

### 3. Etudes sur les matières végétales volatiles XXXVII<sup>1)</sup>.

#### Sur de soi-disant formylations d'ionones

par Y.-R. Naves.

(10 XI 45)

Suivant Müller<sup>2)</sup> et Sabetay<sup>3)</sup>, les ionones mises au contact d'anhydride acéto-formique réagissent dans les conditions appliquées à l'évaluation des alcools. Müller a noté des taux de transformation de 4,52 % ( $\alpha$ -ionone) et de 13,7 % ( $\beta$ -ionone), Sabetay de 36 % ( $\alpha$ -ionone), et de 19 % (méthyl-ionones), en supposant la production de formiates énoliques.

Nos études infirment ces conclusions: l'anhydride acéto-formique mis au contact d'ionones dans les conditions analytiques n'engendre pas de formiate.

Il est possible que les indices de saponification observés par Müller sur des ionones soi-disant formylées soient entièrement liés à la coupure lidénique. On observe en effet des indices du même ordre en traitant par la potasse alcoolique les ionones n'ayant pas subi l'action de l'anhydride acéto-formique. L'essai de la dihydro- $\alpha$ -ionone ne consomme pas d'alcali et nous avons retiré du produit du traitement de l' $\alpha$ -ionone de l'acide  $\alpha$ -cyclogéranique. La coupure lidénique engendre vraisemblablement les cyclocitrals qui réagissent à leur tour avec la potasse ou l'éthylate de potassium. Son importance est limitée par celle de réactions de condensation<sup>4)</sup>.

Quant à la soi-disant formylation constatée acidimétriquement par Sabetay, elle nous paraît liée à diverses sources d'erreurs dont la principale pourrait consister dans les irrégularités des épreuves à blanc du réactif.

#### Partie expérimentale

(avec la collaboration de M. Reymond).

*Réactifs.* L'anhydride acétique et l'acide formique utilisés pour préparer l'anhydride mixte selon Glichitch<sup>5)</sup> ont été purifiés, le premier par traitement au sodium<sup>6)</sup>, le second au moyen d'anhydride phtalique<sup>7)</sup>.

Les ionones ont été isolées au moyen de leurs semicarbazones<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> XXXVIème comm.: Helv. **28**, 1231 (1945).

<sup>2)</sup> Dtsch. Parf.-Ztg. **27**, 192 (1941).

<sup>3)</sup> Bl. [5] **11**, 104 (1944).

<sup>4)</sup> Cfr. Tiemann, B. **31**, 879 (1898).

<sup>5)</sup> Glichitch, Parf. France **1**, No. 6, **33** (1923).

<sup>6)</sup> Walton, Withrow, Am. Soc. **45**, 2690 (1923).

<sup>7)</sup> Schering Co., D.R.P. 578 187 (1928), Frdl. **19**, 255 (1932).

<sup>8)</sup> Références aux caractères décrits: Naves, Bachmann, Helv. **26**, 2151 (1943).

*Techniques.* Les essais de saponification ont été effectués en portant à l'ébullition le mélange de 1 gr. de cétone et de 15 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique 0,5 n de potasse. Les essais à blanc effectués concurremment éliminaient l'influence du verre et celle de l'oxydation de l'alcool<sup>1</sup>).

La technique de *Sabetay* a été appliquée en utilisant une pipette de *Linderström-Lang* et *Holter*<sup>2</sup>) pour mesurer l'anhydride acéto-formique avant pesée, des ampoules de verre neutre (Folix) et une solution aqueuse de potasse (et non la solution alcoolique prescrite par l'auteur).

Les dosages oximétriques ont été effectués selon la technique rapportée précédemment<sup>3</sup>), la durée de réaction étant de 3 heures.

*Action des solutions alcooliques bouillantes de potasse.*

	«Indices de saponification» après ébullition de		
	½ h.	2 h.	4 h.
$\alpha$ -ionone . . . . .	18,0	21,3	21,1
$\beta$ -ionone . . . . .	14,0	22,6	29,3
$\alpha$ -méthylionone . . . . .	12,5	9,85	12,5
dihydro- $\alpha$ -ionone . . . . .	0,0	0,7	0,0
hexahydro-pseudoionone	0,2	0,0	0,5

80 gr. d' $\alpha$ -ionone ont été portés à l'ébullition durant 2 h. en présence de 1500 cm<sup>3</sup> de solution alcoolique 0,5 n de potasse. Du produit de la réaction il a été obtenu 7,6 gr. d'acides sous la forme d'une huile épaisse. 5,1 gr. ont distillé entre 60 et 80° sous 0,08 mm. Hg. — Après traitement de ce distillat au reflux durant 1 heure, en présence de 30 cm<sup>3</sup> de méthanol renfermant 1% d'acide chlorhydrique, il a été isolé 3,2 gr. d'acides non estérifiés. Par cristallisations dans l'acide acétique, il en a été extrait 2,4 gr. d'acide  $\alpha$ -cyclo-géranique p. de f. = 104—105° (essai de mélange avec l'acide obtenu par cyclisation d'acide géranique au contact d'acide formique). 0,5 gr. ont été convertis en amide par la méthode d'*Aschan*; le produit recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole avait p. de f. = 120—121° (essai de mélange).

*Essais de formylation avec saponification, selon Glichitch.* Chaque essai a mis en œuvre 10 cm<sup>3</sup> de cétone. L'action de l'anhydride mixte a été éprouvée durant 3 et 9 jours. Les produits traités ont été isolés en présence d'un mélange de pentane et d'éther et éprouvés, comparativement aux produits de départ, par la mesure de  $d_4^{20}$ ;  $n_D^{20}$ ; ( $n_F - n_C$ ); de la constante diélectrique et de l'indice de carbonyle. Toutes les variations relevées étaient comprises dans les intervalles définis par les erreurs expérimentales<sup>4</sup>), ce qui rend improbable toute formylation ou isomérisation notable.

La recherche des formiates dans les lessives de saponification de 7 gr. d' $\alpha$ -ionone traitée par l'anhydride acétoformique a été effectuée. Les sels ont été desséchés par évaporation suivie de la distillation de benzène. Le produit pulvérisé a été porté 15 minutes à reflux en présence de 150 cm<sup>3</sup> de benzène et d'un excès d'acide p-toluène-sulfonique<sup>5</sup>). Ensuite 100 cm<sup>3</sup> de benzène ont été distillés afin d'entraîner l'acide formique éventuellement présent. Le distillat a été neutralisé par 1,3 cm<sup>3</sup> de solution 0,1 n de soude; les sels de sodium ont été isolés et la recherche des formiates a été effectuée par réduction au

<sup>1</sup>) *Meyer, Hartmann, B. 38, 3956 (1905).*

<sup>2</sup>) *C.r. Lab. Carlsberg, 19, No. 4 (1931); Z. physiol. Ch. 201, 9 (1931).*

<sup>3</sup>) *Naves, Helv. 26, 172 (1943); Cfr. Naves, Achmann, Helv. 26, 2160 (1943).*

<sup>4</sup>)  $d_4^{20}$  à  $\pm 0,0002$ ;  $n_D^{20}$  à  $\pm 0,0001$ ; ( $n_F - n_C$ ) à  $\pm 0,00015$ ;  $\epsilon$  à  $\pm 0,1$ ; I CO à  $\pm 1,2\%$ .

<sup>5</sup>) *Schickltanz, Steele, Blaisdell, Ind. Eng. Chem., Anal. 12, 320 (1940).*

moyen de la tournure de magnésium en milieu chlorhydrique<sup>1</sup>). La recherche d'aldéhyde formique au moyen du réactif de *Schiff* a été négative.

Le contrôle a été effectué en partant de 7 gr. d' $\alpha$ -ionone «formylée» additionnés de 0,0070 gr. de formiate de géranyle (correspondant à environ 0,1% de formiate énolique d'ionone). La réaction de l'aldéhyde formique était fortement positive.

*Essais de formylation avec acidimétrie, selon Sabetay.* Nous avons réalisé les essais à blanc suivants (cm<sup>3</sup> de solution alcaline par 1 gr. de réactif): 40,39—40,44—40,24—40,58—40,27—40,12—40,22—40,41, les ampoules étant pesées après scellement et broyées dans l'eau pyridinée.

L'écart maximum a donc été 0,46, ce qui donne pour une prise d'épreuve de 0,4 gr d'ionone, un taux de formylation fictif de 11,0%.

En prenant pour valeur de zéro la moyenne des essais ci-dessus nous avons observé les taux de formylation suivants, tantôt positifs, tantôt négatifs:

$\alpha$ -ionone . . . . .	4,3	6,96	6,23
$\beta$ -ionone . . . . .	2,15	moins 1,07	4,31
$\alpha$ -méthylionone . . .	moins 2,03	5,94	1,55

#### RÉSUMÉ.

Les ionones, soumises à l'action de l'anhydride acétoformique dans les conditions analytiques réalisées pour l'évaluation des alcools, ne donnent pas d'esters formiques.

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

## 4. Zur Struktur des Zinkhydroxychlorids II, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2$

von *W. Lotmar.*

(14. XI. 45.)

### 1. Einleitung.

Im Jahre 1928 begann *W. Feitknecht* ein systematisches röntgenographisches Studium der Hydroxysalze zweiwertiger Metalle. Seither wurde von ihm und seinen Mitarbeitern eine grosse Zahl dieser Verbindungen untersucht und ihr Aufbau weitgehend ermittelt<sup>2</sup>).

Es liegen jedoch bisher noch sehr wenige vollständige Strukturbestimmungen an Substanzen dieser Klasse vor, und zwar hängt das vor allem mit deren schlechter Kristallisierfähigkeit zusammen. Von allen untersuchten Hydroxysalzen konnten bisher nur drei in grösseren Krystallen erhalten werden. Die Strukturermittlungen mussten daher fast ausschliesslich auf Grund der Pulverdiagramme erfolgen. Diese liessen sich zwar in vielen Fällen vollständig indizieren, aber zur Strukturbestimmung mussten meist auch noch Daten nicht röntgenographischer Art beigezogen werden.

Das Ergebnis der Untersuchungen war, dass eine grosse Zahl dieser Hydroxysalze in zwei Haupttypen von Schichtengittern kristallisiert, welche sich von den im C6-Typ

<sup>1</sup>) *Fenton, Sisson*, Proc. Cambridge Phys. Soc. **14**, 385 (1908); C. **1908**, I, 1379; Cfr. *Finke*, Z. Nahr. **25**, 389 (1913); *Droller*, Z. physiol. Ch. **211**, 57 (1932); *Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen, 279, Stuttgart, 1914.

<sup>2</sup>) Zusammenfassende Darstellung und Literaturverzeichnis bei *W. Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 257 (1940).