

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 200° sublimiert.

$$[\alpha]_D = -13^\circ (c = 0,95)$$

3,822 mg Subst. gaben 10,317 mg CO<sub>2</sub> und 3,373 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,73 H 9,90%  
Gef. „ 73,67 „ 9,88%

Es liegt der Oxy-bisnor-lupandisäure-dimethylester vor (VII nicht acetyliert).

Saurer Anteil. Aus Chloroform-Methanol resultierten farblose Nadeln vom Smp. 296°.

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 250° sublimiert.

3,747 mg Subst. gaben 10,094 mg CO<sub>2</sub> und 3,314 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 73,38 H 9,77%  
Gef. „ 73,52 „ 9,90%

Es liegt der Oxy-bisnor-lupandisäure-monomethylester (VI nicht acetyliert) vor.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Herrn *W. Manser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

## 198. Etudes sur les matières végétales volatiles XXVI<sup>1)</sup>.

### Contribution à la connaissance des ionones

par *Y. R. Naves* et *P. Bachmann*.

(23 VI 43<sup>2)</sup>)

En vue de diverses études qui seront développées dans les communications suivantes, nous avons repris et étendu la description physico-chimique de l' $\alpha$ -ionone, de la  $\beta$ -ionone, de la méthyl- $\alpha$ -ionone dont la semicarbazone a p. de f. 203,5—204°, des alcools préparés par l'hydrogénation de ces cétones au moyen de sodium et d'alcool éthylique, et d'alcools saturés correspondants. Cette étude éclaire la structure spatiale de ces produits et celle de stéréoisomères précédemment décrits.

L'obtention d' $\alpha$ -ionone à l'état pur ne présente pas de difficulté particulière. On l'atteint aisément, soit par l'intermédiaire de la combinaison hydrogénosulfitique insoluble dans la saumure, soit par celui de l'oxime; les techniques sont classiques, et l' $\alpha$ -ionone commerciale de bonne marque atteint presque la pureté requise pour l'accomplissement de travaux scientifiques.

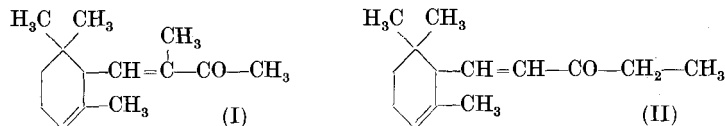
<sup>1)</sup> XXVème communication: *Helv.* **26**, 1992 (1943).

<sup>2)</sup> Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *L. Givaudan & Cie.*, le 28 octobre 1943.

Par contre la  $\beta$ -ionone utilisée en parfumerie ne contient guère, en moyenne, que 60 à 80 % de ce corps. Il est aisé d'en extraire cette cétone à l'état de pureté en isolant, selon *Tiemann*, la semicarbazone p. de f. 148—149°, beaucoup moins soluble que celle de l' $\alpha$ -ionone dans l'alcool. Mais il convient d'hydrolyser ce dérivé dans les conditions qui excluent la formation d'ionones isomères et c'est vraisemblablement faute d'avoir considéré les risques d'isomérisation que *Sabetay*<sup>1)</sup>, *Kuhn* et *Morris*<sup>2)</sup> ont décrit des préparations de  $\beta$ -ionone impures.

*Hibbert* et *Cannon*<sup>3)</sup>, *Heilbron*, *Jones* et *Spinks*<sup>4)</sup> ont annoncé que la cyclisation de la pseudo-ionone au contact d'acide phosphorique «sirupeux» donne de l' $\alpha$ -ionone pratiquement pure, et ils ont prétendu, à tort, avoir tiré la preuve de brevets de *Haarmann* et *Reimer*<sup>5)</sup>. Nous avons constaté qu'il se fait un mélange d' $\alpha$ -ionone et de  $\beta$ -ionone en outre, notamment, d'ionène, et d'acide  $\alpha$ -iso-cyclogéranique. *Heilbron*, *Jones*, *Spinks* ont encore annoncé que la cyclisation de semicarbazone de pseudo-ionone au contact du même réactif conduit à la  $\beta$ -ionone «pratiquement pure». Nous avons là aussi obtenu de l'ionène en proportion notable et de l' $\alpha$ -ionone. L'épreuve d'une préparation de  $\beta$ -ionone par la formation de semicarbazone, telle que l'ont pratiqué ces auteurs, ne paraît pas tenir compte de la grande solubilité du dérivé d' $\alpha$ -ionone; l'isolement qualitatif de semicarbazone de  $\beta$ -ionone ne constitue pas une épreuve de pureté.

La méthyl-ionone dont la semicarbazone a p. de f. 203,5—204° a été décrite par *Haarmann* et *Reimer*<sup>6)</sup>, et sa structure (I) a été établie par *Köster*<sup>7)</sup>. *Pope* et *Bogert*<sup>8)</sup> ont tenté de préciser la composition des méthyl-ionones commerciales en examinant leur déshydratation en méthyl-ionènes. Les méthyl-ionones à chaînon isopenténique (ex. : I) conduisent à la tétraméthyl-1,1,6,7-tétraline et leurs isomères (ex. : II), à la diméthyl-1,1-éthyl-6-tétraline dont ces auteurs ont effectué les synthèses. Tous les mélanges examinés leur ont donné seulement de la diméthyl-1,1-éthyl-6-tétraline, et *Pope* et *Bogert* ont admis par conséquent que ces mélanges étaient constitués entièrement ou presque entièrement par les méthyl-ionones à chaînon penténique. Il leur a échappé que les isomères isopenténiques ne donnent qu'un fort mauvais rendement en méthyl-ionène (12 à 15 %), alors que les méthyl-ionones penténiques livrent 70 à 75 % de diméthyl-1,1-éthyl-tétraline. Leurs conclusions doivent donc être réformées.



<sup>1)</sup> *Sabetay*, C. r. **189**, 809 (1929);  $n_D^{20} = 1,5090$ ;  $d_4^{20} = 0,9301$ .

<sup>2)</sup> *Kuhn*, *Morris*, B. **70**, 856 (1937);  $n_D^{20} = 1,5121$ .

<sup>3)</sup> *Hibbert*, *Cannon*, Am. Soc. **46**, 119 (1924).

<sup>4)</sup> *Heilbron*, *Jones*, *Spinks*, Soc. **1939**, 1554.

<sup>5)</sup> *Haarmann*, *Reimer*, D.R.P. 129 207, Frdlr. **6**, 1246 (1904).

<sup>6)</sup> *Haarmann*, *Reimer*, D.R.P. 150 825, Frdlr. **7**, 733 (1905).

<sup>7)</sup> *Köster*, J. pr. [2] **143**, 249 (1935).

<sup>8)</sup> *Pope*, *Bogert*, J. Org. Chem. **2**, 279 (1938).

La méthyl- $\alpha$ -ionone (I) a été appelée par *Haarmann* et *Reimer*  $\alpha$ -méthyl-ionone b, et par *Köster*  $\alpha$ -iso-méthyl-ionone. On la trouve dans le commerce presque pure (cétone  $\alpha$ , iraldéine  $\gamma$ , iralia).

Les dihydro- $\alpha$ -ionol et dihydro- $\beta$ -ionol ont été décrits par *Palfray*, *Sabetay* et *Kandel* et les publications de ces auteurs contiennent les références antérieures<sup>1</sup>). Leurs observations ont porté sur les alcools obtenus par l'hydrogénation catalytique directe des ionones au contact de nickel *Raney*<sup>2</sup>) et également par la réduction *Meerwein-Ponndorf* des dihydro-ionones.

Voici, les caractères étant ramenés à 20°, la comparaison des préparations décrites avec celles obtenues par nous :

	p. de f.	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	RM <sub>D</sub> tr.	RM <sub>D</sub> calc.
$\alpha$ -dihydro-ionol; <i>Kandel</i> . . .		0,9183	1,4814	60,74	61,09
» » notre prép. . .		0,9214	1,48692	61,24	61,09
$\beta$ -dihydro-ionol; <i>Kandel</i> . . .	39,5°	0,9236	1,4875	61,07	61,09
» » notre prép. . .	41°	0,9231	1,48782	61,22	61,09

Le désaccord entre les caractères mentionnés au sujet du dihydro- $\alpha$ -ionol ne paraît devoir être expliqué que par un défaut dans la purification des préparations décrites par *Kandel*, et dont témoigne la valeur basse de la réfraction moléculaire (l'auteur n'a pas mentionné d'analyse élémentaire).

Il est remarquable qu'en hydrogénant la  $\beta$ -ionone par le sodium et l'alcool nous n'ayons pas obtenu de tétrahydro-ionol, ce qui est vraisemblablement lié aux différences des structures des deux chaînons éthénoidiques. Par contre, *Wallach* et *Köhler*<sup>3</sup>) ont obtenu, en hydrogénant l'eucarvone dans semblables conditions, 14 à 20% de tétrahydro-eucarvéol, à côté du dihydro-eucarvéol.

Le tétrahydro-ionol préparé par hydrogénation au nickel et purifié par l'intermédiaire de l'allophanate par *Kandel*, possède des caractères différents de ceux de la préparation que nous avons atteinte par l'hydrogénation en milieu acétique, au contact de Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* :

	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	RM <sub>D</sub> tr.	RM <sub>D</sub> calc.	alloph. p. de f.
<i>Kandel</i> . . . . .	0,9079	1,4717	61,03	61,55	164°
notre préparation . . .	0,9158	1,47702	61,16	61,55	162—162,5°

La tétrahydro-ionone correspondant à l'alcool décrit par *Kandel* a donné une semicarbazone p. de f. 194—195°; la cétone obtenue par l'oxydation du tétrahydro-ionol préparé par nous a livré la semicar-

<sup>1</sup>) *Palfray*, *Sabetay*, *Kandel*, C. r. **203**, 1377 (1936); *Kandel*, C. r. **205**, 63, 994 (1937); *Kandel*, Thèse, Paris, 1938; *Kandel*, Ann. Chim. [11] **11**, 73 (1939).

<sup>2</sup>) Cette hydrogénation que les auteurs ont réalisée à 50—65° sous la pression de 150 kgs. s'effectue aisément à cette température à la pression atmosphérique, sur le même catalyseur, et se révèle plus sélective que sous pression élevée (Voy. partie expérimentale; Cfr. *Ruzicka*, *Fischer*, Helv. **17**, 638 (1934)).

<sup>3</sup>) *Wallach*, *Köhler*, A. **339**, 106 (1905).

bazone p. de f. 183—184° déjà décrite par *Ruzicka*<sup>1)</sup>, par *Gould* et *Thomson*<sup>2)</sup>. *Kandel* n'a trouvé d'explication au désaccord entre le p. de f. qu'il a observé et celui qu'ont constaté ces auteurs que dans un défaut de pureté des préparations précédemment décrites ou dans l'incorrection de l'observation de leur point de fusion. Cet auteur n'a pas considéré qu'il existerait des tétrahydro-ionones stéréoisomères. D'après les caractères de tétrahydro-ionols précités et les règles d'*Auwers-Skita*, l'alcool décrit par *Kandel* peut être le trans-tétrahydro-ionol, et celui que nous décrivons le cis-tétrahydro-ionol<sup>3)</sup>.

Déjà *Ruzicka* avait admis, en s'appuyant sur la formation de la liaison cyclénique de la  $\beta$ -ionone par déshydratation, que la tétrahydro-ionone dont la semicarbazone a p. de f. 183—184° posséderait la structure cis. Toutefois, nous savons maintenant que la structure du corps saturé dépend des conditions de l'hydrogénation, en accord avec les règles générales.

L' $\alpha$ -ionone, la méthyl- $\alpha$ -ionone, le  $\beta$ -ionol, le dihydro- $\beta$ -ionol possèdent un atome de C asymétrique, le dihydro- $\alpha$ -ionol, la tétrahydro-ionone en possèdent deux, le dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol, les tétrahydro-ionols en ont trois, et le tétrahydro-méthyl-ionol quatre. Les produits actifs n'ont pas été isolés.

Voici les caractères physiques des préparations que nous avons réalisées (voir tableaux p. 2155 et 2156).

La  $\beta$ -ionone est plus dispersive que l' $\alpha$ -ionone<sup>4)</sup>, de telle sorte que les mélanges d' $\alpha$ -ionone et de  $\beta$ -ionone, exempts d'autres constituants ou renfermant des produits fonctionnellement différenciés et de dispersion connue, peuvent être analysés avec une bonne précision en considérant les valeurs de la dispersion de réfraction. Cette méthode d'examen est mieux accessible que la spectrométrie d'absorption, celle-ci ne prend de valeur que lorsque la proportion de  $\beta$ -ionone est faible.

Le cis-tétrahydro-ionol, le tétrahydro-méthyl-ionol, le trans-tétrahydro-ionol (*Kandel*), les tétrahydro-ionones (*Kandel*<sup>5)</sup>, *Ruzicka*, *Seidel*, *Schinz*<sup>6)</sup>), les tétrahydro-ionanes (*Kandel*; *Ruzicka* et *Seidel*<sup>7)</sup>) montrent des valeurs de réfraction moléculaire basses ( $EM_D$  0,2 à 0,5).

<sup>1)</sup> *Ruzicka*, *Helv.* **2**, 359 (1919).

<sup>2)</sup> *Gould*, *Thomson*, *Am. Soc.* **57**, 340 (1935).

<sup>3)</sup> Cfr. plus loin, structure des ionanes décrits par *Ruzicka*, *Seidel* et par *Kandel*.

<sup>4)</sup> Cfr. cétones diéniques: eucarvone,  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 200$ ; méthyl-1-dichlorométhyl-1-cyclohexadiène-2,4-one-(6),  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 201$ : v. *Auwers*, *Eisenlohr*, *J. pr.* [2] **84**, 81, 82 (1911).

<sup>5)</sup> *Kandel*, Thèse, **36**, Paris, 1938.

<sup>6)</sup> *Ruzicka*, *Seidel*, *Schinz*, *Helv.* **16**, 1143 (1933).

<sup>7)</sup> *Ruzicka*, *Seidel*, *Helv.* **19**, 424 (1936). L'ionane de ces auteurs serait le dérivé cis (ou riche en dérivé cis), obtenu par réduction *Kishner-Wolff* de la semicarbazone de la tétrahydro-ionone. En effet ses caractéristiques sont plus élevées ( $d_4^{19} = 0,8292$ ;  $n_D^{19} = 1,4563$ ;  $RM_D = 59,77$ ) que celles de l'ionane de *Kandel* ( $d_4^{20} = 0,8249$ ;  $n_D^{20} = 1,4538$ ;  $RM_D = 59,79$ ). Nous devons donc attribuer à ce dernier la structure trans, ou lui reconnaître une plus grande richesse en trans-ionane.

	$\alpha$ -ionone	$\beta$ -ionone	Méthyl- $\alpha$ -ionone	Tétra-hydro-ionol	Tétra-hydro-méthyl-ionol
p. d'éb./1 mm. . . . .	80-82°	88-90°	93-94°	93-94°	102-103°
p. d'éb./10 mm. . . . .	121-122°	128-129°	130-131°	130-131°	138-139°
$d_4^{20}$ . . . . .	0,9319	0,9448	0,9345	0,9158	0,9159
$n_D^{20}$ . . . . .	1,49422	1,51002	1,49801	1,47450	1,47644
$n_D^{20}$ . . . . .	1,49818	1,51948	1,50188	1,47702	1,47888
$n_F^{20}$ . . . . .	1,50780	1,53272	1,51125	1,48314	1,48480
$(n_F - n_C) \times 10^4$ . . . . .	135,8	187,0	132,4	86,4	83,6
$\delta$ (Darmois) . . . . .	145,7	197,9	141,8	94,3	91,3
$RM_D$ . . . . .	60,46	61,78	65,10	61,16	65,69
$EM_D$ . . . . .	+1,35	+2,67	+1,37	-0,40	-0,484
$E\Sigma_D$ . . . . .	+0,71	+1,39	+0,665	-0,20	-0,23
$RM_F - RM_C$ . . . . .	1,39	1,87	1,45	0,95	0,98
$E\Sigma_{F-C}$ disp. . . . .	+25,5%	+69,3%	+22,6%	+2,8%	-1,5%
$M \times n_D^{20}$ trouvé . . . . .	287,85	292,0	309,77	292,8	313,8
» calculé <sup>1)</sup> . . . . .	283,49	283,49	304,04	290,4	310,8
$\Delta M \times n_D^{20}$ <sup>2)</sup> . . . . .	+4,36	+8,51	+5,73	+2,4	+3,0
<i>Tensions superficielles (dynes/cm.)</i>					
I $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \dots\dots\dots \\ d \dots\dots\dots \\ t_1 \dots\dots\dots \end{array} \right.$	32,45 0,9338 17,5°	34,41 0,9517 11°	32,94 0,9409 12°	31,18 0,9215 12,8°	32,05 0,9235 10,2°
II $\left\{ \begin{array}{l} \gamma \dots\dots\dots \\ d \dots\dots\dots \\ t_2 \dots\dots\dots \end{array} \right.$	28,35 0,9010 60,5°	29,68 0,9136 60°	28,27 0,9033 60,5°	27,13 0,8842 60°	27,85 0,8846 60°
$-\Delta\gamma/\Delta t$ . . . . .	0,097	0,097	0,097	0,086	0,085
$-\Delta d/\Delta t$ . . . . .	0,00077	0,00078	0,00077	0,00078	0,00078
$\gamma_{20}$ . . . . .	32,21	33,34	32,17	30,58	31,30
<i>Cohésions spécifiques</i>					
$t_1$ . . . . .	7,082	7,540	7,128	6,895	7,073
$t_2$ . . . . .	6,412	6,620	6,378	6,253	6,416
<i>Parachors</i>					
I . . . . .	491,1	489,0	525,0	509,4	546,8
II . . . . .	492,1	490,9	526,3	511,6	551,1
Calculé (Sugden) . . . . .	500,1	500,1	539,1	533,1	572,1
E I . . . . .	-9,0	-11,0	-14,1	-23,7	-25,3
E II . . . . .	-8,0	-9,2	-12,8	-21,5	-21,0
E I—E II . . . . .	1,0	1,8	1,2	2,2	4,3
<i>Energies superficielles moléculaires (ergs/cm<sup>2</sup>)</i>					
I . . . . .	1131	1184	1197	1119	1203
II . . . . .	1012	1050	1056	1003	1075
<i>k (Ramsay-Shields-Eötvoös)</i>					
	2,86	2,74	2,94	2,46	2,57

Bibliographies (voir page de texte suivante).

	Dihydro- $\alpha$ -ionol	Dihydro- $\beta$ -ionol	Dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol	Acétate du dihydro- $\alpha$ -ionol	Acétate du dihydro- $\beta$ -ionol	Acétate du dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol	
p. d'éb./1 mm.	89-90°	96-97°	99-100°	94-95°	100-101°	104-105°	
p. d'éb./10 mm.	126-127°	132-133°	136-138°	131-132°	137-138°	141-142°	
$d_4^{20}$ . . . . .	0,9214	0,9231	0,9239	0,9401	0,9412	0,9399	
$n_C^{20}$ . . . . .	1,48399	1,48491	1,48671	1,46592	1,46650	1,46776	
$n_D^{20}$ . . . . .	1,48692	1,48782	1,48970	1,46866	1,46924	1,47052	
$n_F^{20}$ . . . . .	1,49404	1,49489	1,49695	1,47531	1,47588	1,47720	
$(n_F - n_C) \times 10^4$	100,5	99,8	102,4	93,9	93,8	94,4	
$\delta$ (Darmon) . . .	109,1	108,1	110,8	99,9	99,7	100,4	
$RM_D$ . . . . .	61,24	61,22	65,75	70,53	70,51	74,94	
$EM_D$ . . . . .	+ 0,15	+ 0,13	+ 0,04	+ 0,08	+ 0,06	- 0,13	
$E\Sigma_D$ . . . . .	+ 0,08	+ 0,07	+ 0,02	+ 0,04	+ 0,03	- 0,06	
$RM_F - RM_C$ . . .	1,07	1,07	1,17	1,21	1,208	1,29	
$E\Sigma_{F-C}$ disp. . . .	+ 5,4%	+ 5,4%	+ 8%	+ 3,1%	+ 3,0%	+ 3,6%	
$M \times n_D^{20}$ trouvé	291,70	292,1	313,14	349,85	349,98	370,90	
» calculé <sup>1)</sup>	289,22	289,22	309,75	347,25	347,25	367,80	
$\Delta M \times n_D^{20}$ . . .	+ 2,48	+ 2,88	+ 3,39	+ 2,60	+ 2,73	+ 3,10	
<i>Tensions superficielles (dynes/cm).</i>							
I	$\gamma$ . . . . .	31,06	32,33	30,98	29,46	29,45	29,19
	$d$ . . . . .	0,9229	0,9285	0,9274	0,9389	0,9393	0,9397
	$t_1$ . . . . .	18°	12,8°	15,6°	21,5°	22,5°	23,0°
II	$\gamma$ . . . . .	27,60	28,19	27,43	25,93	26,20	25,83
	$d$ . . . . .	0,9803	0,8915	0,8916	0,9102	0,9103	0,9087
	$t_2$ . . . . .	60°	60°	61°	59,5°	59,5°	59,5°
$-\Delta\gamma/\Delta t$ . . . .	0,083	0,090	0,080	0,093	0,088	0,092	
$-\Delta d/\Delta t$ . . . .	0,00078	0,00078	0,00077	0,00076	0,000785	0,00079	
$\gamma_{20}$ . . . . .	30,90	31,68	30,64	29,60	29,67	29,47	
<i>Cohésions spécifiques</i>							
$t_1$ . . . . .	6,858	7,188	6,823	6,401	6,396	6,349	
$t_2$ . . . . .	6,318	6,444	6,270	5,810	5,871	5,798	
<i>Parachors</i>							
I . . . . .	501,9	502,7	534,7	591,1	590,8	625,3	
II . . . . .	505,1	507,1	539,4	590,6	592,0	625,7	
(Calculé Sugden)	522,1	522,1	561,1	604,7	604,7	643,7	
E I . . . . .	- 20,2	- 19,4	- 26,4	- 13,6	- 13,9	- 18,4	
E II . . . . .	- 17,0	- 15,0	- 21,7	- 14,1	- 12,7	- 18,0	
E I—E II . . . . .	3,2	4,4	5,3	- 0,5	1,2	0,4	
<i>Energies superficielles moléculaires (ergs/cm<sup>2</sup>)</i>							
I . . . . .	1106	1147	1151	1181	1180	1216	
II . . . . .	1007	1028	1047	1061	1072	1099	
<i>k (Ramsay-Shields-Eötvs)</i>							
	2,36	2,52	2,35	3,16	2,92	3,21	

Bibliographies (voir page de texte suivante).

De même, l'examen du produit de réfraction moléculaire  $M \times n_D$  d'*Eisenlohr* fait apparaître des influences structurales caractéristiques<sup>3</sup>).

Les parachors des produits étudiés sont tous fortement déprimés. Ce phénomène ne semble pas être déterminé d'une façon notable par l'association, car les valeurs de la constante d'*Eötvo's* sont supérieures à 2,3. La différence la plus faible, constatée chez l' $\alpha$ -ionone, entre la valeur de parachor calculée d'après *Sugden* et la valeur P déduite des mesures, est notablement supérieure à la somme des décrets dus à la répartition des substitutions nucléaires, et notamment à la gemination des méthyles en 1<sup>4</sup>).

L'effet le plus influent est donc lié à la chaîne aliphatique oxygénée. Le parachor peut être considéré comme dépendant du volume moléculaire<sup>5</sup>), la structure des ionones doit donc être particulièrement ramassée, ce qui paraît impliquer la structure cis (H, H) en  $\alpha, \beta$  du carbonyle et une structure presque bicyclique des alcools. La formation d'ionènes, les valeurs de la réfraction moléculaire appuient cette interprétation. Les effets de la ramification sur l'orientation des liaisons d'une chaîne aliphatique semblent se perpétuer au delà des atomes de carbone en  $\alpha$ <sup>6</sup>). Il apparaît peu probable que les ionones puissent exister sous la forme trans (H, H en  $\alpha, \beta$  de CO), le groupe acétyle étant «appelé» vers le cycle. L'examen des modèles tétraédriques montre que la chaîne latérale doit être plus repliée chez les alcools que chez les cétones, et de fait, le parachor des alcools est plus profondément déprimé, la ramification de la chaîne latérale accentuant cet effet chez le dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol.

Cet effet de «repliement» de chaîne est similaire à celui par lequel *Müller* a tenté d'expliquer les singularités physiques des corps des séries citronnelle, géranique<sup>7</sup>).

<sup>1</sup>) *Eisenlohr, Wöhlisch, B. 53, 1755 (1920); Eisenlohr, B. 53, 2057 (1920); 54, 299 (1921); Eisenlohr, Gorr, Fortschr. Ch., Physik, physik. Chem., [B.] 18, n° 9, 1—48 (1925).*

<sup>2</sup>) Valeurs tirées de la littérature pour l' $\alpha$ -ionone ( $\Delta n/\Delta t = 0,00044$ ):

+ 4,36 (*Tiemann, B. 31, 871 (1898)*).

+ 4,51 (*Chuit, Rev. gén. Chim. 6, 432 (1903)*).

+ 6,53 (*v. Auwers, Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 17 (1911)*).

+ 4,05 (*Ruzicka, Seidel, Firmenich, Helv. 24, 1434 (1941)*).

Pour la  $\beta$ -ionone:

+ 8,54 (*Tiemann*); + 8,43; + 8,41 (*Chuit*); + 8,46 (*v. Auwers, Eisenlohr*); + 8,21 (*Ruzicka, Seidel, Firmenich*).

<sup>3</sup>) Cfr. *Eisenlohr, Gorr, loc. cit.*; entre les tétrahydro-ionols cis et trans nous aurions E cis/E trans = 1,8.

<sup>4</sup>) *Sugden, Wilkins, Soc. 1927, 142; Mumford, Philipps, Soc. 1929, 2112; Cfr. Sugden, Soc. 1928, 410; Vogel, Soc. 1928, 2010.*

<sup>5</sup>) Cependant les dimensions du parachor ( $M T^{-2} L^3$ ) ne permettent guère de le définir physiquement (Cfr. *Desreux, Bull. Soc. Chim. Belg. 44, 281 (1935)*).

<sup>6</sup>) Cfr. *Hückel, Molekülform und Reaktionsgeschwindigkeit, in „Theoretische Grundlagen der organischen Chemie“, 2ème éd. 2, 257, Leipzig, 1935.*

<sup>7</sup>) *Müller, B. 74, 1747 (1941); Fette und Seifen, 49, 577 (1942). L'«inflexion annulaire» de ces corps est également témoinnée par l'étude de leur diffraction des rayons X, voy. *Vaidyanathan, Indian J. Phys. 3, 371 (1928).**

Des dérivés benzylés de phénols<sup>1)</sup>, des dérivés du diphenyl-méthane, du diphenyl-éthane<sup>2)</sup> présentent de semblables effets.

La variation du parachor suivant celle de la température doit être liée au fait que la mesure des tensions superficielles a été effectuée au contact de l'air et non de la vapeur seule<sup>3)</sup> et par ailleurs à la possibilité que les corps examinés s'écartent de la loi de *McLeod*  $\gamma = C(D - d)^4$ , l'exposant pouvant être différent de 4<sup>4)</sup>.

Il ne semble pas que l'anomalie de parachor puisse s'expliquer, au moins en partie, par la formation de sortes de liaisons chélatiques. L'édification de semblables structures n'expliquerait pas la persistance des anomalies chez les tétrahydro-ionols. Elle procède d'ailleurs d'un mécanisme bien défini<sup>5)</sup>, difficilement acceptable dans le cas présent. Elle détermine des particularités explicites de l'effet *Raman*<sup>6)</sup>; or, anticipant sur une communication prochaine, nous pouvons annoncer que l'effet *Raman* des corps étudiés ne les justifie pas.

Les constantes diélectriques et les moments dipolaires ont été déterminés:

	$\epsilon$	t	$\mu 10^{18}$
$\alpha$ -ionone . . . . .	10,78	19,2 <sup>0</sup>	3,21
$\beta$ -ionone . . . . .	11,66	24,5 <sup>0</sup>	3,26
dihydro- $\alpha$ -ionol . . . . .	3,66	24,5 <sup>0</sup>	1,45
dihydro- $\beta$ -ionol . . . . .	3,76	24,5 <sup>0</sup>	1,51
acétate du dihydro- $\alpha$ -ionol . .	3,82	25,0 <sup>0</sup>	1,74
acétate du dihydro- $\beta$ -ionol . .	3,70	20,0 <sup>0</sup>	1,67

Les moments dipolaires des ionones traduisent parfaitement leur nature de cétones  $\alpha$ -éthénoïdiques. Ceux des dihydro-ionols sont de l'ordre des moments dipolaires de cyclanols<sup>7)</sup> et paraissent ainsi confirmer la structure pseudo-cyclique à laquelle se prêterait l'enroulement du chaînon butanolique. Le relèvement de la valeur de  $\mu$  en passant aux acétates est normal, cette valeur est surtout déterminée par l'élément carboxyle.

On peut déduire de ces mesures que l'ordre de symétrie est conservé dans chacune des séries  $\alpha$  et  $\beta$ .

<sup>1)</sup> *Harkins, Ewing, Am. Soc. 41, 1977 (1919).*

<sup>2)</sup> *Ewing, Lamb, Am. Soc. 58, 2455 (1936).*

<sup>3)</sup> Cfr. *Richards, Carver, Am. Soc. 43, 845 (1921).*

<sup>4)</sup> Cfr. *Desreux, Bull. Soc. Chim. Belg. 44, 250 (1935).*

<sup>5)</sup> Cfr. *Diehl, Chem. Rev. 21, 38 et suiv. (1937); Buehler, Gardner, Clemens, J. Org. Chem. 2, 171 (1938).*

<sup>6)</sup> Cfr. *Bonino, Manzoni-Ansidei, Rolla, Riv. sci. prog. tecn. Econ. naz. [2] 8 II, 346. (1937); Bonino, Manzoni-Ansidei, ibid., 348, 349, 352 (1937).*

<sup>7)</sup> Cfr. *Pascal, in Traité de Chimie organique de Grignard, 2, 499, Paris, 1936.*



### Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Melle *D. Hohl*.

Les points de fusion sont corrigés.

*α-Ionone.* L'*α-ionone* a été purifiée par l'intermédiaire de sa combinaison hydrogénosulfitique cristallisée, de la manière habituelle. La semicarbazone avait p. de f. 142—143° alors que *Tiemann, Krüger* indiquent 137—138°<sup>1)</sup>. Ce point de fusion a été constaté sur plusieurs préparations et l'hydrolyse phtalique de l'une d'entre elles nous a livré de l'*α-ionone* dont la dispersion  $n_D - n_C$  était normale (0,01356). La phényl-4-semicarbazone, préparée de la manière usuelle, avait p. de f. 186,5—187°. Elle se trouve décrite pour la première fois.

3,985 mgr. de subst. ont donné 10,740 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,930 mgr. H<sub>2</sub>O.

3,745 mgr. de subst. ont donné 0,4439 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°; 719 mm.).

C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé	C 73,79	H 8,37	N 12,92%
	Trouvé	„ 73,50	„ 8,23	„ 13,02%

La dinitro-2,4-phénylhydrazone a p. de f. 151°<sup>2)</sup>.

*β-Ionone.* La *β-ionone* a été obtenue à partir de sa semicarbazone. 42 gr. de semicarbazone p. de f. 148,5—149°, cristaux de couleur crème, jaunissant à chaud (100° et au-dessus) ont été hydrolysés par l'action d'acide phtalique (51 gr. d'anhydride phtalique) en présence de 250 cm<sup>3</sup> d'eau et d'un courant de vapeur. Il a été obtenu 30,4 gr. d'*ionone* (94 % théorique).

La phényl-4-semicarbazone préparée de la manière usuelle (action de phényl-4-semicarbazide en milieu acétique) a p. de f. 157,5—158°. Par contre, par l'action d'aniline à 180° sur la semicarbazone il a été obtenu une phényl-semicarbazone p. de f. 151—152° et dont le mélange à parties égales avec la première fond à 144—148°. La phényl-semicarbazone p. de f. 158° est stable à l'air et à la lumière dans les conditions où la seconde s'altère rapidement en jaunissant.

4,015 mgr. de subst. p. de f. 158° ont donné 10,840 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,020 mgr. H<sub>2</sub>O.

3,790 mgr. de subst. p. de f. 158° ont donné 0,4420 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (20°; 730 mm.).

3,860 mgr. de subst. p. de f. 152° ont donné 10,420 mgr. CO<sub>2</sub> et 2,900 mgr. H<sub>2</sub>O.

6,185 mgr. de subst. p. de f. 152° ont donné 0,7223 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (19°; 725 mm.).

C <sub>20</sub> H <sub>27</sub> ON <sub>3</sub>	Calculé	C 73,79	H 8,37	N 12,92%
	Trouvé	„ 73,63	„ 8,42	„ 13,05%
	»	„ 73,62	„ 8,41	„ 13,02%

*Méthyl-α-ionone.* La préparation a été effectuée à partir de la semi-carbazone p. de f. 203,5—204°, dans les conditions de régénération des cétones fragiles étudiées par *Kon*<sup>3)</sup>. La phényl-semicarbazone p. de f. 181,5—182°, la dinitro-2,4-phénylhydrazone p. de f. 163,5 à 164°, seront décrites relativement à d'autres travaux. La cétone est

<sup>1)</sup> *Tiemann, Krüger*, B. **31**, 189 (1893); Cfr. *Schmidt*, Z. angew. Ch. **13**, 189 (1900).

<sup>2)</sup> *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 19 (1941); *Kandel*, Thèse, 13, Paris, 1938, indique 147—148°.

<sup>3)</sup> *Kon*, Soc. **1930**, 1617.

insoluble dans la solution de sulfite de sodium selon *Burgess*. Traitée par l'hydroxylamine dans des conditions analytiques rapportées précédemment<sup>1)</sup>, elle consomme 0,996 mol. d'hydroxylamine en 3 heures, 1,03 en 6 heures (moyenne d'essais concordants). 0,2 gr. traités par l'hypoiodite de sodium selon *Köster*<sup>2)</sup> ont donné 0,173 gr. d'iodoforme isolé (45 % théorique).

*Enolisations*. Mises au contact de la solution d'éthylate de sodium dans l'alcool éthylique, l' $\alpha$ -ionone et la  $\beta$ -ionone ont donné aussitôt d'intenses colorations brun rouge<sup>3)</sup>. La solution de méthyl- $\alpha$ -ionone est demeurée incolore. Seules aussi les deux premières cétones ont précipité le réactif de *Zappi*<sup>4)</sup>.

*Réaction de Legal* (mode opératoire voy.<sup>5)</sup>). L' $\alpha$ -ionone et la  $\beta$ -ionone ont donné après alcalinisation une coloration mauve à lie de vin, qui sous l'action d'acide acétique est devenue bleu méthylène intense pour la première cétone, bleu indigo également intense pour l'autre; ces colorations sont demeurées sans atténuation durant 24 heures. La méthyl- $\alpha$ -ionone a donné une coloration violet mauve en milieu alcalin, accusée par l'ébullition, effacée par l'addition d'acide acétique.

*Réaction de Rosenthaler*. (Voy. égal.<sup>5)</sup>.) Au contact de vanilline en solution chlorhydrique l' $\alpha$ -ionone a donné une coloration rosée, virant au gris bleu par l'ébullition, effacée par l'addition d'eau, la méthyl- $\alpha$ -ionone a donné une coloration violet mauve, accusée par l'ébullition, effacée par l'addition d'eau. La  $\beta$ -ionone a donné une coloration rouge cerise, passant au brun foncé par l'ébullition, au brun terreux par dilution aqueuse.

*Réaction Ehrlich-Müller*<sup>6)</sup>. Comme indiqué par *Müller*, l' $\alpha$ -ionone ne donne aucune coloration, la méthyl- $\alpha$ -ionone ne réagit pas non plus. Par contre la  $\beta$ -ionone donne la coloration caractéristique annoncée. Cette réaction est déjà sensible avec le mélange de 2%  $\beta$ -ionone et de 98% d' $\alpha$ -ionone.

*Réaction de Hanriot*<sup>7)</sup>. La solution de  $\beta$ -ionone dans l'acide chlorhydrique est rouge cerise et non jaune or comme annoncé. Elle évolue comme indiqué par l'auteur.

*Dihydro-ionols*. Leur préparation a été effectuée de manière uniforme en traitant 0,1 mol. d'ionone dissous dans 250 cm<sup>3</sup> d'alcool bouillant par 3 fois la quantité théorique de sodium. Les produits obtenus avec un rendement presque quantitatif ont distillé de manière homogène. Ce sont des liquides visqueux, incolores, dont l'odeur assez forte rappelle celle des essences de santal (*Amyris*) des Indes-Occidentales, et dont la saveur est amère. Le dihydro- $\beta$ -ionol s'est solidifié après quelques heures, il a été recristallisé dans le pentane.

3,450 mgr. de dihydro- $\alpha$ -ionol ont donné 10,070 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,830 mgr. H<sub>2</sub>O

6,250 mgr. de dihydro- $\alpha$ -ionol ont donné 0,73 cm<sup>3</sup> corr. CH<sub>4</sub> (21,5°; 729 mm.)

3,495 mgr. de dihydro- $\beta$ -ionol ont donné 10,210 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,890 mgr. H<sub>2</sub>O

4,970 mgr. de dihydro- $\beta$ -ionol ont donné 0,58 cm<sup>3</sup> corr. CH<sub>4</sub> (22°; 730 mm.)

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O    Calculé C 79,51    H 12,33

          Trouvé „ 79,60    „ 12,42%, 1,02 H actif

          „    „ 79,67    „ 12,45%, 1,02 „    „

<sup>1)</sup> *Naves*, *Helv.* **26**, 172 (1943).    <sup>2)</sup> *Köster*, *J. pr.* [2] **143**, 249 (1938).

<sup>3)</sup> *Müller*, *Deutsche Parf. Z.* **27**, 140 (1941).

<sup>4)</sup> *Zappi*, *Bl.* [4] **51**, 54 (1932).

<sup>5)</sup> *Naves*, *Papazian*, *Helv.* **25**, 1034 (1942).

<sup>6)</sup> *Müller*, *J. pr.* [2] **151**, 233 (1938); **153**, 77 (1939); **154**, 179 (1940); *Deutsche Parf. Z.* **26**, 239 (1940); **27**, 190 (1941); **28**, 137 (1942).

<sup>7)</sup> *Hanriot*, 8th. International Congress of Applied Chem. **25**, 373, Washington, New-York, 1912; *cf.* *Tischer*, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Ch.* **243**, 117 (1936).

3,330 mgr. de dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol ont donné 9,735 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,660 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O    Calculé C 79,92    H 12,48%

          Trouvé    ,, 79,73    ,, 12,30%

*Allophanate du dihydro- $\beta$ -ionol.* 0,25 gr. de dihydro- $\beta$ -ionol ont été traités par 0,25 gr. de chlorure d'allophanyle, en présence de 5 cm<sup>3</sup> de benzène, à la température du laboratoire. Il a été obtenu 0,31 gr. d'allophanate recristallisé dans l'alcool 95%, sous la forme d'une poudre cristalline p. de f. 162,5—163<sup>o</sup> 1).

3,875 mgr. de subst. ont donné 9,075 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,230 mgr. H<sub>2</sub>O

4,000 mgr. de subst. ont donné 0,356 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (22,5<sup>o</sup>; 732 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>    Calculé C 63,78    H 9,29    N 9,93%

          Trouvé    ,, 63,87    ,, 9,32    ,, 9,90%

*Acétates des dihydro-ionols.* Les acétates ont été préparés par ébullition de deux heures d'un mélange de l'alcool, de 3 parties d'anhydride acétique et de 0,3 parties d'acétate de sodium anhydre.

4,140 mgr. d'acétate du dihydro- $\alpha$ -ionol ont donné 11,460 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,010 mgr. H<sub>2</sub>O

3,335 mgr. d'acétate du dihydro- $\beta$ -ionol ont donné 9,245 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,270 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>    Calculé C 75,57    H 11,00%

          Trouvé    ,, 75,67    ,, 10,84%

          ,,        ,, 75,60    ,, 10,97%

3,535 mgr. d'acétate de dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol ont donné 9,850 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,490 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>    Calculé C 76,12    H 11,19%

          Trouvé    ,, 76,00    ,, 11,05%

*Tétrahydro-ionol cis.* 2 gr. de dihydro- $\alpha$ -ionol traités au contact de nickel *Raney* en milieu alcoolique à 70<sup>o</sup> et à la pression atmosphérique n'ont absorbé, paresseusement, que 12 % théorique d'hydrogène.

2 gr. mis au contact de 1 gr. de Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* en présence d'acétate d'éthyle, à 60<sup>o</sup>, sous 800 mm. Hg n'ont absorbé que 17 % H<sub>2</sub> théorique en 1 heure.

10 gr. ont été hydrogénés en présence de 40 cm<sup>3</sup> d'acide acétique 90 % à 70<sup>o</sup> et de 2 gr. Pt(O<sub>2</sub>) *Adams* en 100 minutes (50 % en 25 minutes, 75 % en 37 minutes, 90 % en 50 minutes). Le produit brut a été traité à l'ébullition durant 1 heure, par 30 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique n de soude. Par distillation dans un ballon *Widmer*, il s'est comporté comme un corps homogène. L'odeur faible et tenace rappelait celles des gurjunènes et du cédrène.

3,720 mgr. de subst. ont donné 10,745 mgr. CO<sub>2</sub> et 4,380 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O    Calculé C 78,74    H 13,23%

          Trouvé    ,, 78,77    ,, 13,17%

*Allophanate du cis-tétrahydro-ionol.* 0,25 gr. de cis-tétrahydro-ionol, traités ainsi que le dihydro- $\beta$ -ionol, ont donné 0,29 gr. d'allophanate recristallisé dans l'alcool 95%, p. de f. 162—162,5<sup>o</sup>.

3,715 mgr. de subst. ont donné 8,610 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,240 mgr. H<sub>2</sub>O

4,170 mgr. de subst. ont donné 0,367 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (22<sup>o</sup>; 728 mm.)

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>ON<sub>3</sub>    Calculé C 63,33    H 9,93    N 9,85%

          Trouvé    ,, 63,21    ,, 9,76    ,, 9,76%

<sup>1)</sup> *Kandel* (Thèse, 25, Paris, 1938) indique p. de f. = 171,5<sup>o</sup>. L'existence de dihydro- $\beta$ -ionols inactifs stéréoisomères est peu vraisemblable.

*Tétrahydro-méthyl- $\alpha$ -ionol.* L'hydrogénation du dihydro-méthyl- $\alpha$ -ionol a été effectuée en milieu acétique, dans les mêmes conditions que celle du dihydro-ionol, et avec une semblable vitesse d'absorption.

4,310 mgr. de subst. ont donné 12,500 mgr. CO<sub>2</sub> et 5,080 mgr. H<sub>2</sub>O

C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O    Calculé C 79,16    H 13,30%  
 Trouvé „ 79,10    „ 13,19%

*Dihydro- $\alpha$ -ionone.* 10 gr. d' $\alpha$ -ionone, 1 gr. de catalyseur Ni *Raney*, 30 cm<sup>3</sup> d'alcool 95 % ont été agités dans l'hydrogène à 65°. La quantité théorique d'hydrogène a été absorbée en 40 minutes (50 % en 15 minutes; 75 % en 24 minutes; 90 % en 33 minutes). Le produit hydrogéné a été traité par l'hydrogénosulfite de sodium dans les conditions habituelles pour la réaction d' $\alpha$ -ionone. Il a été éliminé ainsi 0,2 gr. d' $\alpha$ -ionone (poids de cétone régénérée). Les 9,7 gr. de produit purifié ont été examinés sans distillation préalable:

$d_4^{20} = 0,9239$ ;  $n_D^{20} = 1,47596$ ;  $n_D^{20} = 1,47888$ ;  $n_F^{20} = 1,48597$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 100,1$ ; I CO = 279 soit 97%<sup>1</sup>).

La semicarbazone préparée au moyen d'acétate de semicarbazide et précipitant dès le mélange des réactifs, recristallisée dans l'alcool 70 %, a p. de f. 167—167,5<sup>0 2</sup>). La cétone a été régénérée de 5 gr. de semicarbazone par hydrolyse oxalique et distillée:

p. d'éb. = 119—120°/10 mm.;  $d_4^{20} = 0,9233$ ;  $n_C^{20} = 1,47484$ ;  $n_D^{20} = 1,47778$ ;  $n_F^{20} = 1,48486$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 100,2$ ;  $\delta$  (*Darmois*) = 108,5; RM<sub>D</sub> = 59,52; EM<sub>D</sub> = - 0,05; M  $\times$   $n_D^{20} = 287,0$  (Calculé = 284,66). Ces caractères sont très voisins de ceux mentionnés par *Ruzicka, Fischer*<sup>3</sup>), par *Kandel*<sup>4</sup>).

3,750 mgr. de subst. ont donné 9,220 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,400 mgr. H<sub>2</sub>O

3,630 mgr. de subst. ont donné 0,534 cm<sup>3</sup> corr. N<sub>2</sub> (20°; 732 mm.)

C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>    Calculé C 66,90    H 10,03    N 16,35%  
 Trouvé „ 67,05    „ 10,14    „ 16,51%

La semicarbazone de la dihydro- $\alpha$ -ionone a été obtenue également par l'hydrogénation de la semicarbazone de l' $\alpha$ -ionone. 2,030 gr. de cette dernière, 40 cm<sup>3</sup> d'alcool 95 %, 5 gr. de catalyseur Ni *Raney* ont absorbé à 65°, en 220 minutes, 215 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (20°, 730 mm.), soit 1,01 mol. Recristallisée dans l'alcool 70 %, la semicarbazone avait p. de f. 167—167,5° et ne montrait pas de dépression en mélange avec la préparation obtenue de dihydro- $\alpha$ -ionone.

*Dihydro-ionol par hydrogénation au contact de catalyseur Ni Raney.* 20 gr. d' $\alpha$ -ionone ont été hydrogénés en présence de 5 gr. de catalyseur au nickel et de 50 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95 %, à 65°. En 22 heures, il a été absorbé 5125 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (20°, 732 mm.), dont

<sup>1</sup>) Technique: voy. Helv. **22**, 646 (1939). L'oximation suiv. Helv. **26**, 163, 172 (1943) donne I CO = 254,0 (88,0%).

<sup>2</sup>) *Kandel*, Thèse, 14, Paris, 1938, indique p. de f. 171—172°.

<sup>3</sup>) *Ruzicka, Fischer*, Helv. **17**, 638 (1934).

<sup>4</sup>) *Kandel*, loc. cit. p. 14. La valeur RM<sub>D</sub> expérimentale calculée par cet auteur est inexacte. La valeur vraie est 59,44. Il en est d'ailleurs de même de la presque totalité des autres valeurs RM<sub>D</sub> de sa publication.

50 % en 38 minutes, 75 % en 7 heures 30 minutes, 90 % en 15 heures. Le produit obtenu, non homogène, avait pour caractères:

p. d'éb. = 93—95°/1,3 mm.;  $d_4^{20} = 0,9190$  à  $0,9192$ ;  $n_D^{20} = 1,4787$  à  $1,4799$ ,

et l'ensemble des fractions distillées:

$d_4^{20} = 0,9191$ ;  $n_C^{20} = 1,47682$ ;  $n_F^{20} = 1,48616$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 94,0$ ;  $RM_D = 60,58$ .

3,390 mgr. de subst. ont donné 9,890 mgr.  $CO_2$  et 3,700 mgr.  $H_2O$

6,280 mgr. de subst. ont donné  $0,87 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$  corr. ( $21,5^\circ$ ; 733 mm.)

$C_{13}H_{24}O$  Calculé C 79,51 H 12,33%

Trouvé ,, 79,56 ,, 12,21% H actif 0,436% (soit 84,8% d'alcools)

L'oximation dans les conditions les plus favorables à la réaction de la dihydro- $\alpha$ -ionone a indiqué 22,2 % de cétones ( $I \text{ CO} = 64$ ). La valeur de dispersion de réfraction indique 40 à 45 % de produits mono-éthénoïdiques. Le produit contient donc à la fois de la dihydro-ionone, du dihydro-ionol, de la tétrahydro-ionone, du tétrahydro-ionol<sup>1</sup>).

*cis-tétrahydro-ionone*. 1,5 gr. de *cis-tétrahydro-ionol* dissous dans  $15 \text{ cm}^3$  d'acide acétique ont été oxydés à  $45\text{--}50^\circ$  par 0,82 gr. de trioxyde chromique ajouté en solution aqueuse concentré. Le produit brut provenant de l'oxydation, traité par l'acétate de semicarbazide, a donné 1,2 gr. de semicarbazone recristallisée dans l'alcool 95 %, en feuillets nacrés p. de f. =  $183\text{--}184^\circ$ .

3,790 mgr. de subst. ont donné 9,225 mgr.  $CO_2$  et 3,600 mgr.  $H_2O$

3,230 mgr. de subst. ont donné  $0,485 \text{ cm}^3$  corr.  $N_2$  ( $22^\circ$ ; 731 mm.)

$C_{14}H_{27}ON_3$  Calculé C 66,34 H 10,75 N 16,59%

Trouvé ,, 66,35 ,, 10,63 ,, 16,71%

0,5 gr. de semicarbazone ont été transformés en dinitro-2,4-phénylhydrazone de la manière usuelle. Il a été obtenu 0,5 gr. de ce dérivé recristallisé dans l'alcool 95 %, sous la forme d'une poudre orangé clair, p. de f. =  $120\text{--}120,5^\circ$ .

3,835 mgr. de subst. ont donné 8,505 mgr.  $CO_2$  et 2,600 mgr.  $H_2O$

3,960 mgr. de subst. ont donné  $0,529 \text{ cm}^3$  corr.  $N_2$  ( $20,5^\circ$ ; 731 mm.)

$C_{15}H_{28}O_4N_4$  Calculé C 60,60 H 7,50 N 14,89%

Trouvé ,, 60,48 ,, 7,58 ,, 14,94%

*Ionène (triméthyl-1,1,6-tétraline)*. 20 gr. d' $\alpha$ -ionone ont été déshydratés au moyen d'iode suivant la technique de *Bogert* et *Fourmann*<sup>2</sup>). Il a été obtenu 67 % d'ionène ayant pour caractères<sup>3</sup>):

p. d'éb. =  $107\text{--}108^\circ/10 \text{ mm.}$ ;  $d_4^{20} = 0,9370$ ;  $n_C^{20} = 1,52187$ ;  $n_D^{20} = 1,52542$ ;  $n_F^{20} = 1,53610$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 142,3$ ;  $\delta$  (*Darmois*) = 151,7;  $RM_D = 56,95$ ;  $EM_D = +0,52$ ;  $EE \text{ disp.}_F - C = +12,2\%$ ;  $M \times n_D^{20} = 265,7$  (calc. = 262,65);

<sup>1</sup>) Cfr. *Kandel*, Thèse, 19, Paris, 1938.

<sup>2</sup>) *Tiemann*, *Krüger* ont indiqué (*B.* 26, 2693 (1893)):  $d_4^{20} = 0,9338$ ;  $n_D^{20} = 1,5244$ ; *Bogert*, *Fourmann* (*Am. Soc.* 55, 4674 (1933)); Cfr. *Bogert*, *Davidson*, *Apfelbaum*, *Am. Soc.* 56, 959 (1934):  $d_4^{20} = 0,9303$ ;  $n_D^{20} = 1,5225$ ; *Müller* (*J. pr.* [2] 151, 250 (1938)):  $d_4^{20} = 0,9356$ ;  $n_D^{20} = 1,5257$ .

<sup>3</sup>) *Pope*, *Bogert* (*J. Org. Chem.* 2, 283 (1938)) indiquent pour le produit synthétique: p. d'éb. =  $103\text{--}104^\circ/4 \text{ mm.}$ ;  $d_4^{25} = 0,9392$ ;  $n_D^{25} = 1,5280$ . Cfr. existence d'ionènes isomères ( $\alpha$ : dérivant de tétrahydro-1,2,3,9-naphtalène;  $\beta$ : dér. de tétrahydro-1,2,3,4-naphtalène): *Müller*, *J. pr.* [2] 154, 82 (1939).

se présentant comme liquide incolore, d'odeur pétrolique.

3,550 mgr. de subst. ont donné 11,650 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,360 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	Calculé	C 89,58	H 10,42%
	Trouvé	,, 89,50	,, 10,59%

20 gr. d' $\alpha$ -ionone traités au reflux par 40 gr. de solution aqueuse à 62 % d'acide orthophosphorique ont donné 65 % d'ionène dont les caractères ne différaient de ceux précités que dans la limite des erreurs de mesure.

*Méthyl-ionène (tétraméthyl-1, 1, 6, 7-tétraline)*. 20 gr. de méthyl- $\alpha$ -ionone ont été traités de la même manière. Il s'est fait au contact d'iode un fort résidu goudronneux (5 gr.) et il a été obtenu finalement 2,9 gr. (1er essai) et 2,5 gr. (2ème essai) de méthyl-ionène ayant pour caractères<sup>1)</sup>:

p. d'éb. = 120—122°/10 mm.;  $d_4^{20} = 0,9358$ ;  $n_C^{20} = 1,51971$ ;  $n_D^{20} = 1,52398$ ;  $n_F^{20} = 1,53433$ ;  $(n_F - n_C) \times 10^4 = 146,2$ ;  $\delta$  (Darmois) = 156,2;  $RM_D = 61,52$ ;  $EM_D = + 0,47$ ;  $E\Sigma \text{ disp.}_{F-C} = + 17,5\%$ ;  $M \times n_D^{20} = 286,7$  (calc. = 286,5);

se présentant comme liquide mobile, d'odeur agréable.

3,525 mgr. de subst. ont donné 11,520 mgr. CO<sub>2</sub> et 3,400 mgr. H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>	Calculé	C 89,29	H 10,71%
	Trouvé	,, 89,13	,, 10,79%

*Tensions superficielles*. Les tensions superficielles ont été déterminées par ascension capillaire, le benzène servant de liquide de comparaison, et la température étant thermostatisée à 0,1°. La technique a été adaptée aux observations de *Richards* et *Carver*<sup>2)</sup>, le capillaire ayant 0,291 mm. de diamètre. Il a été tenu compte de la présence d'air et, dans le cas du benzène seulement, de celle de la vapeur. Le calcul de la densité de vapeur de l' $\alpha$ -ionone effectué selon *Sugden*, *Reed*, *Wilkins*<sup>3)</sup> témoigne que l'erreur entraînée par l'omission des densités de vapeur de ce corps et des corps voisins est négligeable.

*Constantes diélectriques et moments dipolaires*. Les constantes diélectriques ont été déterminées sans user de solvant par la technique de *Cohen-Henriquez*<sup>4)</sup>. Le circuit oscillant était piloté par une lame de quartz vibrant pour  $\lambda = 168$  mètres. Le benzène a servi de liquide de référence.

Les liquides examinés n'étant pas associés, les moments dipolaires ont été calculés par la méthode de *Böttcher*<sup>5)</sup>, qui est d'un abord plus aisé que celle de *Debye*<sup>6)</sup> que nous avons utilisée jusqu'à présent<sup>7)</sup>. L'expression générale de la constante diélectrique a été établie

<sup>1)</sup> *Pope, Bogert*, loc. cit.

<sup>2)</sup> *Richards, Carver*, Am. Soc. **43**, 827 (1921).

<sup>3)</sup> *Sugden, Reed, Wilkins*, Soc. **1925**, 1540.

<sup>4)</sup> *Cohen-Henriquez*, R. **54**, 329 (1935); *Physica* **11**, 425 (1935); *Briner, Perrottet, Paillard, Susz*, Helv. **19**, 1355 (1936); **20**, 763 (1937).

<sup>5)</sup> *Böttcher*, R. **62**, 124 (1943); Cfr. *Physica* **5**, 635 (1938); **6**, 59 (1939); Diss. Leyde, 1940.

<sup>6)</sup> *Debye*, Polare Molekeln, Leipzig 1929.

<sup>7)</sup> Helv. **23**, 912 (1940); **24**, 3 (1941); **24**, 788 (1941); **25**, 1046 (1942).

par *Böttcher* en utilisant, notamment, les considérations formulées par *Onsager*<sup>1)</sup>:

$$\varepsilon = 1 + \sum_i \left[ 3 \frac{N_i}{N_L} R_i^M \frac{\varepsilon (n_i^2 + 2)}{2 \varepsilon + n_i^2} + \frac{4 \pi N_i \mu_i^2}{9 k T} \cdot \frac{\varepsilon (2 \varepsilon + 1) (n_i^2 + 2)^2}{(2 \varepsilon + n_i^2)^2} \right]^2$$

dans laquelle:

$N_i$  = le nombre de molécules dipolaires par unité de volume;

$N_L$  = le nombre de *Loschmidt*;

$k$  = la constante de *Boltzmann*;

$R_i^M$  = la réfraction moléculaire pour  $\lambda = \infty$ .

Le calcul a donné, dans le cas d'un liquide dipolaire avec une seule sorte de molécule, en délaissant des termes secondaires et en appelant  $N$  le nombre d'*Avogadro*:

$$\mu^2 = \frac{9 k T}{4 \pi N} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2) (2 \varepsilon + n^2)}{\varepsilon (n^2 + 2)^2} \cdot \frac{M}{d}$$

Cette formule permet de calculer le moment dipolaire d'après  $\varepsilon, n, d$ , et *Böttcher* l'a confirmé par de nombreux exemples.

#### RÉSUMÉ.

1° Les conditions de la préparation de  $\beta$ -ionone pure ont été précisées.

2° L'analyse des mélanges d' $\alpha$ -ionone et de  $\beta$ -ionone peut être effectuée aisément par la mesure de la dispersion de la réfractivité optique.

3° Les parachors, les énergies superficielles moléculaires, les moments dipolaires des ionones et des alcools correspondants ont été calculés. Leur dépouillement indique que les ionones doivent posséder les structures *cis*-éthyléniques (H, H) et que la chaîne buténique (resp. butanique) doit être enroulée en anneau ouvert.

4° Un tétrahydro-ionol est décrit qui est vraisemblablement l'isomère *cis*, celui décrit précédemment par *Kandel* devant être l'isomère *trans*. Il s'ensuit que les semicarbazones des *trans*- et *cis*-tétrahydro-ionones ont été déjà décrites. Par analogie, on peut admettre que la préparation de tétrahydro-méthyl-ionol décrite ici renferme l'isomère *cis*.

Nous tenons à exprimer notre vive gratitude à M. le Prof. *Briner*, Directeur des Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève, pour les facilités accordées à l'exécution des mesures.

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

Laboratoires de Chimie théorique, technique et d'Electro-  
chimie de l'Université, Genève.

<sup>1)</sup> *Onsager*, Am. Soc. **58**, 1486 (1936).

<sup>2)</sup> Le dénominateur du dernier membre de cette équation est figuré par erreur d'impression  $(2 \varepsilon + n_i)^2$  dans la publication de *Böttcher* (équ. 14, p. 124).