la solution de 4,5 gr. de trioxyde de chrome, 6,7 gr. d'acide sulfurique et 30 cm<sup>3</sup> d'eau. La fraction neutre résultant de l'oxydation a été rectifiée:

$E_{2,0} = 109—110^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8995$ ;  $n_C^{20} = 1,46242$ ;  $n_D^{20} = 1,46482$ ;  $n_F^{20} = 1,47064$ ;  
 $\Delta n = 82,2$ ;  $\Delta n/d = 91,4$ ;  $[R]_D = 64,59$  (calculée = 64,66).

$C_{14}H_{26}O$  (210,348) Calculé C 79,93 H 12,46%  
Trouvé „ 79,85 „ 12,56%

Le produit a donné deux semicarbazones, l'une (I) F. 149—150°, en faible proportion, l'autre (II), plus soluble dans le cyclohexane, F. 137—138°. Le mélange de I et de la semicarbazone de tétrahydro-irone F. 161—162°, fond à 127—133°.

$C_{15}H_{29}ON_3$  (267,406) Calculé C 67,35 H 10,94 N 15,72%  
Trouvé (I, II) „ 67,33—67,39 „ 10,79—10,96 „ 15,74—15,83%

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

Les dinitro-2,4-phénylhydrazones correspondantes, recristallisées dans le méthanol, fondent respectivement à 113—115° (produit vraisemblablement encore impur) (I) et à 83—84° (II).

|                                |                |               |             |                |
|--------------------------------|----------------|---------------|-------------|----------------|
| $C_{20}H_{30}O_4N_4$ (390,472) | Calculé        | C 61,49       | H 7,75      | N 14,36%       |
|                                | Trouvé (I, II) | „ 61,54—61,36 | „ 7,88—7,96 | „ 14,54—14,42% |

*Iso-irone régénérée de la phényl-semicarbazone F. 148—149°*. 1,8 gr. de phényl-semicarbazone ont été hydrolysés en présence de la solution bouillante de 3,5 gr. d'acide phtalique dans 40 cm<sup>3</sup> d'un mélange à parties égales d'eau et de propylène-glycol. Il a été obtenu 0,85 gr. de cétone rectifiée par distillation, liquide incolore à odeur faible balsamique,  $E_{2,4} = 108—109°$ ;  $n_D^{20} = 1,4978$ .

|                           |         |         |          |
|---------------------------|---------|---------|----------|
| $C_{14}H_{22}O$ (206,316) | Calculé | C 81,49 | H 10,76% |
|                           | Trouvé  | „ 81,42 | „ 10,84% |

*Tétrahydro-iso-irones*. 0,75 gr.; 0,5 gr. de nickel Raney et 30 cm<sup>3</sup> d'alcool ont été secoués 1 heure à 120—130° sous 100 kg./cm<sup>2</sup> H<sub>2</sub>. Le produit hydrogéné a été traité à 50—55° par 0,30 gr. de trioxyde de chrome dans 15 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 50%. Le produit neutre résultant de l'oxydation a été converti en semicarbazone. Il a été obtenu 0,65 gr. de semicarbazone F. 123—124° après cristallisations dans le cyclohexane:

|                              |         |         |         |          |
|------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| $C_{15}H_{29}ON_3$ (267,406) | Calculé | C 67,35 | H 10,94 | N 15,72% |
|                              | Trouvé  | „ 67,45 | „ 11,07 | „ 15,90% |

La dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondante, recristallisée dans le méthanol F. 73—74°.

|                                |         |         |        |          |
|--------------------------------|---------|---------|--------|----------|
| $C_{20}H_{30}O_4N_4$ (390,472) | Calculé | C 61,49 | H 7,75 | N 14,36% |
|                                | Trouvé  | „ 61,44 | „ 7,86 | „ 14,28% |

*Cétones régénérées des mélanges de phényl-semicarbazones F. 118—127°*. 2,2 gr. de phényl-semicarbazones ont été hydrolysés en présence de la solution bouillante de 4,5 gr. d'acide phtalique dans 50 cm<sup>3</sup> du mélange à parties égales d'eau et de propylène-glycol. Il a été obtenu 1,25 gr. de cétones à odeur de violette et d'iris, qui ont été hydrogénés comme ci-dessus. Les produits neutres résultant de l'oxydation chromique du produit de l'hydrogénation ont été convertis en semicarbazones qui ont été recristallisées dans l'alcool. Il a été obtenu 0,42 gr. de semicarbazone de tétrahydro-irone F. 199—200°, identifiée par l'analyse, par la conversion de 0,2 gr. en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 129—130° et par les essais de mélange de ces produits avec des préparations de référence<sup>1)</sup>.

|                              |         |         |         |          |
|------------------------------|---------|---------|---------|----------|
| $C_{15}H_{29}ON_3$ (267,406) | Calculé | C 67,35 | H 10,94 | N 15,72% |
|                              | Trouvé  | „ 67,46 | „ 10,65 | „ 15,86% |

*Acides par oxydation du mélange des aldéhydes*. 15 gr. d'aldéhydes ont été émulsionnés dans la solution de 22,5 gr. de nitrate d'argent dans 350 cm<sup>3</sup> d'alcool aqueux à 50% et additionnés de 100 cm<sup>3</sup> de solution HOK 0,5-n. Il a été obtenu 16 gr. d'acides qui ont été rectifiés par distillation:

$$E_2 = 125—126°; d_4^{20} = 0,9946; n_C^{20} = 1,47336; n_D^{20} = 1,47780; n_F^{20} = 1,48858;$$

$$\Delta n = 152,2; \Delta n/d = 153,0; [R]_D = 51,82 \text{ (calculée} = 51,865).$$

|                             |         |         |          |
|-----------------------------|---------|---------|----------|
| $C_{11}H_{18}O_2$ (182,254) | Calculé | C 72,48 | H 9,955% |
|                             | Trouvé  | „ 72,42 | „ 10,02% |

Indices d'acides: calculé 308,0; trouvé 306,0.

*Acides saturés et leurs esters méthyliques*. 5,0 gr. d'acides dans 60 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 90% et 2,0 gr. Pt(O<sub>2</sub>) Adams ont absorbé à 60°, en 85 minutes, 730 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (21°; 732 mm.)

<sup>1)</sup> Helv. 31, 1874 (1948).

(théorie: 740 cm<sup>3</sup>), dont 50% en 11 min.; 75% en 20 min. et 90% en 40 min. Le produit a été rectifié par distillation:

$$E_{2,0} = 120-122^{\circ}; d_4^{20} = 0,9786; n_D^{20} = 1,46292; n_D^{20} = 1,46536; n_F^{20} = 1,47126;$$

$$\Delta n = 83,4; \Delta n/d = 85,2; [R]_D = 52,07 \text{ (calculée} = 52,33).$$

$$C_{11}H_{20}O_2 \text{ (184,270) Calculé C 71,69 H 10,94\%}$$

$$\text{Trouvé „ 71,54 „ 11,14\%}$$

$$\text{Indice d'acides: calculé 304,6; trouvé 303,0}$$

3,1 gr. d'acides ont été transformés en sels d'argent, 4,7 gr. de sels et 10 gr. d'iodure de méthyle ont été portés 3 heures au reflux. Les esters méthyliques (3,2 gr.) ont été rectifiés par distillation:

$$E_{2,6} = 81-82^{\circ}; d_4^{20} = 0,9394; n_C^{20} = 1,44988; n_D^{20} = 1,45215; n_F^{20} = 1,45765;$$

$$\Delta n = 77,7; \Delta n/d = 82,7; [R]_D = 56,93 \text{ (calculée} = 57,07).$$

$$C_{12}H_{22}O_2 \text{ (198,296) Calculé C 72,68 H 11,18 OCH}_3 \text{ 15,69\%}$$

$$\text{Trouvé „ 72,85 „ 11,06 „ 15,77\%}$$

Les essais de saponification suivants ont été effectués, les nombres entre parenthèses indiquent les pourcentages d'esters saponifiés au terme de x heures par la lessive alcoolique de HOK (cm<sup>3</sup> par 0,1 gr. d'esters: 12,5 cm<sup>3</sup> 0,1-n.; 5 heures (56,4)-2 cm<sup>3</sup> n./4; ½ h. (43,4)-2 cm<sup>3</sup> n./4; 1, ½ h. (57,8)-1,5 cm<sup>3</sup> 0,5-n.; ½ h. (54,2)-2,5 cm<sup>3</sup> 0,5-n.; 4 h. (93,4)-2,5 cm<sup>3</sup> 0,5-n.; 8 h. (93,7).

*Déshydrogénation des acides* C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub><sup>1)</sup>. 6,5 gr. du mélange d'acides et 8 gr. de sélénium ont été chauffés à 400—420° durant 24 heures. Le produit a été repris par le pentane, séparé du sélénium en excès et classé par un traitement par la lessive de HONa en acides (1,3 gr.; E<sub>2,6</sub> = 122—124°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,9975; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4800) et en produits neutres (3,9 gr.). Ces derniers ont été distillés sur sodium et rectifiés à nouveau. Il a été obtenu 2,7 gr. de fractions E<sub>7,32</sub> = 136—172°; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5084; Δn = 167.

1,5 gr.; 12,5 gr. de permanganate de potassium; 1,5 gr. de HONa et 125 cm<sup>3</sup> d'eau ont été portés au reflux pendant 8 heures. L'excès de réactif et les oxydes de manganèse ont été éliminés par l'hydrogénosulfite; les produits volatils ont été chassés par la vapeur d'eau; la solution aqueuse a été concentrée au tiers par évaporation; les acides ont été libérés par l'addition d'acide sulfurique et la solution a été saturée de sulfate d'ammonium. Il a été essoré 0,16 gr. d'acides cristallins. Par extraction au percolateur par l'éther, il a été obtenu 0,63 gr. d'acides à consistance de miel parsemé de cristaux fondant à 190—194° après perte d'eau; il paraissait possible qu'il s'agisse d'acide hémimellitique.

0,52 gr. du produit extrait ont été dissous dans 8 cm<sup>3</sup> d'eau chaude et additionnés de 8 cm<sup>3</sup> de solution de chlorure de potassium à 15%<sup>2)</sup>. 0,28 gr. de cristaux ont été recueillis après refroidissement. L'acide libéré de son sel monopotassique par l'acide chlorhydrique concentré F. 196° avec perte d'eau. C'est le F. de l'anhydride hémimellitique, 0,12 gr. d'anhydride ont été chauffés à 220° sous pression d'ammoniac. L'anhydro-imine acide a été recristallisée dans l'eau, F. 251—252°.

$$C_9H_5O_4N \text{ (191,138) Calculé C 56,56 H 2,64 N 7,33\%}$$

$$\text{Trouvé „ 56,84 „ 3,00 „ 7,28\%}$$

Les acides essorés avant l'extraction au percolateur et ceux qui ont été régénérés de la solution mère d'hémimellitate de potassium ont été réunis et estérifiés au reflux par une solution méthanolique d'acide chlorhydrique. Les esters méthyliques neutres,

<sup>1)</sup> Un premier essai de déshydrogénation à 270—290° a donné lieu à la formation d'eau (et d'anhydride?) et de fractions C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>; E<sub>7,28</sub> = 168—176°; d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 0,8420; n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4750; [R]<sub>D</sub> = 45,52 (calculée avec  $\sqrt{2}$  = 45,24).

<sup>2)</sup> Cf. Graebe et Leonhard, A. 290, 221 (1895).

isolés après lavages des esters bruts par la lessive de HONa 10%, ont été recristallisés dans le méthanol. Il a été obtenu 0,10 gr. de téréphtalate de méthyle F. 141—142° fort peu soluble et 0,18 gr. d'isophtalate de méthyle F. 66—67°; les identifications ont été confirmées par les essais de mélange.

#### RÉSUMÉ.

Le mélange des aldéhydes résultant de la condensation de l'aldéhyde crotonique avec les produits diéniques 1,3 provenant de la déshydratation du méthyl-isopropyl-vinyl-carbinol, a été condensé avec l'acétone. Les iso-irones ont été distinguées par l'intermédiaire de leurs phényl-4-semicarbazones et définies en outre par les caractères des semicarbazones des tétrahydro-cétones correspondantes. Leur mélange renferme une petite proportion de tétraméthyl-1,1,3,6-(butène-2<sup>1</sup>-one-2<sup>3</sup>)-yl-cyclohexène-5 et, en proportion majeure, une iso-irone odorante dont une étude sommaire montre qu'un seul des atomes de carbone cycliques situés en ortho de celui lié au chaînon porte un groupe méthyle.

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

---