

3. A procedure for counter-current distribution followed by diamond separation of such isomeric pairs on a preparative scale is given.

4. The separability of these isomers by paper electrophoresie is demonstrated.

5. The fact that the isomeric 2- and 4-arylazo-1-naphthol-3-sulphonic acids are adsorbed by paper demonstrates that simple monoazo dyes can be substantive for cellulose. This is in contrast to the general views on the phenomenon of dye substantivity.

Institut für Farbenchemie Universität Basel.

127. Etudes sur les matières végétales volatiles – CXLV¹).

Sur l'iso- α -irone et sur les iso- α -irols et néo-iso- α -irols

par Yves-René Naves.

Dédicé à Monsieur le Prof. T. Reichstein à l'occasion de son 60^e anniversaire.

(24 IV 57.)

J'ai décrit en 1955²) l'irone α trans(2,6) cis (2₁,2₂) qui est, selon la nomenclature proposée²), l'iso- α -irone vraie, la cétone décrite auparavant sous ce nom étant en réalité la néo-iso- α -irone (trans(2,6) trans (2₁,2₂)). L'iso- α -irone vraie est caractérisée, notamment, par sa phényl-4-semicarbazone F. 158,5–159,5° et sa dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 151–152°.

L'iso- α -irone isolée par distillation fractionnée à partir de mélanges d'irones isomères a été ainsi décrite: $d_4^{20} = 0,9306$; $n_D^{20} = 1,4950$; $ERM_D = + 0,99$; ses spectres d'absorption présentant un maximum, dans l'alcool à 95%, à 235,5 $m\mu$ ($\epsilon = 9.550$) et dans l'isoctane à 229 $m\mu$ ($\epsilon = 9.830$).

Or, j'ai constaté que cette préparation a été, entre son obtention et les mesures, nettement altérée. Traitée par chromatographie et redistillée rapidement à l'abri de l'air, elle a montré les caractères que nous avons observés sur les préparations ultérieures.

Celles-ci ont été obtenues par distillation à partir de sous-produits de la fabrication industrielle d' α -irones, et sélectionnées d'après leur absorption infra-rouge entre 9 et 13 μ , d'après le renforcement des bandes de 1052 et de 800 cm^{-1} et l'affaiblissement de celles de 1060, 984–998 et 793 cm^{-1} appartenant aux α -irone et néo- α -irone,

¹) CXLIV^e communication, Bull. Soc. chim. France, 1768 (1956).

²) Y. R. Naves, Bull. Soc. chim. France, 253 (1955).

³) Y. R. Naves, Helv. 32, 969 (1949).

celles de $984-998 \text{ cm}^{-1}$ caractérisant aussi la néo-iso- α -irone. La reprise par distillation a été approfondie jusqu'à ce que les spectres d'absorption dans l'infra-rouge et dans l'ultra-violet eussent rendu incontestable l'élimination de tous les isomères de l'iso- α -irone. L'homogénéité des préparations réalisées a été confirmée par chromatographie.

Il convient d'attribuer à l'iso- α -irone les caractères suivants: $d_4^{20} = 0,9264$; $n_D^{20} = 1,49146$; $\text{ERM}_D = + 0,74$; ses spectres d'absorption présentant un maximum à $237 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8.100$) dans l'alcool à 95 %, et à $230 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 8.150$) dans l'isooctane. Le spectre d'absorption infra-rouge ne diffère guère de celui précédemment décrit que par l'effacement des bandes faibles de 1142 et de 991 cm^{-1} et par le renversement du rapport des intensités des bandes de 911 et 906 cm^{-1} .

Il était très intéressant, en vue de la compréhension et de l'extension de divers travaux dans le domaine des ionones et de leurs homologues, de connaître les absorptions dans l'infra-rouge qui diffèrent la structure *trans*($2_1, 2_2$) et la structure *cis*($2_1, 2_2$), soustraîtes aux conjugaisons avec le carbonyle. Nous avons dans ce but préparé les irols et leurs acétates.

A chacune des irones correspondent deux alcools racémiques étant donnée l'apparition d'un atome de carbone asymétrique⁴⁾ résultant de la réduction du groupe cétonique. La construction des modèles moléculaires selon *Fisher-Hirschfelder-Taylor* montre que, si compactes que soient leurs structures, les iso- α -irols sont réalisables. Toutefois, étant donné d'une part le travail considérable qu'eussent entraîné la recherche, la séparation des isomères et l'étude de leurs corrélations (laquelle nécessiterait le dédoublement des racémiques), et qu'il est d'autre part vraisemblable que les caractéristiques d'absorption infra-rouge que nous voulons considérer ne sont affectées que dans une mesure faible par l'isomérie entre ces racémiques, nous avons examiné les mélanges des iso- α -irols, des néo-iso- α -irols et ceux des esters acétiques correspondants.

La néo-iso- α -irone et l'iso- α -irone ont été réduites en alcools au moyen de l'hydrure de lithium-aluminium dans des conditions modérées, en évitant toute hydrogénéation notable à la liaison éthylénique⁵⁾. Les esters acétiques correspondants ont été rectifiés à travers une colonne à distiller de haute efficacité. Il a été impossible d'obtenir, dans les deux cas, des paliers de distillation rigoureux, ce qui semble

⁴⁾ Alcools optiquement actifs stéréoisomères éthyléniques: cf. *P. Walden*, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, 3476 (1894); *H. Landolt*, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl., p. 57, Fr. Vieweg u. Söhne, Braunschweig, 1898. — Obtention de proportions égales de glycols insaturés racémique et méso par réduction de *trans*-dibenzoyldiméthyléthylène: *R. E. Lutz & J. S. Gillespie*, Abstracts of Papers, 116th Meeting of the Amer. chem. Soc., Atlantic City, N. J., Sept. 1949, p. 8 M.

⁵⁾ *N. G. Gaylord*, Reduction with complex metal hydrides, p. 170, Interscience, Inc., New York, 1956.

être dû effectivement à la production des couples de racémiques. Les écarts étant les plus accentués dans le cas des esters acétiques des iso- α -irols, leur mélange a été chromatographié sur alumine dans le cyclohexane, mais sans profit. La chromatographie de partition vapeur-liquide indique deux constituants très voisins.

Les alcools ont été régénérés par hydrolyse alcaline, rectifiés et étudiés.

Produit		d_4^{20}	n_D^{20}	$(n_F - n_C) \cdot 10^4/d$	ERM_D
Esters acétiques	néo-iso	0,9372	1,47488	121,8	+ 0,545
	iso	0,9425	1,47524	120,0	+ 0,165
Irols	néo-iso	0,9208	1,49210	131,0	+ 0,36
	iso	0,9258	1,49185	126,7	- 0,02

L'iso- α -irol est légèrement plus absorbant dans l'ultra-violet que le néo-iso- α -irol (inflexion à 244 m μ ($\epsilon = 600$) contre 239 m μ ($\epsilon = 380$)).

Les spectres d'absorption infra-rouge présentent les caractéristiques ci-après dans la région de 6 à 14 μ :

Esters acétiques		Irols	
néo-iso	iso	néo-iso	iso
1670, m	1672, f	1666, f	1670, f
—	1646, m	—	1647, m
—	—	1298, mF	1288—1271
—	—	—	b. crénélée, m
1152, mf	—	1212, m	—
—	—	1144, F	—
—	1131, m	—	1124, mf
971, m	—	972, FF	970, mF
951, m	950, F	945, F	931, mF
—	—	—	896, m
—	853, mF	854, m	853—845
840, m	845, f	—	b. crénélée, m
806, F	804, mF	806, F	803, mF
—	764, mF	—	764, mF
—	734, f	—	733, f

La structure cis($2_1, 2_2$) caractérisée par les bandes de 756 et 736 cm $^{-1}$ dans le spectre de l'iso- α -irone, l'est de la même manière (764 et 733—734 cm $^{-1}$) dans ceux des iso- α -irols et de leurs acétates. L'absence de ces absorptions dans les spectres des néo-iso- α -irols et de leurs acétates montre que ceux-ci ne renferment pas leurs stéréoisomères éthyléniques, du moins en proportion décelable. Les bandes de 756 et 764 cm $^{-1}$ sont indiscutablement liées à δ (=C—H). La structure trans se traduit dans les vibrations de déformation =C—H qui don-

ment naissance aux bandes de 970–972 cm^{-1} . Cependant, la bande de 970 cm^{-1} du spectre des iso- α -irols a une autre origine⁶⁾. Elle n'est pas due à la présence de néo-iso- α -irols, car elle serait dans ce cas accompagnée par les bandes de 1144 et 945 cm^{-1} , notamment.

Comme la bande due à δ ($=\text{C}-\text{H}$)*cis*, déplacée de 8 cm^{-1} en passant des iso- α -irols à l'iso- α -ironone, la bande liée à δ ($=\text{C}-\text{H}$)*trans* passe de 970–972 cm^{-1} à 984 et 998 cm^{-1} des néo-iso- α -irols à la néo-iso- α -ironone, sous l'influence de la conjugaison avec $\text{C}=\text{O}$.

Les absorptions dues aux vibrations de valence (stretching vibrations) $\text{C}=\text{C}$ dans la chaîne latérale ont pour nombres d'ondes 1666 et 1670 cm^{-1} (*trans*) et 1646–1647 cm^{-1} (*cis*), chez les irols et leurs acétates; or il a été noté, pour la néo-iso- α -ironone, 1618 cm^{-1} ⁷⁾, pour l'iso- α -ironone 1610 cm^{-1} ⁸⁾, l'abaissement étant dû à la conjugaison.

Les systématiques tirées de la littérature par *Bellamy*⁹⁾ et par *Jones & Sandorfy*¹⁰⁾ situent entre 1668–1678 cm^{-1} les absorptions relatives aux structures *trans*, entre 1652–1662 cm^{-1} celles ayant trait à la structure *cis*. L'absorption 1666–1677 cm^{-1} relative à ν ($\text{C}=\text{C}$) de l'insaturation nucléaire se superpose à celle du chaînon éthylénique dans le cas des isomères *trans* dans la chaîne latérale. Elle apparaît faiblement dans le spectre de leurs stéréoisomères.

On admet communément que la vibration ν_1 de $=\text{C}-\text{H}$ dans le plan donne des bandes de 1290–1310 cm^{-1} (*trans*) ou de 1260 cm^{-1} (*cis*). Ce peut être l'origine de la bande de 1298 cm^{-1} des néo-iso- α -irols et de l'une ou des bandes de 1271 et 1288 cm^{-1} des iso- α -irols. L'une de ces dernières, à supposer qu'elles existent toutes deux dans au moins un des iso- α -irols, peut provenir du groupe alcool ainsi qu'il a été noté dans d'autres cas par *J. Lecomte*¹¹⁾.

Ainsi donc, les néo-iso- α -irols et les iso- α -irols ont-ils été obtenus à partir des irones correspondantes sans stéréomutation éthylénique notable et les distinctions puisées dans leurs spectres d'absorption infra-rouge sont d'une parfaite netteté.

Soulignons encore quelques autres enseignements tirés des spectres des alcools et de leurs acétates.

Les bandes dues à δ ($=\text{C}-\text{H}$) du chaînon cyclénique ont pour nombres d'ondes 806 cm^{-1} chez les néo-iso- α -irols et leurs acétates et 803–804 cm^{-1} chez les iso- α -irols et leurs acétates, tandis qu'ils sont de 809 et 800 cm^{-1} chez la néo-iso- α -ironone et l'iso- α -ironone respective-

⁶⁾ On trouve dans le spectre *Raman* du dihydro- α -irol deux bandes fortes de 960 et 976 cm^{-1} (*Y. R. Naves & P. Bachmann*, *Helv.* **30**, 2235 (1947)).

⁷⁾ *Y. R. Naves & J. Lecomte*, *Bull. Soc. chim. France*, 115 (1953).

⁸⁾ *Y. R. Naves*, *Bull. Soc. chim. France*, 256 (1956).

⁹⁾ *L. J. Bellamy*, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, p. 33, John Wiley and Sons Inc., New York; Methuen and Co. Ltd., London 1954.

¹⁰⁾ *R. Norman Jones & C. Sandorfy* dans *A. Weissberger*, *Technique of Organic Chemistry*, vol. IX, *Chemical Application of Spectroscopy*, p. 368, Interscience Publishers, New York and London 1956.

¹¹⁾ *J. Lecomte*, *C. r. hebd. Séances Acad. Sci.* **180**, 825 (1925).

ment. La distinction, très nette, montre une fois de plus que les vibrations sont influencées par l'ensemble de la molécule, les compressions dues aux substituants portés par le cycle se répercutant dans les déformations de celui-ci. On constate en outre que la chaîne substituée en 2 est moins rigide dans les alcools et les acétates qu'elle ne l'est dans les cétones, chez lesquelles intervient la résonance entre l'insaturation éthylénique et le carbonyle.

La vibration de déformation (O – H) que l'on relève généralement entre 1050 et 1095 cm^{-1} chez les alcools secondaires α -éthyléniques¹²⁾ est ici à 1060 – 1061 cm^{-1} pour les irols. L'attribution à cette origine a été démontrée par la deutérialation qui porte la fréquence des bandes à 1067 cm^{-1} . S'il y a intervention de ponts d'hydrogène à l'égard des néo-iso- α -irols et des iso- α -irols, elle paraît du moins être du même ordre dans les deux cas.

Les vibrations d'extension (stretching vibrations) C – O des esters acétiques ont pour nombre d'ondes 1243 – 1244 cm^{-1} et concernent la liaison contiguë au carboxyle tandis que la liaison C – O au radical alcoolique est responsable de la bande de 1046 cm^{-1} des acétates des néo-iso- α -irols et de celles de 1056, 1038 et 1022 cm^{-1} de ceux des iso- α -irols. Il semble que dans ce cas, et si l'on suppose que ces trois absorptions appartiennent à l'un au moins des acétates des iso- α -irols, la multiplicité des vibrations soit due aux contraintes accusées par la structure cis-éthylénique, contraintes engendrant des isoméries rotationnelles¹³⁾.

Revenons à la réduction de la néo-iso- α -ironne et de l'iso- α -ironne par l'hydrure de lithium-aluminium pour souligner que l'opération n'entraîne pas de stéréomutation éthylénique. Elle livre les alcools α, β -insaturés avec un rendement d'environ 85 %. *J. S. Meek, F. J. Lorenzi & S. J. Cristol*¹⁴⁾ ont obtenu le cyclohexyl-4-butène-3-ol-2 avec des rendements de 90 à 93 %, *H. Inhoffen, F. Bohlmann & M. Bohlmann*¹⁵⁾, le β -ionol avec un rendement de 86 %; *V. Prelog & M. Osgan*¹⁶⁾ n'indiquent pas le rendement de la conversion de l'oxo-5, α -ionone en hydroxy-5, α -ionol. La réduction du système conjugué a donc lieu en 1,2 et non en 1,4, selon la règle¹⁷⁾.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *Dorothée Hohl* ou par M. *Jean Plumentz*, les spectres UV. ont été mesurés sur spectromètre UNICAM SP 500 par M. *Aldo Odermatt* et les spectres IR. avec un spectromètre *Perkin-Elmer* 12 c par Mlle *Annelise Gasser* ou par Mlle *Yvette Schmidely*. Les distillations analytiques ont été conduites par MM. *Pierre Ardizio* et *Bertrand Wolf*.

¹²⁾ Voir ⁹⁾, p. 95 et ¹⁰⁾, p. 433.

¹³⁾ Voir ⁹⁾, p. 161 et ¹⁰⁾, p. 503.

¹⁴⁾ *J. S. Meek, F. J. Lorenzi & S. J. Cristol*, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1830 (1949).

¹⁵⁾ *H. H. Inhoffen, F. Bohlmann & M. Bohlmann*, *Liebigs Ann. Chem.* **565**, 35 (1949).

¹⁶⁾ *V. Prelog & M. Osgan*, *Helv.* **35**, 986 (1952).

¹⁷⁾ Voir ⁵⁾, pp. 92, 184.

Isolement d'iso- α -irone. 3250 g de fractions d'irones constituant les sous-produits de la fabrication industrielle d'irones α au moyen du trifluorure de bore¹⁸⁾, distillant après les fractions riches en oxydes¹⁹⁾, ont été traités systématiquement au moyen d'une colonne équivalant à 45 plateaux théoriques. Les fractions ayant une réfraction n_D^{20} inférieure à 1,4940 (et d_4^{20} inférieur à 0,930) ont été reprises méthodiquement au travers d'une autre colonne adiabatique équivalant à 80 plateaux théoriques, en atmosphère d'azote. Les enrichissements en iso- α -irone ont été contrôlés par spectrométrie tant dans l'infra-rouge que dans l'ultra-violet. La préparation d'iso- α -irone tenue pour homogène (360 g) a été éprouvée par chromatographie dans le cyclohexane, l'élution étant effectuée par un mélange de cyclohexane et d'acétate d'éthyle, sur alumine *Woelm*, et par chromatographie de vapeurs.

Celle-ci a été effectuée à travers des tubes de 4,5 mm de diamètre et de 180 cm environ de longueur remplis soit de phtalate de nonyle soit de stéarate d'octadécyle supporté sur grains de verre d'environ 60—70 μ (entre les tamis DIN n° 80 et 100, soit U.S. Sieve Series Mesh n° 200 et 230), température 205°; gaz: azote 50 ml/min sous 70 Torr. Contrôle par l'addition de 2% de néo-iso- α -irone à l' α -irone. L'emploi du chlorure de sodium au lieu du verre a donné lieu à décomposition, encore plus celui de célite n° 140.

Eb. 52—54°/0,10—0,12 Torr; $d_4^{20} = 0,9264$; $n_C^{20} = 1,48752$; $n_D^{20} = 1,49146$; $n_F^{20} = 1,50100$; $n_F - n_C = 0,01348$; $(n_F - n_C)/d = 0,01458$; $ERM_D = +0,74$. Spectre UV. dans l'alcool à 95%: $\lambda_{\max} = 237$ m μ ($\epsilon = 8.100$); dans l'isoctane: $\lambda_{\max} = 230$ m μ ($\epsilon = 8.150$).

Iso- α -irols et néo-iso- α -irols. Dans un ballon renfermant 3 g (125% th.) d'hydrure de lithium-aluminium et 200 ml d'éther sec refroidis à —20° ont été introduits en 2 h, avec vive agitation, 50 g de cétone dans 150 ml d'éther sec. Après 1 h d'agitation ultérieure on a ajouté 5 ml d'acétate d'éthyle, sous la surface du liquide, puis après 15 min 20 ml d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. Le produit isolé après la fin de traitement habituelle a été rectifié par distillation à travers une colonne de *Widmer* de 300 mm, sous 0,2—0,5 Torr. On a obtenu:

Iso- α -irols: 43,6 g; $d_4^{20} = 0,9236—0,9254$; $n_D^{20} = 1,4920—1,4952$; indice de carboneyle = 13,1;

néo-iso- α -irols: 45,1 g; $d_4^{20} = 0,9207—0,9222$; $n_D^{20} = 1,4930—1,4949$; indice de carboneyle = 8,2.

Ces produits ont été convertis en esters acétiques par 2 h de reflux avec le double de leur poids d'anhydride acétique 96—98%. Les acétates ont été rectifiés d'abord à travers une colonne de *Widmer* de 300 mm, ensuite à travers une colonne à bande tournante d'*Abegg-Büchi*²⁰⁾.

Les caractères des fractions réunies figurent entre parenthèses:

Acétates des iso- α -irols (I): Eb. 90—92°/1,0—1,1 Torr; $d_4^{20} = 0,9410—0,9437$ (0,9425); $n_C^{20} = (1,47194)$; $n_D^{20} = 1,4751—1,4756$ (1,47524); $n_F^{20} = (1,48325)$; $(n_F - n_C)/d = (0,01200)$; $ERM_D = (+0,165)$.

Acétates des néo-iso- α -irols (II): Eb. 92—93°/1,0—1,2 Torr; $d_4^{20} = 0,9370—0,9376$ (0,9372); $n_C^{20} = (1,47155)$; $n_D^{20} = 1,4748—1,4752$ (1,47488); $n_F^{20} = (1,48296)$; $(n_F - n_C)/d = 0,01218$; $ERM_D = (+0,545)$.

$C_{16}H_{26}O_2$ Calculé C 76,75 H 10,47%
(250,37) Trouvé (I) , 76,89 , 10,35% (II) C 76,66 H 10,63%

Spectres IR.: (I) — 1730 (FF); 1670 (f); 1646 (m); 1450 (FF); 1369 (FF); 1244 (FF); 1131 (m); 1056—1038—1022 (b. crénélée, FF); 950 (F); 910 (m); 892 (f); 876 (f); 853 (mF); 845 (f); 804 (mF); 764 (mF); 734 (f);

¹⁸⁾ Y. R. Naves, Helv. **31**, 1103 (1948); brevet USA n° 2517800; L. Givaudan & Cie, brevet suisse n° 273699, brevet français n° 975343, brevet allemand n° 931351, brevet néerlandais n° 79765 sur priorité au 4 mai 1948.

¹⁹⁾ Y. R. Naves & P. Ardizio, Bull. Soc. chim. France, 494 (1953).

²⁰⁾ F. Abegg, Chimia **2**, 133, 141 (1948).

(II) — 1730 (FF); 1670 (m); 1448 (FF); 1360 (FF); 1243 (FF); 1152 (mf); 1141 (f); 1046 (F); 1018 (f); 971 (m); 951 (m); 927 (f); 908 (f); 880 (f); 840 (m); 806 (F).

Les esters ont été hydrolysés par ébullition de 30 min avec 130% de la théorie de solution n. de HOK dans l'alcool. Les alcools ont été rectifiés d'abord à travers une colonne de *Widmer* de 300 mm, ensuite à travers la colonne à bande tournante d'*Abegg-Büchi*.

Les caractères des fractions réunies figurent entre parenthèses:

Iso- α -irols (I): Eb. 81—82°/1,1—1,2 Torr; $d_4^{20} = 0,9248—0,9263$ (0,9258); $n_C^{20} = (1,48842)$; $n_D^{20} = 1,4917—1,4924$ (1,49185); $n_F^{20} = (1,50015)$; $(n_F—n_C)/d = 0,01267$; $ERM_D = (-0,02)$.

Néo-iso- α -irols (II): Eb. 82—83°/1,1—1,2 Torr; $d_4^{20} = 0,9207—0,9210$ (0,9208); $n_C^{20} = (1,48858)$; $n_D^{20} = 1,4920—1,4924$ (1,49210); $n_F^{20} = (1,50064)$; $(n_F—n_C)/d = 0,01310$; $ERM_D = (+0,36)$.

La chromatographie de solutions dans le cyclohexane avec élution par un mélange de cyclohexane et de méthanol, sur alumine *Woelm*, n'a donné ni fractions hors les limites ci-dessus, ni paliers. La chromatographie de vapeurs a été effectuée dans les mêmes conditions que celles des irones; elle donne des pics avec épaulement inversé d'une préparation à l'autre. Par contre, l'addition de 2% de la préparation stéréoisomère éthylénique fait apparaître un second pic nettement détaché.

$C_{14}H_{24}O$	Calculé	C 80,71	H 11,61%
(208,33)	Trouvé (I)	,, 80,79	,, 11,58% (II) C 80,86 H 11,62%

Spectres UV., dans l'isooctane: (I) inflexion à 244 $m\mu$ ($\varepsilon = 600$); (II) inflexion à 239 $m\mu$ ($\varepsilon = 380$).

Spectres IR.: (I) — 1668 (f); 1647 (m); 1449 (FF); 1370 (FF); 1288—1271 (b. crénée, m); 1205 (f); 1124 (mf); 1061 (FF); 1040 (f); 1011 (f); 970 (mF); 931 (mF); 908 (f); 896 (m); 853—845 (b. crénée, m); 803 (mF); 764 (mF); 733 (f);

(II) — 1666 (mf); 1441 (FF); 1365 (FF); 1298 (mF); 1212 (m); 1190 (f); 1144 (F); 1060 (FF); 1022 (f); 972 (FF); 945 (F); 922 (f); 908 (mF); 896 (f); 885 (f); 854 (m); 833 (f); 806 (F).

Deutérialisation des alcools. — 0,5 g des alcools, 0,5 ml d'eau lourde à 99,5% et 1 ml de dioxane ont été portés 15 min à reflux, puis le dioxane et l'eau ont été évaporés dans l'azote. Les alcools, parfaitement desséchés, ont été réétudiés dans l'IR.

SUMMARY.

The *iso- α -irone* ((2,6)*trans* (2₁,2₂)*cis*- α -irone) was obtained by fractional distillation of the crude irone prepared by cyclisation of pseudo-irones by means of boron trifluoride. This ketone and its ethylenic stereoisomer, the *neo-iso- α -irone* ((2,6)*trans* (2₁,2₂)*trans*- α -irone) were reduced to alcohols by means of lithium-aluminium hydride without noticeable stereomutation.

The stereoisomeric alcohols and their acetates are perfectly distinguished by their infrared absorption spectra. The (2₁,2₂)*cis* structures give rise to the absorption bands of 756—764 cm^{-1} ($\delta(C—H)$) and of 1646—1647 cm^{-1} ($\nu(C=C)$), whereas the *trans* structures produce those of 970—972 cm^{-1} and 1666—1670 cm^{-1} respectively. The origins of other absorption bands are discussed.

Laboratoires de recherches de
L. Givaudan & Cie, Société Anonyme,
Vernier-Genève.