

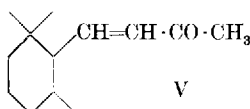
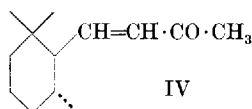
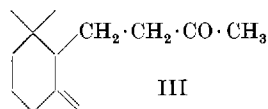
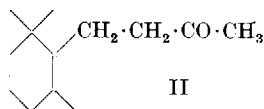
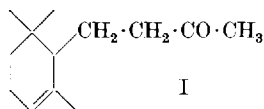
29. Etudes sur les matières végétales volatiles. LXXVII¹⁾.

Sur les dihydro-ionones

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio.

(18 XII 48)

On aurait décrit jusqu'à présent quatre dihydro-ionones racémiques, à savoir: la dihydro- α -ionone (I), la dihydro- β -ionone (II), la dihydro- γ -ionone (III), cétones à chaînon butanonique, et la trans-dihydro-ionone (IV), cétone à cycle saturé, récemment réalisée par *Prelog* et *Frick*²⁾ par la condensation du trans-dihydro-cyclo-citral et de l'acétone. Un isomère demeurerait inédit: c'est la cis-dihydro-ionone (V), à laquelle correspond la cis-tétrahydro-ionone dont la semicarbazone F. 183,5—184⁰.



On obtient aisément la dihydro- α -ionone et la dihydro- β -ionone par l'hydrogénation des ionones correspondantes, au contact du nickel de *Raney*, à la température du laboratoire et à la pression atmosphérique³⁾. Toutefois, nous avons remarqué que, tandis que le rendement en dihydro- α -ionone est presque théorique, celui en dihydro- β -ionone ne dépasse guère 60%. On isole du produit brut, par l'intermédiaire de sa semicarbazone, une cétone isomère de la dihydro- β -ionone, qui est précisément la cis-dihydro-ionone.

La liaison éthénique de la cis-dihydro-ionone est aisément hydrogénée au contact du nickel de *Raney*, dans les conditions de l'hydrogénation de la β -ionone; il se fait la cis-tétrahydro-ionone. Lorsqu'on poursuit l'hydrogénation de la β -ionone au delà de la fixation d'un équivalent moléculaire d'hydrogène, on n'observe de décroissance nette de la réaction qu'après l'utilisation d'environ 1,5 équivalents H_2 . On trouve, parmi les produits de la réaction, à côté d'une proportion faible de β -ionone inaltérée, de la dihydro- β -ionone, un peu de cis-

¹⁾ LXXVIe communication: Helv. **31**, 2256 (1948).

²⁾ Helv. **31**, 418 (1948).

³⁾ V. par exemple *Naves* et *Bachmann*, Helv. **26**, 2154, 2163 (1943).

dihydro-ionone, de la cis-tétrahydro-ionone et de petites proportions d'alcools.

Il y a environ dix ans, *Kandel* a rapporté¹⁾ qu'en hydrogénant de la β -ionone au contact de nickel de *Raney*, à 65° et sous 150 kg/cm² d'hydrogène, il aurait obtenu 65,5% du rendement théorique en dihydro- β -ionone isolée sous la forme de semicarbazone. Outre le fait qu'un tel rendement est inattendu parce que cet auteur a mis en œuvre un mélange commercial d'ionones ($n_D^{20} = 1,5116$) qui n'aurait guère renfermé que 60% de β -ionone, nous n'avons pu, en opérant dans ces conditions, et quoique nous eussions utilisé de la β -ionone pure ($n_D^{20} = 1,5202$), obtenir un résultat aussi favorable. Tandis que *Kandel* aurait pu considérer que la réaction d'hydrogénation, traduite par l'allure de la courbe de la variation de la pression dans l'autoclave, était terminée avec l'absorption d'un équivalent moléculaire d'hydrogène, le même critère, considéré par nous, traduisait l'absorption de 1,8 équivalents. Alors que le produit brut isolé par *Kandel* titrait par oximation 97% en cétones, celui que nous avons obtenu ne titrait que 57% et sa fraction cétonique était constituée par un quart environ de tétrahydro-ionone.

Selon *Palfray* et selon *Kandel*, et sous 150 kg/cm² H₂, on hydrogénerait à 65° la liaison éthénique extra-nucléaire, à 90° le carbonyle et à 240° seulement la liaison éthénique intra-nucléaire. Pour *Kandel*²⁾ cette netteté ne laisse, dans le cas de la β -ionone, rien à désirer, tandis que son maître souligne³⁾ que l'on doit «faire abstraction d'un certain chevauchement des étapes successives».

Nos propres essais montrent que l'hydrogénation de la β -ionone est une opération plus complexe que ne l'ont cru ces auteurs. L'hydrogénation met en œuvre les deux liaisons éthéniques, et, loin d'exiger 150 kg/cm² H₂ et 240°, la saturation apparente de la liaison éthénique intra-nucléaire d'une fraction de la β -ionone s'effectue à la température du laboratoire et à la pression atmosphérique; elle paraît concurrencer celle de la liaison éthénique extra-nucléaire et précède l'hydrogénation du carbonyle.

L'on sait qu'en général les liaisons éthéniques portées par deux atomes de carbone tertiaires sont plus malaisément hydrogénables que les liaisons portées par des atomes l'un secondaire et l'autre tertiaire (cas de l' α -ionone par exemple)⁴⁾. Le comportement singulier de la β -ionone pourrait résulter de la fixation d'hydrogène en 1,4 du système diénique, suivie de l'isomérisation de la cétone engendrée, possédant une liaison éthénique semi-cyclique, en cis-dihydro-ionone⁵⁾.

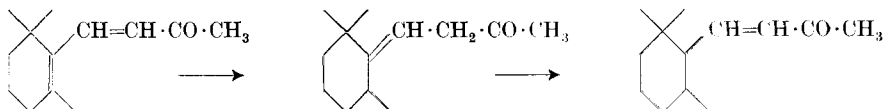
¹⁾ C. r. **205**, 994 (1937); Ann. chim. [11] **11**, 87 (1939); voyez aussi *Palfray*, Bl. [5] **7**, 419 (1940).

²⁾ Ann. chim. [11] **11**, 88 (1939).

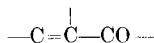
³⁾ Bl. [5] **7**, 419 (1940).

⁴⁾ *Dupont*, *Desreux* et *Picou*, Bl. [5] **5**, 322 (1938); voyez aussi *Paul*, Bl. [5] **7**, 311 (1940).

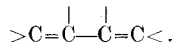
⁵⁾ Un mécanisme analogue expliquerait la formation du β -cyclo-citral par l'hydrogénation du safranal sur Pt(O₂) (*Kuhn* et *Winterstein*, B. **67**, 354 (1934)), de la β -dihydro-eucarvoxime (correspondant à la β -dihydro-eucarvone oxydable en acide β , β -diméthyl-adipique) par l'hydrogénation de l'eucarvoxime au contact du palladium (*Wallach* et *Klein*, A. **403**, 87 (1914); *Gillam* et *West*, Soc. **1942**, 485) quoique l'on ait noté l'activité différente des catalyseurs au nickel par rapport à celle des catalyseurs aux métaux nobles à l'égard des systèmes conjugués. On connaît maints exemples de migrations de liaisons éthéniques au contact de catalyseurs d'hydrogénation.



Il convient de rappeler que l'hydrogénation de la β -ionone par le sodium et l'alcool ne donne pas de tétrahydro-ionol, qui serait le terme de la réduction de la *cis*-dihydro-ionone¹⁾. L'activité du système



est donc plus grande dans ce dernier cas, que celle du système



On ne peut citer que quelques exemples d'hydrogénation sur nickel de *Raney* de systèmes diéniques conjugués au carbonyle ou au carboxyle. L'un des mieux étudiés est celui de l'acide sorbique²⁾ dont l'hydrogénation donne 83% d' α -hexénoïque, 0,4% de γ -hexénoïque, 3% d'hexanoïque, à côté d'une proportion indéterminée de β -hexénoïque et de 4% d'acide sorbique inaltéré. Ainsi, dans ce cas, les réactions qui engendrent un produit du type *cis*-dihydro-ionone deviennent prédominantes et le produit du type dihydro- β -ionone (le γ -hexénoïque) n'est présent qu'en proportion infime. Le cas de l'acide muconique³⁾, quoique plus fortement dépendant de considérations stéréochimiques, est particulièrement intéressant en raison de la formation de 15% d'acide $\text{HO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$, qui est le pendant de la dihydro-ionone hypothétique à liaison éthénique semi-nucléaire mentionnée plus haut.

*Ruzicka et Fischer*⁴⁾ ont décrit la semicarbazone de la dihydro- β -ionone comme fondant à 152—153° tandis que *Kandel*⁵⁾ a mentionné 169,5° (corr.). Nos préparations F. 161—162° sont caractérisées par la dinitro-2,4-phénylhydrazone correspondante F. 126,5—127°. La cétone que nous avons obtenue de l'hydrolyse de la semicarbazone possède des caractères analogues à ceux des préparations déjà décrites :

	d_4^{20}	n_D^{20}	$[\alpha]_D$
<i>Ruzicka et Fischer</i> . .	0,9264	1,4819	59,7 (calculée: 59,58)
<i>Kandel</i>	0,9269	1,4816	59,68
Ce travail	0,9254	1,48102	59,75

La séparation des semicarbazones de dihydro- β -ionone, de *cis*-dihydro-ionone et de β -ionone est assez ardue, quoique la semicarbazone de la *cis*-dihydro-ionone soit particulièrement soluble dans l'alcool. Nous avons fini, après avoir éliminé la presque totalité de la semicarbazone de dihydro- β -ionone, par hydrolyser le mélange de semicarbazone qui F. 162—164°, puis par concentrer la *cis*-dihydro-

¹⁾ *Naves, Bachmann, Helv. 26*, 2153 (1943). Au contraire l'hydrogénation de l'eucarvone par le sodium et l'alcool conduit à un mélange d' α -dihydro-eucarvéol avec 17% de tétrahydro-eucarvéol (*Wallach et Köhler, A. 339*, 106 (1905)).

²⁾ *Farmer et Hughes, Soc. 1934*, 1932.

³⁾ *Ibid. 1934*, 1938.

⁴⁾ *Helv. 17*, 638 (1934).

⁵⁾ *Ann. chim. [11] 11*, 87 (1939).

ionone par distillations systématiques, avant que de reconvertir en semicarbazone, et c'est ainsi qu'après plusieurs nouvelles cristallisations nous avons obtenu la semicarbazone F. 184—185° pure.

La phényl-4-semicarbazone F. 175—176° et la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 177—178°.

L'absorption des solutions alcooliques de la semicarbazone montre un maximum à 262 m μ ($\log \varepsilon = 4,495$); elle est donc sensiblement du même ordre que celle de la semicarbazone de l' α -ionone¹⁾ (max. 263,5 m μ ; $\log \varepsilon = 4,48$). L'absence de semicarbazone de β -ionone ressort en particulier de l'absorption entre ce maximum et 350 m μ . A 283 m μ , $\log \varepsilon = 3,76$ (β -ionone: 4,336); à 310 m μ , $\log \varepsilon = 2,28$.

La cis-dihydro-ionone est aisément hydrogénée à 20° et à la pression atmosphérique, au contact du nickel de *Raney*, en cis-tétrahydro-ionone, identifiée par la semicarbazone F. 183—184° et par la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 120,5—121°.

Diverses autres données, relatives aux dihydro-ionones ou aux dihydro-ionols sont contestées ou contestables. C'est ainsi que l'on a mentionné au sujet du point de fusion de la dihydro- α -ionone des valeurs discordantes, allant de 165 à 172°²⁾. Celle qui fut mentionnée dans une publication précédente³⁾ était erronée, c'est 157 à 157,5° qu'il faut lire au lieu de 167 à 167,5°. La dinitro-2,4-phénylhydrazone de dihydro- α -ionone F. 101,5 à 102°.

Les travaux de *Köster*⁴⁾ ont fait connaître l'interconversion aisée α -ionone \rightleftharpoons β -ionone sous l'action d'agents alcalins ou acides. On était dès lors en mesure de suspecter notamment la pureté de préparations de dihydro-ionols réalisées par l'action de sodium et d'alcool sur les ionones⁵⁾. Aussi avons-nous préparé le dihydro- α -ionol par la réduction de la dihydro- α -ionone. Les caractères (d ; n_D) ne diffèrent guère des descriptions antérieures. L'effet *Raman* éthénodique est celui précédemment rapporté⁶⁾, à l'erreur de mesure près. Il en sera question dans une communication prochaine.

L'hydrogénation de la β -irone, limitée à l'absorption d'un équivalent moléculaire d'hydrogène, donne lieu à des phénomènes du même ordre que celle de la β -ionone. Elle engendre, à côté de la dihydro- β -irone déjà mentionnée⁷⁾, des dihydro-irones à noyau saturé qui feront l'objet d'une prochaine publication. Il peut exister, relativement aux liaisons des atomes de carbone nucléaires en 2,3 et 6, quatre dihydro-irones racémiques à noyau saturé. Ainsi donc l'hydrogénation limitée d'un mélange d'une α -irone ou d'une γ -irone avec la β -irone sur nickel de *Raney* est-elle susceptible de conduire à six dihydro-irones racémiques isomères dont 4 seraient des cétones α -éthéniques susceptibles d'isomérisation éthénique cis-trans, les deux catégories étant aisément

¹⁾ Helv. **31**, 1427 (1948).

²⁾ *Ruzicka et Fischer*, Helv. **17**, 638 (1934): 167—168°; *Kandel*, Ann. chim. [11] **11**, 85 (1939): 171—172°; *Ruzicka, Büchi et Jeger*, Helv. **31**, 294 (1948): 165,5—167°.

³⁾ Helv. **26**, 2162 (1943).

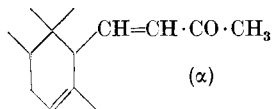
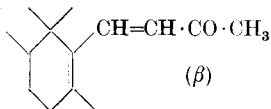
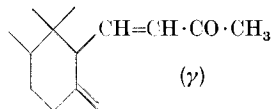
⁴⁾ B. **77**, 553 (1944).

⁵⁾ Helv. **31**, 896, note 1 (1948).

⁶⁾ Helv. **27**, 99 (1944).

⁷⁾ Helv. **31**, 1875 (1948).

distinguées par leurs caractères optiques (EM_D ; absorption U-V notamment). A l'ensemble des irones racémiques, α , β et γ , compte tenu des stéréoisoméries dépendant de la liaison éthénique aliphatique, correspondent théoriquement 13 dihydro-irones, si nous considérons que les β -irones sont seulement *cis* (2,3) et si nous excluons les dihydro-irones à liaison éthénique semi-cyclique.

 (α)  (β)  (γ)

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. Δn représente $(n_F - n_C) \times 10^4$.

Dihydro- β -ionone par hydrogénation de β -ionone. 70 g de β -ionone ($d_4^{20} = 0,9462$; $n_D^{20} = 1,52024$; $\Delta n = 195,1$; $\epsilon_{\max.} 10250$ (295,5 $m\mu$)) dissous dans 150 cm^3 d'alcool ont été secoués dans l'hydrogène, à 20° et à la pression atmosphérique, en présence de 3,5 g de nickel de *Raney*. La quantité théorique d'hydrogène a été absorbée en 23 min. sans variation sensible de la vitesse d'absorption. La solution alcoolique a été traitée par l'acétate de semicarbazide. Il a été obtenu 52 g (56,8% du rendement théorique) de semicarbazone $F. 161-162^\circ$ après deux recristallisations dans l'alcool éthylique.

$C_{14}H_{25}ON_3$	Calculé C 66,90	H 10,03	N 16,72%
(251,364)	Trouvé „ 67,03	„ 9,85	„ 16,66%

1,1 g de semicarbazone ont été hydrolysés en présence de dinitro-2,4-phénylhydrazine. La dinitro-phénylhydrazone, recristallisée dans le méthanol, est jaune orangé et $F. 126,5-127^\circ$.

$C_{19}H_{26}O_4N_4$	Calculé C 60,94	H 7,00	N 14,96%
(374,430)	Trouvé „ 60,75	„ 6,87	„ 15,05%

Dihydro- β -ionone. 11,3 g de semicarbazone ont été hydrolysés par la solution aqueuse à 10%, bouillante, de 20 g d'acide phthalique. La cétone libérée a été rectifiée par distillations:

$E_{3,2} = 98-99^\circ$; $d_4^{20} = 0,9254$; $n_C^{20} = 1,47812$; $n_D^{20} = 1,48102$; $n_F^{20} = 1,48806$; $\Delta n = 99,4$; $\Delta n/d = 107,4$; $[R]_D = 59,75$ (calculé = 59,576).

$C_{13}H_{22}O$	(194,210)	Calculé C 80,36	H 11,41%	Trouvé C 80,74	H 11,50%
-----------------	-----------	-----------------	----------	----------------	----------

Cis-dihydro-ionone. Les eaux-mères provenant de l'essorage de la semicarbazone de dihydro- β -ionone renferment, en outre de la semicarbazone de la β -ionone ayant échappé à la réaction, une semicarbazone beaucoup plus soluble, que l'on précipite par addition d'eau et que l'on recristallise dans l'alcool éthylique. L'isolement de cette semicarbazone est ardu et on en suit les progrès par l'examen spectrophotométrique entre 250 $m\mu$ et 320 $m\mu$. L'absorption est intermédiaire entre celle de la semicarbazone de la dihydro- β -ionone dont le maximum est à 226 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,176$) et celle de la semicarbazone de la β -ionone dont le maximum est à 283 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,336$)¹⁾. Le maximum se trouve proche de celui de la semicarbazone de l' α -ionone (263,5 $m\mu$). Toutefois, dès que le point de fusion s'est élevé à 162—163° (absorption à 263,5 $m\mu$: $\log \epsilon = 4,40$), la purification par recristallisations n'a fait que des progrès insignifiants. Le mélange des semicarbazones a été alors hydrolysé par la solution aqueuse bouillante d'acide phthalique et le mélange des cétones obtenu a été soumis à des distillations fractionnées systématiques. Les fractions relative-

¹⁾ Helv. **31**, 1428 (1948).

ment homogènes recueillies en tête constituent un liquide incolore, à odeur de bois et de paille chaude:

$E_{3,3} = 100-101^\circ$; $d_4^{20} = 0,9200$; $n_D^{20} = 1,48551$; $n_D^{20} = 1,48918$; $n_F^{20} = 1,49807$; $\Delta n = 125,6$; $\Delta n/d = 136,5$; $[R]_D = 60,94$ (calculée = 59,58, d'où $ER_D = +1,36$).

$C_{13}H_{22}O$ (194,290) Calculé C 80,36 H 11,41% Trouvé C 80,44 H 11,40%

Cette préparation renferme encore une proportion non négligeable de β -ionone. En effet, les courbes d'absorption de ses solutions dans l'alcool et dans l'iso-octane (tri-méthyl-2,2,4-pentane) montrent les points singuliers suivants dont on rapprochera les caractéristiques des absorptions des α - et β -ionones (bandes K)¹⁾.

Solutions alcooliques de	α -ionone	β -ionone	ce produit
max.	227 (4,153)	—	230,5 (4,10)
min.	—	251 (3,285)	267,5 (2,925)
max.	—	294,5 (4,03)	295 (3,155)
<i>Solutions iso-octaniques</i>			
max.	221 (4,17)	—	223 (4,10)
min.	—	244 (3,39)	260 (2,88)
max.	—	282 (4,01)	282,5 (3,11)

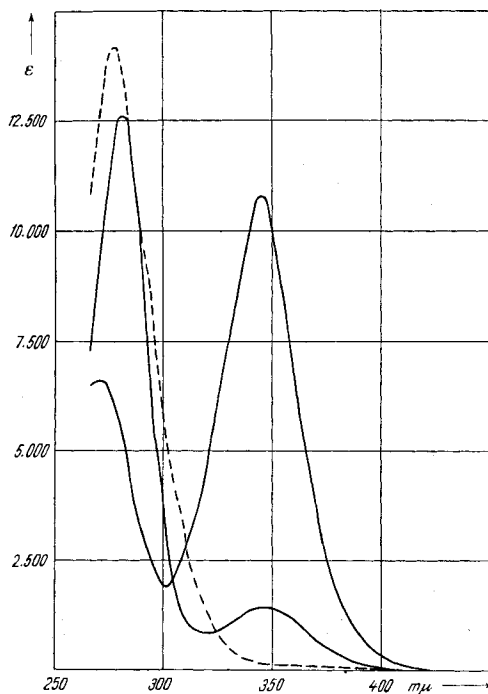


Fig. 1.

Absorption spectrale des solutions alcooliques d' α -ionone, de β -ionone et du produit distillé riche en cis-dihydro-ionone (courbe intermédiaire à 216 $m\mu$).

¹⁾ Helv. **31**, 2058 (1948).

La semicarbazone de cis-dihydro-ionone a été obtenue pure sans difficulté majeure, à partir de cette préparation. Recristallisée dans l'alcool éthylique, elle se présente sous la forme d'une poudre cristalline terne F. 185—186°. Ses solutions alcooliques montrent une absorption maximum à 262 m μ (log ε = 4,495). La courbe d'absorption est sensiblement droite entre 216 et 250 m μ et entre 275 et 330 m μ .

$C_{14}H_{25}ON_3$	Calculé C 66,90	H 10,03	N 16,72%
(251,364)	Trouvé „ 67,04	„ 10,05	„ 16,80%

La phényl-4-semicarbazone, cristallisée dans l'alcool éthylique, est un feutre de cristaux légers F. 175—176°. Ses solutions alcooliques montrent, outre le maximum lié au groupement phényl-semicarbazido-, un maximum à 276 m μ (log ε = 4,58)¹⁾.

$C_{20}H_{29}ON_3$	Calculé C 73,35	H 8,93	N 12,83%
(327,485)	Trouvé „ 73,58	„ 8,99	„ 13,07%

La dinitro-2,4-phénylhydrazone se présente, après cristallisations dans le méthanol, sous forme de cristaux orangé-vif F. 177—178°.

$C_{19}H_{26}O_4N_4$	Calculé C 60,94	H 7,00	N 14,96%
(374,430)	Trouvé „ 60,78	„ 7,06	„ 14,85%

Des eaux-mères de cristallisation de la semicarbazone initiale ont été obtenues des fractions F. 118—122—130°, jaunissant fortement par exposition à la lumière, et dont l'hydrolyse chlorhydrique en présence de dinitro-2,4-phénylhydrazine livre aisément, après plusieurs recristallisations dans l'alcool éthylique, la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la β -ionone, aiguilles rouge rubis F. 126—126,5° (essai du mélange).

Des eaux-mères provenant de la préparation des semicarbazones et diluées d'eau décante une huile qui a été rectifiée par entraînement dans la vapeur d'eau surchauffée sous pression réduite. Le distillat a été identifié avec le dihydro- β -ionol par la préparation de l'allophanate F. 162—163° (essai du mélange).

Hydrogénation poussée de la β -ionone. 10 g de β -ionone pure (voyez ci-dessus), dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95% ont été agités dans l'hydrogène, à 20° et à la pression atmosphérique (732 mm), au contact de 1 g de nickel de *Raney*. L'absorption a été interrompue au bout de 80 min., après consommation de 2030 cm³ H₂ (1,56% de la théorie pour une liaison éthénique). La courbe d'absorption d'hydrogène est figurée ci-dessous.

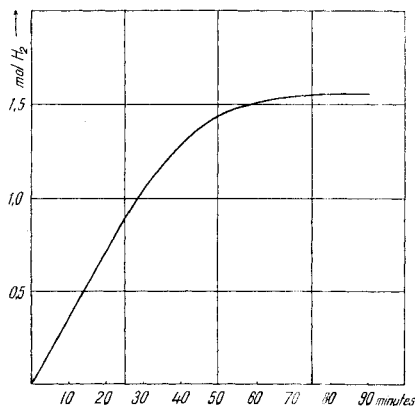


Fig. 2.
Hydrogénation de la β -ionone à 20°.

Le produit brut (d_4^{20} = 0,9190; n_D^{20} = 1,4753) titrait 88,6—89,6% en cétones (M = 194) par oximation. Il a été transformé en semicarbazones. Le mélange brut des semi-

¹⁾ Voyez l'absorption de la phényl-4-semicarbazone d' α -ionone: *Helv.* **31**, 1429 (1948).

carbazonés (12,6 g), recristallisé une fois dans l'alcool F. 159—160,5°, et son mélange à parties égales avec la semicarbazone de dihydro- β -ionone F. 162—163° fondait à 159–161°.

5 g ont été hydrolysés par la solution bouillante d'acide phtalique. Le mélange des cétones libérées, rectifié par distillation, avait pour caractères:

$$d_4^{20} = 0,9181; n_D^{20} = 1,47502 \text{ et titrait par oximation } 100,2\%.$$

$$(\text{Dihydro-}\beta\text{-ionone: } d_4^{20} = 0,9254; n_D^{20} = 1,48102; \text{cis-tétrahydro-ionone:}$$

$$d_4^{20} = 0,9109; n_D^{20} = 1,46720).$$

La séparation des semicarbazones par cristallisations dans l'alcool a été ardue. Il a été obtenu finalement, avec un fort déchet, la semicarbazone de la cis-tétrahydro-ionone F. 183—184°, en feuillets brillants, et la semicarbazone de la dihydro- β -ionone F. 162—163°, en une poudre cristalline terne, identifiées par les analyses élémentaires et par conversions en dinitro-2,4-phénylhydrazones F. respectivement à 120—120,5° et à 126,5—127° et dont le mélange à parties égales F. 101—102°.

Les mélanges des deux semicarbazones ont été étudiés:

%sem. dihydro- β -ionone .	20	40	60	80
%sem. tétrahydro-ionone .	80	60	40	20
F. mélanges	165—166°	164—165°	159—161°	161—162°

Hydrogénation de la β -ionone suivant Kandel. Il a été fait usage d'un autoclave oscillant «Aminco» (*American Instrument Co.*) à gaine de verre pyrex. 22 g de β -ionone pure (voyez ci-dessus) et 2 g de nickel Raney provenant d'un alliage à 33% de nickel et lavé à l'alcool dilué ont été portés à 65° sous 150 kg/cm² H₂. Lorsque la température a été égale durant 30 min., l'agitation a été déclenchée, chauffage arrêté. Il a été absorbé en tout, 8 min. après le début de l'opération, 1,8 fois la théorie H₂ pour une liaison éthénique, la température prise dans le liquide atteignant 90° en 3 min. et tombant à 79° au bout de 8 min. L'absorption d'hydrogène est devenue insensible entre la 8e et la 30e min. L'opération a été arrêtée.

Le produit brut titrait 57% en cétones (M = 194) par oximation. Il a donné 14,5 g de semicarbazones et 7,8 g de fraction alcoolique. Le mélange des semicarbazones F. 159—160° après une recristallisation dans l'alcool. 5 g ont été hydrolysés par une solution aqueuse bouillante d'anhydride phtalique. Le mélange des cétones libérées ayant $n_D^{20} = 1,4778$ renfermait 20 à 25% de cis-tétrahydro-ionone.

La fraction alcoolique a été rectifiée par entraînement dans la vapeur d'eau (90°; 35 mm) et ensuite fractionnée dans un ballon de Widmer. Les caractères des fractions majeures (6,1 g) sont ceux de mélanges de dihydro- β -ionol et de tétrahydro-ionol:

$$E_{2,8} = 107—109°; d_4^{20} = 0,9205—0,9222; n_D^{20} = 1,4842—1,4847; \Delta n = 96—97.$$

(Dihydro- β -ionol: $d_4^{20} = 0,9249; n_D^{20} = 1,4878; \Delta n = 102,4$; tétrahydro-ionol (cis dominant): $d_4^{20} = 0,9158; n_D^{20} = 1,4770; \Delta n = 86,4$).

Hydrogénation de la cis-dihydro-ionone en cis-tétrahydro-ionone. 2,50 g de cétone, 0,5 g de nickel de Raney et 20 cm³ d'alcool ont été agités dans l'hydrogène à 20° sous la pression atmosphérique. Il a été absorbé en 35 min. 307 cm³ H₂ (20°; 728 mm). Durant les 15 min. suivantes, l'absorption n'a été que de 11 cm³. Le produit brut a été converti en semicarbazone qui F. brute à 177—178° et après une recristallisation dans l'alcool à 183—184°.

La tétrahydro-ionone a été libérée par hydrolyse oxalique et distillée:

$$E_2 = 97—98°; d_4^{20} = 0,9109; n_C^{20} = 1,46472; n_D^{20} = 1,46720; n_F^{20} = 1,47320; \Delta n = 84,8; \Delta n/d = 93,1; [R]_D = 59,80 \text{ (calculée} = 60,04).$$

Dihydro- β -ionone à partir de dihydro- β -ionol. 35 g de dihydro- β -ionol obtenu par la réduction de β -ionone technique par le sodium et l'alcool et purifié par distillation,

crystallisation et égouttage, mélangés à 70 cm³ d'acide acétique à 80% ont été additionnés progressivement, entre 45 et 55°, du mélange de 21,7 g de bichromate de potassium, 29,4 g d'acide sulfurique et 95 g d'eau. Après le traitement habituel, il a été isolé 31,5 g de produits neutres de l'oxydation qui ont été rectifiés par distillation et dont 10 g ont été traités ensuite par l'acétate de semicarbazide. Il a été obtenu 7,2 g de semicarbazone de dihydro- β -ionone F. 162—163° (pas de dépression du mélange avec le produit provenant de l'hydrogénation catalytique limitée de la β -ionone) et dont a été préparée la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 126,5—127° (essai du mélange).

Dihydro- α -ionol. La dihydro- α -ionone a été obtenue par l'hydrogénation ménagée de l' α -ionone pure¹⁾. Sa semicarbazone F. 157—158°. La dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 101—102° après recristallisations dans le méthanol.

$C_{19}H_{26}O_4N_4$ (374,430)	Calculé C 60,94	H 7,00	N 14,96%
	Trouvé „ 61,09	„ 6,87	„ 14,91%

80 g de semicarbazone ont été hydrolysés par la solution bouillante de 85 g d'acide phtalique dans 600 cm³ d'eau. Les 62 g de dihydro-ionone ont été rectifiés par distillations. Les caractères sont ceux précédemment mentionnés¹⁾.

41,5 g de cétone ont été réduits par 30 g de sodium et 360 cm³ d'alcool absolu. Le dihydro- α -ionol a été rectifié par distillations.

$E_s = 112-113^\circ$; $d_4^{20} = 0,9204$; $n_D^{20} = 1,47398$; $n_D^{20} = 1,48224$; $n_F^{20} = 1,48917$; $\Delta n = 97,9$; $\Delta n/d = 106,4$; $[R]_D = 60,80$ (d'où $E R_D = -0,29$).

$C_{13}H_{24}O$ (196,192) Calculé C 79,51 H 12,33% Trouvé C 79,43 H 12,52%

*Dihydro- α -ionol par le sodium et l'alcool à partir d' α -ionone*²⁾. 50 g d' α -ionone et 750 cm³ d'alcool absolu bouillant ont été additionnés en 8 min. de 50 g de sodium parfaitement décapé, l'appareil était muni d'un agitateur vibrant à haute fréquence (type *Vibro*, système *H. Müller*) destiné à assurer la pulvérisation du métal. Le produit de la réduction a été fractionné systématiquement. Il a été obtenu 22 g de produits riches en dihydro- α -ionol:

$d_4^{20} = 0,9201-0,921$; $n_D^{20} = 1,4824-1,4833$:

et 9 g de produits riches en dihydro- β -ionol:

$d_4^{20} = 0,9255-0,9258$; $n_D^{20} = 1,4870-1,4876$.

$C_{13}H_{24}O$ Calculé C 79,51 H 12,33%
(196,322) Trouvé (α ; β) C 79,63—79,60 H 12,26—12,48%

L'oxydation du dihydro- α -ionol (7 g) par le mélange de *Bermann* (voyez ci-dessus) et le traitement des produits neutres de l'oxydation par l'acétate de semicarbazide ont livré 3,5 g de semicarbazone de dihydro- α -ionone F. 157—158° (essai du mélange) dont 0,5 g ont été convertis en dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 101—102° (essai du mélange).

Phényl-4-semicarbazones des dihydro-ionones α et β ³⁾. Elles ont été préparées à partir des dihydro-ionones par l'action de la phényl-4-semicarbazide en présence d'alcool et d'acide acétique et recristallisées dans l'alcool.

La phényl-semicarbazone de dihydro- α -ionone se présente sous la forme d'une poudre grenue F. 98—99°, celle de dihydro- β -ionone sous la forme de feuillets brillants F. 135,5—136°.

Leurs solutions alcooliques présentent un maximum commun d'absorption à 247,5 m μ (log $\epsilon = 4,46$ (α); 4,45 (β)).

$C_{20}H_{29}ON_3$	Calculé	C 73,35	H 8,93	N 12,83%
(327,485)	Trouvé (α) „	73,42	„ 8,98	„ 12,70%
	„ (β) „	73,23	„ 8,82	„ 12,76%

¹⁾ Helv. **26**, 2162 (1943).

²⁾ Helv. **31**, 896, note 1 (1948).

³⁾ Addition reçue par la rédaction le 24 XII 48.

RÉSUMÉ.

L'hydrogénation de la β -ionone, en solution alcoolique, au contact du nickel de *Raney*, à 20° et à la pression atmosphérique donne, lorsqu'on limite l'absorption d'hydrogène à une molécule, un mélange de dihydro- β -ionone et de cis-dihydro-ionone. Celle-ci est le stéréoisomère de la dihydro-ionone préparée par *Prelog* et *Frick* par la condensation du trans-dihydro-cyclo-citral et de l'acétone. Lorsqu'on poursuit l'hydrogénation, on obtient aisément un mélange de dihydro- β -ionone et de cis-tétrahydro-ionone. L'étude de l'hydrogénation de la β -ionone donne des résultats analogues, qui feront l'objet d'une prochaine communication.

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

30. Recherches sur la réduction électrolytique de la nitroguanidine en aminoguanidine et de la nitro-urée en semicarbazide; influence de la nature de la cathode

par **V. Ch. Spreter** et **E. Briner**.

(20 XII 48)

Nous avons entrepris ces recherches en raison de l'intérêt que présente l'aminoguanidine comme point de départ de la fabrication de certains explosifs¹⁾, tels que le tétrazène²⁾, et de diverses matières colorantes azoïques³⁾. Nous leur avons adjoint, à titre de comparaison, des séries d'essais similaires relatifs à l'obtention par voie électrochimique de la semicarbazide à partir de la nitro-urée, question qui a déjà fait l'objet d'une étude dans ce laboratoire⁴⁾.

A propos de la réduction électrolytique de la nitroguanidine en aminoguanidine, citons un brevet déjà ancien⁵⁾ préconisant l'emploi d'une cathode d'étain, ou d'une cathode inattaquable, en présence de sels d'étain. On opère l'électrolyse sur une suspension de nitroguanidine dans de l'acide sulfurique très dilué, l'acidité ayant été reconnue comme une condition défavorable, à l'inverse de ce qui a lieu généralement dans la réduction des

¹⁾ Nous tenons à remercier bien sincèrement *M. P. De Wilde*, administrateur de la Société des explosifs de Gamsen, de nous avoir signalé l'intérêt d'une telle étude et d'avoir bien voulu mettre à notre disposition les quantités de nitroguanidine dont nous avions besoin.

²⁾ *Stettbacher*, Schw. Ch. Z. **65**, 99 (1941).

³⁾ *Shreve* et *Carter*, Ind. Eng. Ch. **36**, 426 (1944).

⁴⁾ *E. Briner* et *H. Höfer*, Helv. **26**, 913 (1943).

⁵⁾ Maison *Boehringer & Söhne*, D.R.P. 167637 et C. **1066**, I, (1906); à ce sujet, voir également: D.R.P. 121899, 121900, 121835, 122046 (1900), 116942 (1899), 123813, 127815 (1901), 131404; B.P. 15750 (1915).