

(3300 Å environ, au lieu de 3050—3080 Å mentionnés par *Gillam* et *West*). Toutefois l'interprétation de ce caractère est délicate parce que les différents niveaux d'excitation $h\nu$ liés aux influences réciproques du carbonyle et de la liaison éthénoïdique conjuguée sont traduits en surimpression de l'absorption propre au carbonyle.

En solution hexanique, l'absorption du domaine R présente une allure «en escalier» correspondant à une structure de bandes fines. Nous avons débattu la signification de ce type d'absorption en décrivant les ionones, elle est due aux vibrations fondamentales de la molécule non activée électroniquement. Voici les repères numériques de cette structure:

λ max. (Å)	$1/\lambda$ (cm^{-1})	Différences de nombres d'onde
3240	30863	—
3360	29762	1101
3530	28329	1433
3730	26809	1520

L'absorption R est mieux marquée en solution hexanique qu'en solution alcoolique; elle est transportée vers les basses fréquences. Nous avons constaté de semblables rapports chez diverses cétones¹⁾.

L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet confirme également l'étroite parenté structurale de l'irone et de l' α -ionone au point de vue tensionnel, parenté déjà mise en évidence par les mesures de parachor et de réfractivité, par les formations d'irène, d'ionène. On sait que la déformation des angles valentiels influence l'absorption²⁾³⁾.

Nous avons étudié l'absorption d'irone isomérisée sous l'influence d'acide sulfurique comme il a été décrit dans la précédente communication. Les caractères déjà mentionnés ne concordent guère avec les prévisions qui découleraient de la seule évolution vers une β -irone qui serait l'analogue de la β -ionone.

Contrairement à la constatation faite par *Gillam* et *West*, nous n'avons pas observé d'altération de l'absorption postérieurement à l'isolement des cétones. Toutefois, ces auteurs ont étudié non les cétones, mais le produit brut d'isomérisation contenant de l'irène, et peut-être aussi d'autres éléments non cétoniques. Il apparaît bien chez les cétones récupérées une absorption plus intense entre 2600 et 3700Å et dont le maximum d'absorption se trouve à une fréquence très voisine de celle du maximum d'absorption de β -ionone, mais

¹⁾ *Naves, Papazian*, Helv. **25**, 1029 (1942).

²⁾ *Naves, Perrottet*, Helv. **24**, 19, 793 (1941).

³⁾ *Ramart-Lucas*, Bl. [5] **9**, 865 (1942).

l'intensité en est presque dix fois moindre. En outre il apparaît, et les mesures de nos prédécesseurs n'en donnent pas d'indice, des bandes fines, nettement séparées, qui semblent correspondre à une «aromatization».

L'action de l'acide sulfurique est donc plus complexe que le mécanisme admis par *Ruzicka*, *Seidel* et *Firmenich*.

L'étude des spectres *Raman* permet de préciser la nature du chaînon éthénoïdique nucléaire. En suivant le principe adopté dans l'étude des ionones, nous avons dégagé la valeur de fréquence de l'effet d'insaturation en examinant le dihydro-irol. Le spectre de cet alcool étant nettement déchiffrable, il a été inutile d'étudier l'ester acétique.

Voici les spectres :

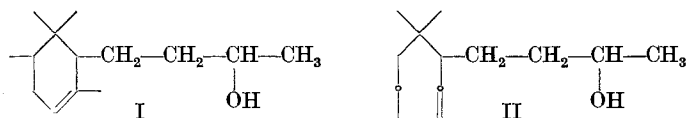
Irone	Dihydro-irol	Irone	Dihydro-irol	Irone	Dihydro-irol
227,1	—	773,2	—	1295,3	1285,1
—	253,2	—	803,3	—	1322,3
—	312,2	870,2	875,1	1343,1	1335,3
352,1	—	883,2	—	1378,1	1377,4
370,1	—	915,1	911,1	1392,1	—
403,2	—	955,2	960,8	—	1420,1
417,1	—	—	976,9	1445,6	1478,18
—	450,6	995,3	—	1467,4	—
—	456,6	1040,2	—	—	—
491,2	—	1066,2	—	—	—
519,1	510,1	—	1082,1	1620,20, bd. ± 4	—
—	540,8	—	1128,1	1665,23, bd. ± 6	1672,20, bd. ± 4
—	555,8	1127,3	—	2863,12	—
648,2	—	1142,3	—	—	2886,24
680,1	685,3	—	1172,1	2910,15	2920,26
—	700,3	1202,4	—	2960,15	2948,27
720,2	—	1215,2	—	—	2978,25
758,1	760,3	1257,4	1248,7	3003,7	—

Les effets intenses et larges sont notés bd., l'intervalle étant limité aux fréquences qui correspondent à l'enregistrement d'intensités moitié de celle de l'effet pointé. Les intensités notées sont rapportées à celles qui correspondent aux liaisons éthénoïdiques non conjuguées, elles n'ont pas de base numérique commune d'un spectre à l'autre. Les rassemblements des deux spectres sur des lignes horizontales sont destinés à faciliter les lectures et ne préjugent pas des origines des effets.

De la même manière que chez les ionones, l'effet carbonyle recouvre l'effet éthénoïdique de la liaison non conjuguée. Les fréquences carbonyle et de la liaison cyclénique non conjuguée sont approximativement les mêmes que chez les ionones. La fréquence de

l'effet éthénoïdique non conjugué est bien dégagée dans le spectre du dihydro-irol; elle est la même dans ceux du dihydro- α -ionol, du dihydro-méthyl- α -ionol et des acétates correspondants.

En vue de l'interprétation de la fréquence de l'effet éthénoïdique du dihydro-irol d'après les hypothèses de structures méthyl-cyclohexénique, cyclohepténique, resp. I et II, il convient de noter que l'accroissement du périmètre cyclique ne correspond généralement qu'à de faibles variations de la fréquence éthénoïdique¹⁾. Toutefois, la première formule implique une liaison secondaire-tertiaire, la seconde une liaison bi-secondaire, et à ces structures répondent, dans la règle, des effets *Raman* nettement spécifiques.



La comparaison des spectres du dihydro-irol, du méthyl-1-cyclohexène (1674 cm^{-1})²⁾³⁾, et du cycloheptène (1651 cm^{-1})²⁾ serait incertaine. En effet, le cycloheptène contient un plan de symétrie, et il existe des arguments en faveur de la planéité de l'anneau⁴⁾. Aussi la comparaison de cet alcool avec le méthyl- α -cyclogéraniolène d'une part, les triméthyl-cycloheptènes obtenus à partir des triméthyl-1,1,6-cycloheptanone-(3) et -(4) d'autre part est-elle plus certaine:

Méthyl- α -cyclogéraniolène	1674 cm^{-1} ⁵⁾
Triméthyl-cycloheptènes	1642 cm^{-1}

Les triméthyl-1,1,6-cycloheptanones ont été préparées par l'extension cyclique de la dihydro-isophorone; réaction étudiée par *Barbier*⁶⁾, et par *Stoll* et *Scherrer*⁷⁾. Les cétones ont été réduites en alcools au moyen de sodium et d'alcool et les cycloheptanols ont été déshydratés au contact d'hydrogénosulfate de potassium, en triméthyl-1,1,6-cycloheptènes possédant une liaison éthénoïdique bi-secondaire. Les spectres des hydrocarbures sont pratiquement identiques, ce qui montre que la déshydratation des alcools s'oriente différemment et conduit surtout à un même triméthyl-cycloheptène.

¹⁾ *Piauz*, Ann. Chim. [11] **4**, 182 (1935); é.g. *Chiurdoglu, Guillemonat*, Bl. [5] **5**, 1624 (1938).

²⁾ *Godchot, Canals, Cauquil*, C. r. **196**, 780 (1933).

³⁾ *Ibid.* **197**, 1407 (1933).

⁴⁾ *Cfr. Parodi*, C. r. **215**, 13 (1942).

⁵⁾ *Dupont, Dulou, Desreux*, Bl. [5] **6**, 83 (1939); la nomenclature méthyl-cyclogéraniolène est imposée par le précédent de *Tiemann* et *Semmler*, ces auteurs ayant attribué le nom au produit de décarboxylation de l'acide cyclogéranique.

⁶⁾ *Barbier*, Helv. **23**, 1477 (1940).

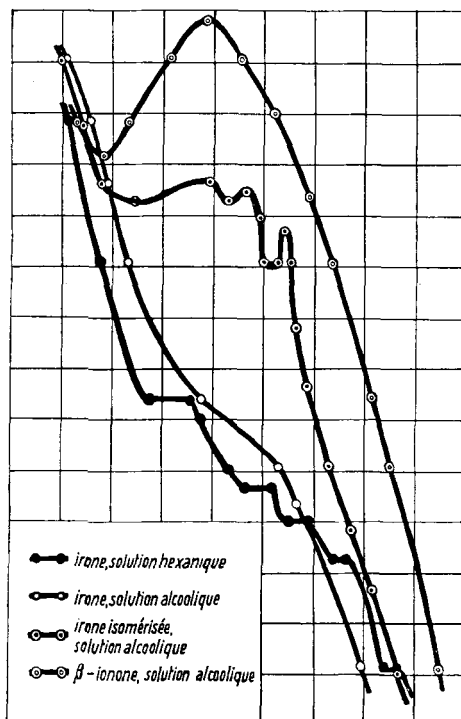
⁷⁾ *Stoll, Scherrer*, Helv. **23**, 941 (1940).

362,2	633,2	1165,6	1331,3	2865,27
502,4	667,3	1213,6	1448,20	2895,24
517,5	957,3	1236,6	1455,20	2915,24
540,2	1060,5	1270,6	1642,20	2942,29

L'ozonolyse de ces préparations de triméthyl-cycloheptènes a donné un mélange de diacides $C_{10}H_{18}O_4$.

Ces considérations impliquent avec un très haut degré de vraisemblance que l'irone possède la formule d'une méthyl-6, α -ionone.

Les mêmes techniques d'étude appliquées à des préparations issues d'autres essences d'iris, ou isolées par d'autres méthodes que les nôtres, pourront permettre de rechercher et de démontrer l'existence éventuelle d'irones isomères possédant la structure cyclohepténique admise par *Ruzicka* et ses collaborateurs.



Coordonnées;

en ordonnées (verticalement) $\log. \epsilon$ par 0,25, 0,50 au bas du cadre, 4,00 en haut du cadre
en abscisses (horizontalement), λ en Å par 200; 2200 cadre à gauche, 4000 cadre à droite.

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*.

Les p. de f. sont corrigés.

Extension cyclique de la dihydro-isophorone (exécutée par *E. Wunenburger*)¹⁾. Le diazométhane a été préparé au contact de la dihydro-isophorone²⁾. 309 gr. de nitroso-méthyl-urée ont été ajoutés par portions, entre -10° et 0° , au mélange vivement agité de 420 gr. de dihydro-isophorone, de 336 gr. de lessive de potasse à 50% et de 1260 cm³ d'alcool méthylique³⁾. Après le traitement habituel, il a été obtenu 460 gr. de produit brut. Ce dernier a été fractionné par distillation. Succédant à 190 gr. d'un mélange vraisemblablement constitué par de la dihydro-isophorone n'ayant pas réagi et de l'époxyde de méthylène-triméthyl-cyclohexane, ont distillé 203 gr. d'une fraction renfermant les triméthyl-cycloheptanones et 30 gr. d'une fraction contenant des triméthyl-cyclooctanones.

*Triméthyl-1,1,6-cycloheptanones*⁴⁾. La fraction renfermant les triméthyl-cycloheptanones a été traitée par 1200 gr. d'une solution concentrée d'hydrogénosulfite de sodium, durant 5 heures, à la secouseuse; la fraction non combinée a été soumise à un nouveau traitement par 300 gr. du même réactif.

La combinaison hydrogénosulfitique de la triméthyl-1,1,6-cycloheptanone-(4), lavée par un mélange d'alcool et d'éther, pesant 98 gr., a été décomposée par 70 gr. de lessive de soude à 35%, en présence de 500 cm³ d'eau glacée et d'éther. Il a été obtenu 40,2 gr. de cétone brute, qui a été rectifiée par distillation.

La fraction non combinée à l'hydrogénosulfite de sodium a été traitée par l'acétate de semicarbazide en solution hydro-alcoolique. La semicarbazone obtenue, recristallisée dans l'alcool 95%, pesant 120 gr., p. de f. 190—191,5°, a été décomposée par entraînement à la vapeur en présence d'acide oxalique. Il a été obtenu 66 gr. de triméthyl-1,1,6-cycloheptanone-(3), qui a été rectifiée par distillation. Voici les principaux caractères physiques de ces cétones:

	Triméthyl-1,1,6-cycloheptanone-(4) ⁵⁾		Triméthyl-1,1,6-cycloheptanone-(3)	
	Ce travail	<i>Stoll-Scherrer</i>	Ce travail	<i>Stoll-Scherrer</i>
p. d'éb.	83—84°/10 mm.	87—88°/12,5 mm.	83—84°/10 mm.	86—88°/12 mm.
d_4^{20}	0,9087	0,911 (16,5°)	0,9093	0,9096 (18,5°)
n_D^{20}	1,45624	—	1,45559	—
n_D^{20}	1,45863	1,4594 (16,5°)	1,45798	1,4590 (18,5°)
n_F^{20}	1,46442	—	1,46376	—
$(n_F - n_C) \times 10^4$	81,8	—	81,7	—
$(n_F - n_C/d)10^4$	90,0	—	89,8	—
RM_D	46,34	46,29	46,26	46,33
EM_D	+0,15	+0,10	+0,07	+0,14
EF disp. F—C	± 0	—	-2,8%	—
$M \times n_D$ (calc. = 225,3)	224,8	—	224,7	—

1) Bibl. générale, voy. *Eistert*, Z. angew. Ch. **54**, 103 (1941).

2) Cfr. *Schering-Kahlbaum*, D.R.P. 579309.

3) Cfr. *H. Barbier*, Helv. **23**, 519 (1940); *Stoll, Scherrer*, Helv. **23**, 941 (1940).

4) Cfr. *Stoll, Scherrer*, loc. cit.

5) *Ruzicka, Schinz, Seidel*, Helv. **23**, 941 (1940); p. d'éb. = 87°/11 mm; d_D^{20} = 0,9084; n_D^{20} = 1,4580; RM_D = 46,29.

Triméthyl-1,1,6-heptanols. Le même mode opératoire a été suivi au départ de 30 gr. de chacune des cétones traitées dans 200 cm³ d'alcool bouillant par 30 gr. de sodium. Il a été obtenu 29,2 et 29,4 gr. d'alcools bruts, vraisemblablement des mélanges de stéréoisomères. Les deux préparations ont été rectifiées par distillation.

Déshydratation. Chaque fraction alcoolique a été déshydratée de la manière usuelle, à 150–160°, au contact de 5 gr. d'hydrogénosulfate de potassium pulvérisé. Les hydrocarbures ont été rectifiés à deux reprises sur sodium. Il en a été obtenu 17 gr. et 18,5 gr.

Voici les caractères physiques principaux des alcools et des hydrocarbures correspondants:

	Triméthyl-1,1,6-cycloheptanols-(3)	Triméthyl-1,1,6-cycloheptanols-(4)	Hydrocarbures ¹⁾	
	(I)	(II)	de (I)	de (II)
p. d'éb.	70–72°/1,3 mm.	70–72°/1,3 mm.	162°/730 mm.	162°/732 mm.
d_4^{20}	0,9065	0,9083	0,8178	0,8180
n_D^{20}	1,46188	1,46123	1,45109	1,45069
n_D^{20}	1,46421	1,46352	1,45381	1,45342
n_F^{20}	1,46987	1,46907	1,46040	1,46005
$(n_F - n_C) \times 10^4$.	79,9	78,4	93,1	93,2
$(n_F - n_C/d) 10^4$.	88,1	86,3	113,9	114,0
RM_D	47,55	47,40	45,73	45,68
EM_D	-0,15	-0,30	+0,02	-0,03
EΣ disp. F-C .	-1,5%	-3%	+1%	+1,5%
$M \times n_D^{20}$ trouvé .	228,6	228,5	200,8	200,8
„ calculé .	229,8	229,8	201,1	201,1

4,285 mgr. de l'alcool I ont donné 12,060 mgr. CO₂ et 4,190 mgr. H₂O

4,500 mgr. de l'alcool II ont donné 12,690 mgr. CO₂ et 5,200 mgr. H₂O

C₁₀H₂₀O Calculé C 76,85 H 12,91%
 Trouvé I „ 76,76 „ 12,82%
 Trouvé II „ 76,91 „ 12,93%

4,000 mgr. des hydrocarbures I ont donné 12,730 mgr. CO₂ et 6,720 mgr. H₂O

3,490 mgr. des hydrocarbures II ont donné 11,140 mgr. CO₂ et 4,110 mgr. H₂O

C₁₀H₁₈ Calculé C 86,86 H 13,14%
 Trouvé I „ 86,80 „ 13,20%
 Trouvé II „ 87,06 „ 13,18%

Ozonolyse du mélange d'hydrocarbures. 4 gr. du mélange de cycloheptènes obtenu de la triméthyl-1,1,6-cycloheptanone-(3), dissous dans 60 cm³ de tétrachlorure de carbone, ont été ozonisés à 0° par un courant d'oxygène ozoné à 5,5% jusqu'au moment où une prise d'essai ne décolore plus la solution acétique de brome. Après évaporation du solvant à 20–25°, le résidu a été traité par 60 cm³ d'eau oxygénée à 8%, à 30–40°, en ajoutant

¹⁾ Eucarvène (par déshydratation du tétrahydro-eucarvéol): *Ruzicka, Seidel, Helv. 19, 431 (1936)*; p. d'éb. = 161–165°/720 mm.; d_4^{20} = 0,8185; n_D^{20} = 1,4561, d'où RM_D = 45,89; EM_D = +0,18; $M \times n_D^{20}$ = 201,17.

progressivement, sous vive agitation, une solution n de soude de manière à demeurer dans la zone de virage alcalin de la phtaléine du phénol. Les sels, purifiés par lavages à l'éther, ont été décomposés par l'acide sulfurique au virage du rouge congo et les acides (3,85 gr.) ont été fractionnés par distillation. Il a été obtenu 3,15 gr. de produit butyreux ayant distillé entre 182—188°/1,4 mm. et constitué par un mélange d'anhydrides et d'acides. Après saponification, régénération des acides, ceux-ci ont été titrés.

0,2382 gr. ont été neutralisés par 4,70 cm³ sol. 0,5 n KOH

0,1670 gr. ont été neutralisés par 3,30 cm³ sol. 0,5 n KOH

C₁₀H₁₆O₄ Calculé I. A. 552,5

Trouvé ,, 554,1—553,2

RÉSUMÉ.

L'absorption dans l'ultra-violet et le spectre *Raman* de l'échantillon d'irone et du dihydro-iról préparé par réduction au moyen de sodium et d'alcool ont été étudiés. L'interprétation des faits observés par rapport à nos connaissances des ionones, des dihydro-ionols, du méthyl- α -cyclogéraniolène et de triméthyl-cycloheptènes permet d'admettre avec une haute vraisemblance que l'irone décrite est une méthyl-6, α -ionone.

Nous exprimons nos vifs remerciements 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 de Recherches de *L. Givaudan & Cie*, S.A.,
Vernier-Genève.

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