

277. Etudes sur les matières végétales volatiles LIII¹).

Contribution à la connaissance de l'irone

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(10 VI 43)²)

En 1893, *Tiemann* et *Krüger* ont extrait la *d*-irone du rhizôme d'iris et lui ont attribué la composition $C_{13}H_{20}O^3$). Quarante ans plus tard, *Ruzicka*, *Seidel* et *Schinz* ont admis que la formule exacte est $C_{14}H_{22}O^4$). Toutefois, plus récemment, *Gillam* et *West*⁵) ont annoncé que l'irone paraît être le mélange d'au moins deux cétones de compositions différentes, l'une donnant une thiosemicarbazone p. de f. 180° répondrait à la formule $C_{13}H_{20}O$, l'autre une thiosemicarbazone fondant vers 120—130° serait $C_{14}H_{22}O$ ou $C_{15}H_{24}O$.

Le rhizôme d'iris demeure jusqu'à présent l'unique matière première de l'irone. La présence de cette cétone dans le jus de framboise, annoncée par *Elze*⁶) n'a pu être confirmée⁷)⁸) et, contrairement aux affirmations incluses dans des traités de chimie, l'irone n'a pas été identifiée parmi les constituants des essences de cassie⁹), de giroflée¹⁰).

Tiemann et *Krüger* ont indiqué qu'il faut traiter 15 kgr. d'iris pour obtenir 1 gr. d'irone. Ce rendement est le septième environ de celui auquel on peut communément prétendre.

Les premières tentatives de synthèse de l'irone ont visé le produit formulé par *Tiemann* ¹¹)¹²)¹³). Les tentatives de *Kilby* et *Knipping*¹⁴) basées sur la formule méthyl-6-ionone supposée en 1933 par *Ruzicka* et ses collaborateurs n'ont pas abouti, par contre, celles de *Ruzicka* et *Schinz* ont atteint une ou plusieurs des méthyl-ionones isomères¹⁵). L'étude de la structure de l'irone est vraisemblablement compliquée en raison de la plasticité de sa molécule, de ces «mystifying changes» dont a parlé *Baker* au sujet des terpènes en général.

¹) LII^{ème} communication, *Helv.* **30**, 2221 (1947).

²) Date de dépôt du pli cacheté; ouvert par la rédaction, à la demande du déposant, Maison *L. Givaudan & Cie, S. A.*, le 28 oct. 1947.

³) *Tiemann, Krüger, B.* **26**, 2675 (1893).

⁴) *Ruzicka, Seidel, Schinz, Helv.* **16**, 1143 (1933); voy. également *Ruzicka, Seidel, Firmenich, Helv.* **24**, 1434 (1941); *Firmenich, Diss. Zurich, E.T.H.*, 1940.

⁵) *Gillam, West, Soc.* **1942**, 97, 483.

⁶) *Elze, Riechstoffindustrie, 1929*, 72.

⁷) *Coppens, Hoejenbos, R.* **58**, 679 (1939).

⁸) *Bohnsack, B.* **75**, 73 (1942).

⁹) *Walbaum, J. pr.* [2] **68**, 248 (1903).

¹⁰) *Kummert, Ch. Z.* **35**, 667 (1911).

¹¹) *Merling, Welde, Eichverde, Skita, A.* **366**, 129 (1909); voy. *Ruzicka, Seidel, Schinz, Helv.* **16**, 1143 (1933); **23**, 935 (1940); *Skita, B.* **70**, A. 81 (1939).

¹²) *Alder, Die Methoden der Diensynthese, in Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, 2^{ème} partie, fasc. 9*, 3160, Berlin, 1933 [*Diels, Alder, A.* **470**, 62 (1929)].

¹³) *Verley, Bl.* [5] **2**, 1205 (1935).

¹⁴) *Kilby, Knipping, Soc.* **1939**, 435.

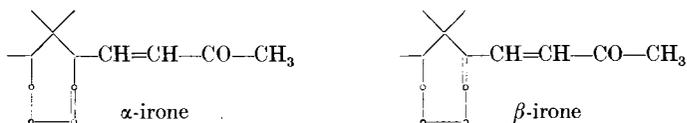
¹⁵) *Helv.* **23**, 959 (1940).

Plusieurs auteurs ont admis que l'irone contenue dans les essences d'iris commerciales pourrait avoir subi une isomérisation sous l'action d'acide sulfurique mis en œuvre au cours de leur fabrication¹). A notre connaissance, un recours à l'emploi d'acide sulfurique en vue de l'hydrolyse de glucosides hypothétiques de l'irone²) n'est plus aujourd'hui bien fréquent, si tant est qu'il l'ait jamais été.

Afin d'échapper à toute incertitude³), nous avons d'une part traité le rhizôme d'iris de Florence de bonne qualité au moyen de benzène⁴), préparant ainsi le «résinoïde d'iris», et nous avons d'autre part soumis le rhizôme pulvérisé à l'action d'un courant de vapeur d'eau dans les conditions habituelles, obtenant de cette manière le «beurre d'iris».

Nous avons isolé de ces produits, au moyen du réactif P (Chlorure d'acéthydrazide-pyridinium), deux préparations d'irone que seul l'essai olfactif, mais non une épreuve physique ou chimique, permettait de distinguer.

La formule regardée comme la plus vraisemblable par *Ruzicka* et ses collaborateurs, relative à la cétone $C_{14}H_{22}O$ paraissant constituer au moins la majeure partie des cétones des essences d'iris étudiées, comporte un cycle hepténique, et la position de la liaison cyclénique différencierait cette α -irone de l'isomère résultant de l'action de l'acide sulfurique (β -irone).



Cette formule de l' α -irone est conciliable avec la formation d'acide triméthyl- β, β, γ -pimélique par ozonolyse et avec l'oxydation du dihydro-irane en un acide $C_{14}H_{20}O_4$. La formation d'irène (tétraméthyl-1,1,2,6-tétraline) par l'action de l'iode sur l'irone résulterait d'une transposition pinacolique assurant la régression cyclique. La structure de l'irène est appuyée par la synthèse effectuée par *Bogert* et *Apfelbaum*⁵).

La présence du groupement gem-diméthylé jouxtant l'attache de la chaîne buténonique réalise l'une des conditions, reconnues jusqu'à présent en série cyclénique, dont

¹) *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 3ème éd. **2**, 419, Miltitz, 1929.

²) Cfr. *Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie, **2**, 1153, Leipzig 1917.

³) La majorité des essences d'iris commerciales sont fraudées par l'addition de fractions d'autres essences (ex.: essence déterpénée de carotte (*Daucus carota* L.) ou d'huiles grasses. Analyse et contrôle de pureté, voy.: *Glichitch*, *Naves*, Parfums de France, **9**, 371 (1931), *Chimie Industrie* **27**, 659 (1933).

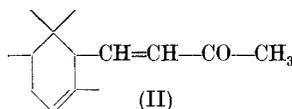
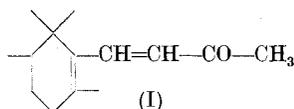
⁴) *Naves*, *Mazuyer*, Les parfums naturels, 310, Paris 1939.

⁵) *Bogert*, *Apfelbaum*, Am. Soc. **60**, 930 (1938).

paraît dépendre l'odeur de violette¹). La formule précédemment attribuée à l'irone par *Ruzicka*²) ne comportait aucune d'entre elles.

D'après la formule de l' α -irone figurée ci-dessus il existerait les stéréoisomères liés aux positions du groupe CH_3 et de la chaîne buténonique, et aux orientations des substituants sur le chaînon éthénoïdique extra-cyclique, en dehors d'isoméris qui pourraient résulter de stabilisations de formes *Sachse-Mohr* de l'heptacycle.

Ruzicka, *Seidel* et *Schinz*³) avaient précédemment admis que l'irone ou tout au moins l'un des constituants du mélange irone pourrait avoir la structure d'une méthyl-6-ionone (I), avec incertitude sur la position de l'insaturation nucléaire. Cette hypothèse a été encore retenue plus tard⁴). Dans un corps de cette formule (β -irone) existe une possibilité d'isoméris éthénoïdique extra-nucléaire, et dans l'isomère (α -irone) une autre possibilité de stéréoisoméris (CH_3 , chaîne buténonique), le cycle étant supposé plan.



Si divers corps ainsi formulés coexistent, même en l'absence de cétones de composition voisine, la variabilité des caractères des diverses préparations d'irone décrites dans la littérature, et que nous résumons après avoir ramené les valeurs à 20°, est alors expliquée.

Références	p. d'éb.	d ²⁰	n _D ²⁰	α_D	RM _D
5)	144°/16 mm.	0,939	1,50113	env. + 40°	64,70
6)	111–112°/2 mm.	0,9351	1,50173	+ 33,31°	65,04
7)	—	0,934 à 0,9394	1,5005 à 1,5074	+ 22° à + 70,1°	64,70 à 65,36

Ruzicka et ses collaborateurs ont admis que l' α -irone serait transposée en β -irone sous l'action d'acide sulfurique, et ils ont

¹) *Merling, Welde*, A. **366**, 119, 123 (1909); *Angeli*, G. **60**, 942 (1930); *Naves*, Parfums de France **12**, 264 (1934); *Jilkow, Bogert*, Am. Soc. **63**, 1974 (1941). L'odeur de violette a été attribuée par *Verley* (B. F. 269884 (1897)) à l'acétate et au propionate de l' ω -oxyacéto-3-p-cymène. Contrairement à cette notation, l'odeur de ces corps, aromatique, est étrangère à celle de la violette.

²) Cfr. *Ruzicka*, d'après *Karrer*, Lehrbuch der organischen Chemie, 3^{ème} éd., 684, Leipzig 1933; *Ruzicka, Schinz, Seidel*, Helv. **23**, 935 (1940).

³) *Ruzicka, Seidel, Schinz*, Helv. **16**, 1143 (1933).

⁴) *Ruzicka, Schinz, Seidel*, Helv. **23**, 935 (1940).

⁵) *Tiemann, Krüger*, B. **26**, 2680 (1893).

⁶) *Schimmel & Cie*, d'après *Gildemeister*, Die ätherischen Öle, 3^{ème} éd., **1**, 592. Miltitz, 1928.

⁷) *Ruzicka, Seidel, Schinz*, Helv. **16**, 1148 (1933); *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, Helv. **24**, 1437 (1941).

appuyé cette hypothèse sur l'élévation de la réfraction moléculaire et de l'absorption dans l'ultra-violet, modifications parallèles à celles qui marquent le passage de l' α -ionone à la β -ionone. Toutefois, *Gillam* et *West* ont constaté que la prétendue β -irone évolue en l'absence d'acide sulfurique, son spectre d'absorption faisant retour vers celui de l' α -irone¹).

Cependant dans de futurs travaux il faudra tenir compte que la transformation d' α -ionone engendre non seulement de l'ionène et de la β -ionone, mais aussi diverses ionones isomères et nous décrirons prochainement l'une d'entre elles. Il n'est pas exclu à priori que l'isomérisation d' α -irone ne soit un reflet de cette complexité.

Nous avons développé l'étude de l'irone à l'aide de méthodes physiques, de manière à multiplier les références concernant l'individu chimique ou le mélange. Ces méthodes présentent des avantages certains sur les méthodes chimiques dont l'application s'accompagne d'isomérisations souvent insoupçonnées, imprévues, et donne avec de bas rendements des produits ne caractérisant qu'une fraction d'un éventuel mélange.

L'identité des préparations d'irone que nous avons réalisées et leur homogénéité sont hautement vraisemblables d'après les indications d'essais de fractionnement par distillation, d'après l'obtention avec des rendements élevés d'une seule phényl-4-semicarbazone p. de f. 162,5—163° (donnant une dinitro-2,4-phénylhydrazone p. de f. 125,5—126°) et d'une para-bromo-phényl-hydrazone p. de f. 181,5—182°; d'après la préparation sensiblement quantitative d'un dihydro-irone dont l'allophanate a p. de f. 162—163°, et d'une dihydro-irone dont la semicarbazone a p. de f. 202,5—203,5°, la dinitro-2,4-phényl-hydrazone p. de f. 106—106,5°

Les analyses élémentaires de ces divers produits mettent hors de doute qu'il s'agit de dérivés de l'irone C₁₄H₂₂O. On ne peut admettre que des cétones d'une autre composition élémentaire auraient échappé à l'extraction au moyen du réactif P, les rendements en cétones extraites étant très proches des rendements escomptés d'après l'analyse oximétrique des matières premières, et la différence pouvant être représentée par des petites proportions de dérivés furaniques et d'aldéhydes gras, satellites habituels de l'irone.

En dehors des données spectrales qui seront rapportées dans une autre communication, nous avons recueilli les éléments descriptifs suivants, desquels nous rapprochons les éléments correspondants relatifs à l' α -ionone et au dihydro- α -ionol.

¹) Cfr. *Gillam, West, Soc. 1942, 96.*

	Irone	α -Ionone	Dihydro- irol	Dihydro- α -ionol	
p. d'éb./ 1 mm. . . .	96—97 ⁰	80—82 ⁰	99—100 ⁰	89—90 ⁰	
p. d'éb./10 mm. . . .	133—134 ⁰	121—122 ⁰	136—137 ⁰	126—127 ⁰	
Pouvoir rotatoire α_D	+ 32,33 ⁰	0 ⁰	+ 17,40 ⁰	0 ⁰	
d_4^{20}	0,9401	0,9319	0,9277	0,9214	
<i>Constantes réfractométriques</i>					
n_C^{20}	1,49772	1,49422	1,48801	1,48399	
n_D^{20}	1,50162	1,49818	1,49098	1,48692	
n_F^{20}	1,51100	1,50780	1,49817	1,49404	
$(n_F - n_C) \times 10^4$. . .	132,8	135,8	101,6	100,5	
δ (Darmois)	141,3	145,7	109,5	109,1	
$M \times n_D$ trouvé	309,70	287,85	313,4	291,70	
$M \times \Delta$ calculé ¹⁾ . . .	304,04/305,14	283,49	309,77/310,87	289,22	
	+ 3,46/+ 4,56	+ 4,36	+ 1,43/+ 2,53	+ 2,48	
RM_D	64,68	60,46	65,62	61,24	
EM_D	+ 0,95	+ 1,35	- 0,09	+ 0,15	
$E\Sigma_D$	+ 0,47	+ 0,71	- 0,04	+ 0,08	
$RM_F - RM_C$	1,44	1,39	1,16	1,07	
$E\Sigma_{F-C}$ disp.	+ 21,7%	+ 25,5%	+ 6,8%	+ 5,4%	
<i>Tensions superficielles (dynes/cm.)</i>					
I	γ	32,54	32,45	31,66	31,06
	d	0,9420	0,9338	0,9310	0,9229
	t	17,5 ⁰	17,5 ⁰	15,8 ⁰	18 ⁰
II	γ	29,12	28,35	28,21	27,60
	d	0,9090	0,9010	0,8961	0,9803
	t	60,5 ⁰	60,5 ⁰	60,0 ⁰	60,0 ⁰
$-\Delta\gamma/\Delta t$	0,081	0,097	0,078	0,083	
$-\Delta d/\Delta t$	0,00077	0,00077	0,00078	0,00078	
γ^{20}	32,34	32,21	32,01	31,22	
<i>Parachors</i>					
I	522,9	491,1	535,6	501,9	
II	526,9	492,1	540,6	505,1	
Calculé (Sugden) ¹⁾	539,1/537,1	500,1	561,1/559,1	522,1	
E I	-16,2/-14,2	- 9,0	-25,5/-23,5	-20,2	
E II	-12,2/-10,2	-8,0	-20,5/-18,5	-17,0	
E I—E II	4,0	1,0	5,0	3,2	
<i>Cohésions spécifiques</i>					
	7,040	7,082	6,930	6,858	
	6,528	6,412	6,416	6,318	
<i>Energies superficielles moléculaires (ergs/cm²)</i>					
I	1182	1131	1174	1106	
II	1083	1012	1073	1007	
<i>k (Ramsay-Shields-Eötvös)</i>					
	2,34	2,86	2,36	2,36	

¹⁾ Irone, dihydro-irol, 1^{ère} colonne, valeurs «cyclohexéniques», 2^{ème} colonne, valeurs «cyclohepténiques».

Les caractères réfractométriques de l'irone la rapprochent de l' α -ionone, non de la β -ionone: la préparation étudiée est sensiblement exempte de diénone conjuguée.

L'exaltation de la réfraction moléculaire des dihydro-ionols dépasse celle du dihydro-irol de 0,21—0,24; cette différence est du même ordre que celle établie d'une manière quelque peu approximative d'ailleurs par *Ruzicka, Seidel, Firmenich* entre la tétrahydro-ionone et la tétrahydro-irone¹). L'exaltation EM_D de la tétrahydro-irone est $-0,48^2)$ et la seule valeur que nous trouvons dans la littérature pour EM_D de la tétrahydro-ionone est $-0,37^3)$. D'autre part les facteurs stéréochimiques influencent sans aucun doute les valeurs EM_D des cétones examinées.

Ruzicka, Seidel, Firmenich ont attribué cette différence aux incréments de cyclisation⁴⁾ et l'ont trouvée sensiblement égale à celle qui sépare les exaltations de l' α -ionone et de diverses préparations d'irone. De notre côté, nous sommes amenés à considérer que seule la valeur la plus basse observée au cours de l'étude de plusieurs préparations d'irone doit être retenue; en effet, suivant l'hypothèse des auteurs précités, les autres préparations décrites pouvaient renfermer plus ou moins de β -irone, élevant EM_D . Dans ces conditions, la valeur EM_D de l' α -ionone étant 1,33⁵⁾ et celle du produit le plus riche en α -irone 1,04, la différence est 0,29. Nous observons de notre côté 0,39.

On ne peut tenir pour la règle que la valeur de cyclisation soit conservée entre cycles hexéniques et hexaniques, hepténiques et heptaniques. Ainsi, d'après *Godchot*⁶⁾:

EM_D méthyl-1-cyclohexène	-0,36	
cycloheptène	-0,31	soit différence 0,05
méthyl-cyclohexane	+0,22	
cycloheptane	-0,03	soit différence 0,25

Il est très intéressant de constater que l'excès des valeurs d'*Eisenlohr* $M \times n_D$ sur les valeurs calculées est presque exactement le même chez les deux couples de produits⁷⁾.

Les valeurs de parachor de l'irone et du dihydro-irol, révélés comme liquides non associés, montrent des anomalies semblables à celles constatées au cours de l'étude des ionones et des alcools dérivés, le facteur le plus influent paraissant être le repliement de la chaîne

¹⁾ *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, *Helv.* **24**, 1437 (1941).

²⁾ *Ibid.*, 1443.

³⁾ *Kandel*, Thèse, 36, Paris, 1938.

⁴⁾ Influence des substitutions diméthyle géminées: *v. Auwers, Lange*, *A.* **409**, 149 (1915). Valeurs des dispersions de réfraction: Cfr. *v. Auwers, Moosbrugger*, *A.* **387**, 186 (1912); *v. Auwers, Ellinger*, *A.* **387**, 219 (1912); *v. Auwers, Lange*, *A.* **409**, 165, 175 (1915); *v. Auwers*, *A.* **410**, 303 (1915); **420**, 89 (1920).

⁵⁾ *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, loc. cit. 1436.

⁶⁾ *Godchot*, *Bl.* [5] **1**, 1163 (1934).

⁷⁾ Influence des substitutions diméthyle géminées: *Eisenlohr*, *B.* **54**, 299, 307 (1921).

buténonique (resp. butanolique)¹⁾. Les atomes H, H situés en α , β du carbonyle semblent donc être liés en *cis*; la formation aisée avec de hauts rendements de l'irène milite en faveur de cette hypothèse. Les valeurs théoriques que nous avons mentionnées comprennent les éléments atomiques, de liaisons «multiples» et de cyclisation.

Il est vraisemblable que les mêmes facteurs élèvent l'anomalie du parachor (orientation de chaîne, compression des espaces d'oscillation des atomes) et exaltent la puissance olfactive caractéristique de l'irone, par rapport aux ionones.

La ramification nucléaire en positions consécutives interviendrait pour stabiliser une forme de *Sachse-Mohr* cyclénique et pour rassembler à proximité les uns des autres, en un édifice assez rigide, les résonateurs osmophoriques.

Les substitutions des atomes d'hydrogène portés par le chaînon éthénoïdique aliphatique en *cis*, par exemple par CH_3 , augmenteraient la rigidité de l'ensemble²⁾ et la valeur olfactive (ex. méthyl- α -ionone, semicarbazone p. de f. 203—204⁰)³⁾.

Plusieurs réactions colorées rapprochent l'irone de l' α -ionone. La coloration développée par ces cétonés au contact de l'éthylate de sodium et l'action du réactif de *Zappi*⁴⁾ traduisent leur énolisation.

Müller a admis qu'une réaction positive de l'irone au contact de l'aldéhyde diméthyl-amino-benzoïque (réactif d'*Ehrlich-Müller*) indiquerait la présence de β -irone, c'est-à-dire d'irone dont les liaisons éthénoïdiques sont situées comme dans la β -ionone⁵⁾. Cependant l'irone décrite ici réagit, et d'après l'hypothèse de *Müller* nous devrions admettre qu'elle contient une faible proportion de β -irone (une proportion notable est exclue par les caractères réfractométriques notamment) cet isomère réagissant intensément. On peut aussi supposer que l'action de l'acide phosphorique accroît cette proportion. L'intensité de la réaction observée après 15 minutes équivaut à celle d'un mélange de 25% de β -ionone et 75% d' α -ionone.

L'isomérisation de l'irone au contact d'acide sulfurique a été examinée. Elle est accompagnée de la formation d'une proportion

¹⁾ L'incrément de cyclisation, habituellement calculé pour les termes les plus simples, varie beaucoup sous l'influence des substitutions. Ainsi, alors que l'incrément du cycle hexanique est ordinairement voisin de 6,1, il est modifié par la présence de substituants méthyle géminés, en raison de la modification des déflexions de valence qu'ils entraînent (*Sudgen*, Soc. **1927**, 139; *Vogel*, Soc. **1928**, 2010; *Mumford*, *Philips*, Soc. **1929**, 2112). D'après le calcul de *Sudgen* et *Wilkins* (Soc. **1927**, 142), le degré d'insaturation du cycle heptanique est 0,286 (valence latente: 2; nombre d'octets: 7), d'où un incrément de 6,6 si le cycle est plan. Toutefois, il existe de nombreuses évidences que le cycle heptanique est multiplanaire (Réf. in *Vogel*, Soc. **1928**, 2015, Cfr. Annual Reports, **23**, 117 (1926) et *Parodi*, C. r. **215**, 13 (1942)). La valeur d'incrément s'approche alors de celle de CH_2 aliphatique. *Vogel* adopte 3,6, *Ruzicka* et *Bookenogen* 4,0 (*Ruzicka*, in *Grignard*, Traité de Chimie Organique **3**, 493, Paris, 1935; *Bookenogen*, Thèse, Utrecht **1930**, 41), *Godchot* et coll. 4,6 (*Godchot*, Bl. [5] **1**, 1165 (1934)).

²⁾ Cfr. *Hückel*, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, 2ème éd. **2**, 257, Leipzig, 1935.

³⁾ Cfr. contradictoirement: *Angeli*, G. **60**, 941, note (1930).

⁴⁾ *Zappi*, Bl. [4] **51**, 54 (1932).

⁵⁾ *Müller*, Deutsche Parfumerie-Z. **28**, 137 (1942).

notable d'irène (17% environ)¹⁾; *Gillam* et *West*²⁾ n'ont pas tenu compte de cette formation en étudiant l'absorption dans l'ultra-violet de l'irone isomérisée. Nous avons isolé les cétones du mélange résultant de l'action de l'acide sulfurique au moyen du réactif P. Les deux fractions moyennes de la distillation des cétones obtenues possèdent la composition élémentaire de l'irone. D'après l'hypothèse d'une transformation parallèle à celle de l' α -ionone en β -ionone, il devrait être admis que la fraction 2 renfermait 33% environ de β -irone, d'après les valeurs de dispersion de réfraction. Cependant (voyez communication ultérieure) l'absorption de cette fraction dans l'ultra-violet est élevée bien au delà de ce qu'implique cette proportion. D'autres faits infirment cette simple hypothèse: les caractères de la fraction 3 sont moins évolués que ceux de la fraction 2, la densité n'est que légèrement accrue par rapport à celle de l'irone initiale. Le mécanisme d'isomérisation est donc, ou plus complexe, ou fondamentalement différent de celui de la seule transformation (d'ailleurs purement hypothétique) de l' α -irone en β -irone.

Partie expérimentale.

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

Les p. de f. sont corrigés.

Isolement d'irone. L'irone a été obtenue en traitant de la manière usuelle, au moyen du réactif P. de *Girard* et *Sandulesco*, d'une part la fraction non acide (essence absolue³⁾) de l'essence distillée (beurre d'iris) à partir de la poudre de rhizôme d'iris de Florence, d'autre part la fraction neutre du distillat obtenu en traitant par la vapeur d'eau l'extrait benzénique (résinoïde) d'une autre fraction du même lot de poudre⁴⁾. La solution aqueuse de la combinaison hydrazidique, rendue 2 n. chlorhydrique, a été extraite à la température du laboratoire, dans un percolateur, par un courant de pentane.

Les deux préparations d'irone ont été rectifiées par distillations dans une colonne de *Widmer*. Leurs caractères ne différaient que dans les limites des erreurs de mesure; les moyennes des valeurs observées ont été rapportées plus haut.

4,125 mgr. de subst. ont donné 12,330 mgr. CO₂ et 3,920 mgr. H₂O

C ₁₄ H ₂₂ O	Calculé C 81,49	H 10,76%
	Trouvé ,, 81,52	,, 10,63%

L'irone n'est pas soluble dans la solution de sulfite de sodium selon *Burgess*⁵⁾. Soumise à l'oximation au reflux d'alcool éthylique, elle est transformée au taux de 93% en 3 heures, de 95,8% en 6 heures⁶⁾.

Dihydro-ïrol. 6 gr. d'irone ont été traités à l'ébullition de l'alcool par 75 cm³ de ce réactif et 7,5 gr. de sodium. La solution, intensément colorée en rouge orangé dès le début de l'introduction de sodium, s'est peu à peu décolorée. Il a été obtenu 6 gr. de dihydro-ïrol, distillant de manière homogène, produit incolore, très visqueux à la tem-

¹⁾ Cfr. *Ruzicka, Seidel, Firmenich*, Helv. **24**, 1445 (1941).

²⁾ *Gillam, West*, Soc. **1942**, 486.

³⁾ *Glichitch, Naves*, Chimie Industrie **27**, n° sp. 659 (1932); Parfums de France **9**, 371 (1931).

⁴⁾ *Naves, Mazuyer*, Les Parfums Naturels, 310, Paris, 1939.

⁵⁾ *Burgess*, Analyst **29**, 78 (1904).

⁶⁾ *Naves*, Helv. **26**, 172 (1943).

pérature du laboratoire, possédant une odeur faible de bois de cèdre. D'autres caractères ont été rapportés plus haut.

2,650 mgr. de subst. ont donné 7,780 mgr. CO₂ et 2,990 mgr. H₂O
 5,800 mgr. de subst. ont donné 0,62 cm³ CH₄ corr. (20°; 742,5 mm.)
 0,690 mgr. de subst. dissous dans 14,480 mgr. d'exaltone (cyclopentadécane) ont donné
 Δt 4,8°
 0,565 mgr. de subst. dissous dans 12,950 mgr. de camphre ont donné Δt 8,2°

C ₁₄ H ₂₆ O	Calculé C 79,92	H 12,48	H actif. 0,4795%	PM 210,208
Trouvé „	80,07	„ 12,62	„ „ 0,482%	„ 211 et 213

Allophanate du dihydro-irol. 0,10 gr. de dihydro-irol ont été traités par 0,10 gr. de chlorure d'allophanyle de la manière habituelle. L'allophanate obtenu, recristallisé dans le benzène, pesant 0,12 gr., se présentait sous la forme d'aiguilles incolores, p. de f. 159,5—160°.

3,530 mgr. de subst. ont donné 8,410 mgr. CO₂ et 3,065 mgr. H₂O
 4,200 mgr. de subst. ont donné 0,346 cm³ N₂ corr. (19,5°, 742 mm.)

C ₁₆ H ₂₈ O ₃ N ₂	Calculé C 64,81	H 9,53	N 9,46%
Trouvé „	64,98	„ 9,71	„ 9,39%

Phényl-4-semicarbazone d'irone. Le mélange de 1 gr. d'irone, 0,85 gr. de phényl-4-semicarbazide, 10 cm³ d'alcool, 0,5 cm³ d'acide acétique a été porté à 45°, et ensuite abandonné 24 h. à la température du laboratoire. Il a été essoré 1,52 gr. de phényl-semicarbazone de l'irone qui, recristallisée dans 60 cm³ d'alcool 95%, et ensuite traitée par dissolution dans le chloroforme et précipitation par addition d'alcool absolu avait p. de f. 162,5—163°; $[\alpha]_D = +2,72^\circ$ (acide acétique; c = 4); + 3,95° (chloroforme; c = 18).

3,815 mgr. de subst. ont donné 10,400 mgr. CO₂ et 2,950 mgr. H₂O
 4,330 mgr. de subst. ont donné 0,4752 cm³ corr. N₂ (21°; 735 mm.)

C ₂₁ H ₂₉ ON ₃	Calculé C 74,28	H 8,62	N 12,30%
Trouvé „	74,35	„ 8,65	„ 12,40%

Dinitro-2,4-phényl-hydrazone d'irone. 0,5 gr. de phényl-4-semicarbazone d'irone additionnés de 0,30 gr. de dinitro-phénylhydrazine, de 5 cm³ d'alcool et de 0,2 cm³ d'acide chlorhydrique ont été portés à 45° au b.-m. durant 10 min. La masse visqueuse décañtée a été reprise par le benzène, recristallisée dans 30 cm³ d'alcool 95%; elle a donné après de nouvelles cristallisations 0,80 gr. de poudre rouge orangé vif; p. de f. 125,5—126°.

3,795 mgr. de subst. ont donné 8,670 mgr. CO₂ et 2,300 mgr. H₂O
 4,100 mgr. de subst. ont donné 0,5292 cm³ corr. N₂ (20,5°; 739 mm.)

C ₂₀ H ₂₆ O ₄ N ₄	Calculé C 62,14	H 6,785	N 14,51%
Trouvé „	62,31	„ 6,78	„ 14,60%

p-Bromo-phényl-hydrazone d'irone. 0,5 gr. d'irone et 0,5 gr. de p-bromo-phénylhydrazine dissous dans 6 cm³ d'acide acétique ont été portés durant 3 min. à 40°. La formation de la p-bromo-phénylhydrazone a été achevée au cours du refroidissement, en l'espace d'une heure. Après addition de 18 cm³ d'eau, la poudre pulvérulente rosâtre a été essorée, et ensuite recristallisée dans l'alcool méthylique absolu. Le produit résultant a p. de f. 181,5—182° (observation en capillaire, tube mis dans le bain à 176°, vitesse d'échauffement: 3°/min., la substance brunit en fondant, le p. de f. repris après solidification est 179—180°), il se présente comme une poudre incolore, dense. Le rendement a été 0,73 gr. soit 80% théorique.

3,890 mgr. de subst. ont donné 9,110 mgr. CO₂ et 2,520 mgr. H₂O
 5,120 mgr. de subst. ont donné 0,335 cm³ N₂ corr. (23°; 735 mm.)
 4,580 mgr. de subst. ont donné 2,270 mgr. AgBr

C ₂₀ H ₂₇ N ₂ Br	Calculé C 63,96	H 7,25	N 7,46	Br 21,31%
Trouvé „	63,87	„ 7,25	„ 7,30	„ 21,09%

Réactions colorées. (m. op. voy. ¹⁾).

Réaction de Legal. L'irone a donné après alcalinisation une coloration mauve à lie de vin; sous l'action de l'acide acétique, le mélange est devenu bleu de méthylène, coloration stable durant 24 h.

Réaction de Rosenthaler. L'irone a donné une coloration rouge orangé vif, virant au vert olive par ébullition, au brun orangé par addition d'eau.

Réaction d'Ehrlich-Müller. L'irone a donné une coloration rouge carmin, quelque soit l'ordre d'introduction des réactifs, coloration virant au rouge violacé en 15 min., au bleu foncé en 30 min., cette dernière teinte subistant au moins 24 h.

Dihydro-irone. 3,4 gr. d'irone, 20 cm³ d'alcool éthylique 95%, 1 gr. de nickel *Raney* ont été agités à 70° dans l'hydrogène. L'opération a été arrêtée après l'absorption d'une molécule H₂ (413 cm³, à 20°, 730 mm.). Le produit obtenu a été transformé en semicarbazone par l'acétate de semicarbazide. La précipitation de la semicarbazone en milieu d'alcool 70% a été très rapide. Après recristallisations dans l'alcool 95%, il a été obtenu 4,05 gr. de semicarbazone p. de f. 203—203,5°, sous la forme de feuillets nacrés incolores.

3,555 mgr. de subst. ont donné 8,840 mgr. CO₂ et 3,320 mgr. H₂O

3,460 mgr. de subst. ont donné 0,495 cm³ N₂ corr. (21°; 735 mm.)

C ₁₅ H ₂₇ ON ₃	Calculé C 63,86	H 10,26	N 15,84%
	Trouvé „ 67,82	„ 10,45	„ 16,06%

0,2 gr. de semicarbazone ont été transformés en dinitro-2,4-phényl-hydrazone de la manière usuelle. Recristallisé dans l'alcool 95%, le produit, p. de f. 106—106,5°, se présente sous la forme de longues aiguilles orangé vif ou d'une poudre cristalline jaune orangé.

3,800 mgr. de subst. ont donné 8,635 mgr. CO₂ et 2,480 mgr. H₂O

4,520 mgr. de subst. ont donné 0,590 cm³ N₂ corr. (23°; 735 mm.)

C ₂₀ H ₂₈ O ₄ N ₄	Calculé C 61,81	H 7,27	N 14,43%
	Trouvé „ 61,97	„ 7,30	„ 14,56%

Hydrocarbure C₁₄H₂₆ par réduction de la semicarbazone de dihydro-irone. 2 gr. de semicarbazone, 2 gr. de potasse, 2 cm³ d'eau, 0,005 gr. de sulfate de cuivre ont été chauffés au bain d'huile dans un ballon *Claisen* jusqu'à 270°. La pression a été abaissée à 120 mm. dès que la température a atteint 100°, et de 120 à 4 mm. à 270°. Après rectification de la fraction distillée sur sodium, il a été obtenu 0,72 gr. (49% théorique) de l'hydrocarbure:

p. d'éb. = 77—78°/1,4 mm.; d₄²⁰ = 0,8545; n_C²⁰ = 1,47224; n_D²⁰ = 1,47508; n_F²⁰ = 1,48198; (n_F - n_C) × 10⁴ = 97,4; δ = 114,0; M × n_D²⁰ = 286,58 (calculé = 283,23); RM_D = 64,02 (calculé = 64,18).

2,850 mgr. de subst. ont donné 9,055 mgr. CO₂ et 3,410 mgr. H₂O

C ₁₄ H ₂₆	Calculé C 86,50	H 13,50%
	Trouvé „ 86,65	„ 13,39%

Irone isomérisée au contact d'acide sulfurique. 6,3 gr. d'irone et 65 cm³ d'acide sulfurique 20% ont été chauffés ensemble durant 10 h. au reflux, en atmosphère d'azote. La fraction neutre, traitée par le réactif P. de la manière habituelle, a donné 5,9 gr. de cétones qui ont été fractionnés par distillation, sous 1,4 mm.:

fr. 1 (0,2 gr.), p. d'éb. = 103—105°; fr. 2 (2,2 gr.), p. d'éb. = 105—105,5°; fr. 3 (2,9 gr.), p. d'éb. = 105,5—106°; fr. 4 (0,2 gr.), p. d'éb. = 106°.

Les caractères des fr. 2 et 3 étaient les suivants:

¹⁾ *Naves, Papazian, Helv. 25, 1034 (1942); Naves, Bachmann, Helv. 26, 2160 (1943).*

	fraction 2	fraction 3
d_4^{20}	0,9408	0,9405
n_C^{20}	1,50521	1,50297
n_D^{20}	1,51052	1,50721
n_F^{20}	1,52098	1,51748
$(n_F - n_C) \times 10^4$	147,7	145,1
RM_D	65,60	65,26
EM_D	1,87	1,53
$E\Sigma_{F-C}$ disp.	+ 45%	+ 33%

3,785 mgr. de la fr. 2 ont donné 11,300 mgr. CO_2 et 3,590 mgr. H_2O
 3,730 mgr. de la fr. 3 ont donné 11,130 mgr. CO_2 et 3,520 mgr. H_2O

$C_{14}H_{22}O$ Calculé C 81,49 H 10,76%
 Trouvé „ 81,42 „ 10,61%
 „ „ 81,38 „ 10,56%

Les fr. 2 et 3 donnaient la réaction d'*Ehrlich-Müller* avec la même évolution et les mêmes intensités qui ont été observées avec l'irone initiale.

RÉSUMÉ.

Du rhizôme d'iris traité par entraînement dans la vapeur d'eau et par extraction au benzène, il a pu être isolé une préparation d'irone $C_{14}H_{22}O$ constituée par un individu chimique défini.

Cette préparation est étroitement parente de l' α -ionone par la dispersion réfractométrique dans l'intervalle F-C, et par l'excès de la valeur d'*Eisenlohr* sur la valeur incrémentielle de base. Les mesures de tension superficielle et leur interprétation semblent établir que les atomes H, H en α , β du carbonyle sont situés en cis, ainsi que dans les ionones.

Le dihydro-irol, préparé par réduction au moyen de sodium et d'alcool et la dihydro-irone résultant de l'hydrogénation catalytique à partir d'irone sont décrits.

Dans une communication ultérieure seront rapportées l'étude de l'absorption de l'irone dans l'ultra-violet, celle des spectres *Raman* de l'irone et du dihydro-irol et les conclusions tirées de l'ensemble de ces travaux.

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

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