

279. Etudes sur les matières végétales volatiles LV¹).Effet *Raman* dans la série méthyl-3-linalol, méthyl-3-citral
et méthyl-6-ionone

par Y. R. Naves et P. Bachmann.

(19 VI 44)²)

L'objet principal de ce travail a été la comparaison de l'effet *Raman* de la méthyl-6, α -ionone régénérée de la phényl-4-semicarbazone p. de f. 174,5—175,5^{0 3}) et de l'effet *Raman* de préparations d'irone dont l'une, obtenue par hydrolyse de sa phényl-4-semicarbazone a été décrite dans une précédente communication³), et dont l'autre est mentionnée ci-après.

En vue d'éclairer l'effet du groupe méthyle lié en 3, nous avons considéré les spectres du méthyl-3-linalol et du linalol, de leurs acétates, des méthyl-3-citral et des citral, des ionone.

Les spectres *Raman* du linalol et des citral ont déjà été décrits par d'autres auteurs^{4) 5}). Nos constatations confirment sensiblement leurs indications. En outre, il nous a paru intéressant de considérer le spectre *Raman* du dihydro-cyclogéranolène étudié par *Dupont* et *Dulou*⁶) de la même manière que nous avons examiné le spectre du triméthyl-1,1,3-cycloheptène⁷), et, puisque l'occasion en était donnée, celui du déshydro-méthyl-linalol.

Les effets éthénoïdiques sont parfaitement caractéristiques. La fréquence de la liaison isopropylidénique est voisine de 1665 cm⁻¹ dans les spectres des produits aliphatiques décrits. La méthylation n'a pas modifié sensiblement sa valeur, alors que d'après les schémas d'*Hayashi*⁸), de *Matsuno* et *Han*⁹), elle eût dû être abaissée d'environ 10 cm⁻¹. La fréquence de l'effet du méthylène terminal est 1632—

1) LIV^{ème} communication: *Helv.* **30**, 2233 (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 octobre 1947.

3) Cfr. *Naves, Grampoloff, Bachmann*, *Helv.* **30**, 1599 (1947).

4) *Bonino, Cella*, *Mem. Accad. Ital.* **1932**, 3.

5) *Dupont, Dulou, Desreux*, *Bl. [5]* **4**, 2016 (1937).

6) *Dupont, Dulou*, *Atti Congr. Int. Chim.* **3**, 128, Rome, 1938.

7) *Naves, Bachmann*, *Helv.* **30**, 2233 (1947).

8) *Hayashi*, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo* **23**, 274 (1934); **25**, 91 (1934); **27**, 99 (1935).

9) *Matsuno, Han*, *Bl. Soc. Chim. Jap.* **10**, 220 (1935).

1638 cm^{-1} . Celle de la liaison acétylénique du déshydro-méthyl-linalol est 2112 cm^{-1} , valeur normale¹).

L'effet de conjugaison déprime la valeur éthénoïdique à 1626 cm^{-1} chez les citrals comme chez les méthyl-3-citrals.

Les fréquences éthénoïdiques sont sensiblement les mêmes, sinon identiques, chez l' α -ionone, la méthyl-6, α -ionone et les deux préparations d'irone. Tant chez les citrals que chez les ionones et l'irone, l'effet du carbonyle se confond avec celui de la liaison éthénoïdique non conjuguée.

La méthyl-6, α -ionone et les préparations d'irone développent un effet 495/496 cm^{-1} intense qui manque dans le spectre d' α -ionone. Il existe une presque identité apparente entre les spectres de méthyl-6, α -ionone et d'irone, les différences, peu accusées, entrent dans les limites des erreurs expérimentales et les effets d'intensité notée 1 ou même 2 ne pouvant être tenus pour sûrement caractéristiques et n'étant notés que par souci d'objectivité.

Nous sommes en droit de conclure à l'identité des développements plans des squelettes carbonés. En outre, l'identité des spectres de l'irone régénérée de la phényl-semicarbazone et de l'irone purifiée par simple distillation montre que cette dernière ne saurait contenir une proportion notable d'isomères dont la projection plane de la structure fût foncièrement différente.

La méthyl-6, α -ionone et les irones isomères en jeu ici pourraient différer par les orientations relatives du groupe méthyle en 6 et du chaînon buténonique et (ou) par la stabilisation de formes gauches de leur cycle. Une isomérisie cis-trans dans le dit chaînon paraît exclue en raison de l'identité des effets *Raman* d'origine éthénoïdique.

Partie expérimentale.

Méthyl-6, α -ionone régénérée de la phényl-4-semicarbazone p. de f. 174,5–175,5°. 25 gr. de phényl-semicarbazone, 30 gr. d'anhydride phtalique, 60 gr. d'eau et 140 gr. de glycol ont été chauffés dans un appareil à distillation continue. L'hydrolyse, traduite par la distillation de cétone, est très longue. Elle a été interrompue après 30 heures. Il avait distillé 13,6 gr. de méthyl-ionone (86% théorique), dont 50% en 12 h. et 75% en 20 h. Il en a été réobtenu la phényl-semicarbazone p. de f. 174,5–175,5°. Le solde, fractionné par distillation s'est révélé sensiblement homogène:

p. d'éb. = 108–109°/3 mm.; d_4^{20} = 0,9346; n_D^{20} = 1,49743; n_D^{20} = 1,50131; n_F^{20} = 1,51071; $(n_F - n_C) \times 10^4$ = 132,8; δ = 142,1; RM_D = 65,03 (calculée = 63,73; EM_D = +1,30); $M \times n_D^{20}$ = 310,40 (calculé = 304,04; $EM \times n_D^{20}$ = +6,40); $\epsilon_{150\text{ m}}^{20}$ = 10,85; μ = 3,31.

¹ Cfr. Grédy, Ann. chim. [11] 4, 13 (1935); Van Risseghem, Bl. Soc. chim. Belg. 47, 271 (1938).

Irone «totale». L'irone a été extraite de la fraction neutre du «résinoïde» d'iris au moyen du chlorure d'acéto-hydrazide-pyridinium (réactif P.) et séparée par distillation:

p. d'éb. = 110—111°/2 mm.; $d_4^{20} = 0,9367$; $n_C^{20} = 1,49726$; $n_D^{20} = 1,50106$; $n_F^{20} = 1,51029$;
 $(n_F - n_C) \times 10^4 = 130,3$; $\delta = 139,1$; $RM_D = 64,85$ ($EM_D = +1,12$); $M \times n_D^{20} = 309,5$;
($EM \times n_D^{20} = +5,50$).

*Spectres Raman*¹⁾. Les spectres ont été déterminés dans les conditions habituelles²⁾. Ceux de l'irone régénérée de la phényl-semicarbazone et de l' α -ionone ont été photographiés une seconde fois et les mesures ne diffèrent que très peu de celles précédemment publiées.

RÉSUMÉ.

Les spectres *Raman* du linalol, de l'acétate de linalyle, des citrals et des homologues 3-méthylés, de l'irone, de la méthyl-6, α -ionone ont été mesurés. Ceux de l'irone et de la méthyl-6, α -ionone sont sensiblement identiques. Il est donc permis d'admettre que l'irone étudiée possède la formule méthyl-6, α -ionone.

Il nous est agréable de remercier M. le Prof. *E. Briner*, pour le bienveillant intérêt avec lequel il a facilité l'exécution de nos mesures.

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

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

¹⁾ Les spectres sont décrits dans *Helv.* **30**, 1610—1611 (1947).

²⁾ *Naves, Bachmann, Helv.* **27**, 104 (1944).