

54. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXIX¹⁾. Spectres *Raman* et structures des irones et de leurs dérivés

par Yves-René Naves et Pierre Bachmann.

(24 I 49)

Le temps semble venu d'éclaircir avec une parfaite netteté les contradictions apparentes ou réelles que présentent les travaux de *Ruzicka*²⁾ relatifs aux irones ou à leurs dérivés, et ceux qui ont été réalisés par l'un de nous ou sous sa direction. En particulier, il faut considérer les observations spectrales et leurs interprétations, qui ont joué de si grands rôles de part et d'autre. Cette opportunité ressort de la publication récente d'un exposé de *Ruzicka*, qui constitue une revue fragmentaire et une interprétation unilatérale de nos connaissances³⁾.

La source la plus importante des désaccords est le refus de Ruzicka d'admettre, en dépit des preuves que nous avons accumulées, que la Nature puisse livrer des essences d'iris riches en α -irones (I) et relativement pauvres en γ -irones (II). C'est donc ceci qu'il faut considérer tout d'abord.

I. α - et γ -irones.

Nous avons étudié en 1943 une essence de cette sorte; elle nous a donné avec un rendement voisin de 85% par rapport à la fraction cétonique, la phényl-4-semicarbazone F. 162.5—163⁰ d'une α -irone⁴⁾. Il a été précisé ultérieurement que cette préparation, soumise à l'ozonolyse selon *Dæuvre*, donne une proportion d'aldéhyde formique qui correspondrait à la présence apparente de 5,7% de cétones isomères possédant un groupement méthénique (γ -irones) (II)⁵⁾. Des préparations d' α -irones pures ainsi traitées paraîtraient renfermer environ 2.2% de ces isomères⁶⁾.

L'existence de fortes proportions de γ -irones dans d'autres essences d'iris a été mise en évidence par *Ruzicka*⁷⁾ et nous avons rencontré plus tard des essences de cette sorte⁸⁾.

¹⁾ LXXVIIIème communication, Helv. **32**, 329 (1949).

²⁾ Afin d'abrégier, la citation *Ruzicka* aura trait à cet auteur aussi bien qu'à ses collaborateurs; voyez Helv. **31**, 893 (1948).

³⁾ Conférence faite à Paris, le 20 avril 1948, complétée et publiée dans «Industrie de la Parfumerie», déc. 1948, p. 374—379; citée plus loin par «Conférences».

⁴⁾ Helv. **30**, 2221, 2222 (1947). Pli cacheté du 10 juin 1943.

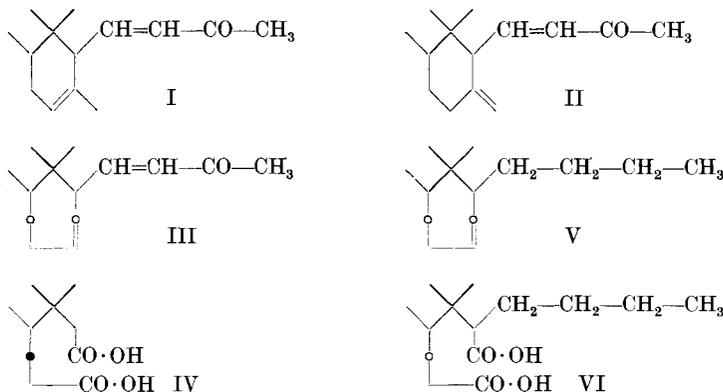
⁵⁾ Helv. **31**, 910 (1948).

⁶⁾ Helv. **31**, 900, 1286 (1948).

⁷⁾ Voyez not. Helv. **31**, 893 et suiv. (1948).

⁸⁾ Helv. **31**, 907, 2049 (1948).

La γ -irone la mieux connue est caractérisée par une phényl-4-semicarbazone fondant à 178—179° et, durant des années, *Ruzicka*, ses collaborateurs et ses élèves l'ont confondue avec l' α -irone¹), ce qui les conduisit à attribuer à cette dernière une structure cyclohepténique (III). Leurs principaux arguments furent la formation d'un acide β, β, γ -triméthyl-pimélique (IV) par l'ozonolyse de cette prétendue α -irone et celle d'un acide α -butyl- β, β, γ -triméthyl-pimélique (VI) par l'ozonolyse du dihydro-irane correspondant (V)²). L'obtention de cet acide $C_{14}H_{26}O_4$ était absolument inconciliable avec une structure méthyl-6-ionone. Aussi, la formule cyclohepténique fut-elle déclarée par *Ruzicka* «die als die einzige sowohl den Abbauresultaten wie auch den physikalischen Eigenschaften gerecht wird»³).



Lorsque nous eûmes reconnu, en 1943—44, que l' α -irone que nous venions de caractériser et d'isoler est une méthyl-6, α -ionone, nous ne pûmes expliquer les résultats des ozonolyse apportés par *Ruzicka*, et notamment l'obtention de l'acide $C_{14}H_{26}O_4$, qu'en admettant l'existence dans les essences étudiées par cet auteur, d'autres irones, dont l'une, absente en proportion notable de nos essences, aurait été un produit cyclohepténique⁴). C'est donc à tort que *Ruzicka* nous reproche de «n'avoir pas tenu compte des produits obtenus par l'ozonisation de l'irone» par lui et ses collaborateurs⁵). Par contre, c'est parce qu'il a attribué la formation de ces produits à la dégradation de l' α -irone ou du dihydro- α -irane que *Ruzicka* a été conduit, durant des années, à attribuer à l' α -irone des structures cyclohepténiques. Il en a rejeté la dernière variante dès 1946, après avoir reconnu, d'un côté, l'existence et la nature réelle de la γ -irone par la formation d'aldéhyde formique en cours d'ozonation⁶), d'un autre côté, l'inexactitude de la formule brute $C_{14}H_{26}O_4$ attribuée à l'un des produits de l'ozonolyse du dihydro-irane⁷), enfin, l'existence distincte d' α -irones et de γ -irones⁸).

¹) Helv. **16**, 1149 (1933); **24**, 1434 (1941); *Firmenich*, Thèse, E.P.F. Zurich, 14 (1940); *Sprecher*, Diss. E.T.H. Zürich, 15 (1943); *Bosshard*, Diss. E.T.H. Zürich, 37 (1946).

²) Helv. **16**, 1147 (1933); **23**, 959 (1940); **24**, 1435 (1941); **25**, 188 (1942).

³) Helv. **24**, 1434 (1941).

⁴) Helv. **30**, 1600 (1947); **31**, 155 (1948).

⁵) Conférence, 377.

⁶) Helv. **30**, 1807 (1947).

⁷) Helv. **31**, 164 (1948). La formule exacte est $C_{13}H_{24}O_4$.

⁸) Helv. **30**, 1807 (1947).

La formation d'acide β, β, γ -triméthyl-pimélique s'explique par la scission d'acides triméthyl-2, 2, 3-oxo-6-carboxyliques résultant de l'ozonolyse de γ -irones, scission de type classique qui semble soustraite aux empêchements stériques de l'ordre de ceux qui affectent les acides cétopinique¹⁾ et camphénonique²⁾, et qui est singularisée par son accomplissement en milieu acide.

C'est l'affirmation de *Ruzicka* d'avoir obtenu un acide en C₁₄ par l'ozonolyse du dihydro-irane qui nous a longtemps induits en erreur et qui nous a conduits à admettre l'existence d'une irone cyclohepténique dans les essences étudiées par ce savant³⁾.

Ruzicka déclare⁴⁾, d'une part, que nos études « nous ont amenés à la conception erronée que l'irone naturelle est constituée par de l' α -irone » et, d'autre part, que nous aurions admis « qu'elle est exempte de l'isomère γ ».

Or, nous n'avons rattaché la première affirmation qu'aux fractions majeures d'essences exactement référencées. Nous n'avons nullement formulé la seconde; nous avons souligné, au contraire et à plusieurs reprises⁵⁾, que la diversité des caractères des préparations d'irones décrites d'un côté et de l'autre pouvait s'expliquer par l'existence d'irones isomères. Il est aujourd'hui connu, notamment grâce au développement de nos publications, que les mélanges d'irones naturels possèdent des compositions encore plus complexes que ne l'admet, dans ses plus récentes publications, *Ruzicka* lui-même. Et si nous ne reconnaissons pas avoir commis la faute dont nous charge *Ruzicka*, il n'en demeure pas moins que l'ensemble des deux affirmations produites par ce savant constitue, par la confusion des α -irones et des γ -irones, l'erreur qu'il a lui-même commise durant des années.

En refusant de considérer que nos préparations de 1943 étaient naturellement et en majorité constituées d' α -irone, *Ruzicka* a supposé⁶⁾ que la γ -irone préexistante aurait été isomérisée du fait des conditions opératoires. Or, l'un de nous a montré que, dans les conditions évoquées, l'isomérisation est faible, la majeure partie de la γ -irone initiale demeurant inaltérée⁷⁾. Nous savons d'ailleurs que cette isomérisation conduit essentiellement à la néo- α -irone, dont la phényl-4-semicarbazone, fondant à 181—182°, est fort peu soluble dans l'alcool⁸⁾ et est, grâce à ce caractère, aisément séparée et distinguée de celles des cis-(2, 6), α -irones active et racémique, dont les mélanges fondent entre 156° et 165° suivant les proportions des constituants et sont relativement très solubles dans l'alcool.

D'ailleurs, quoi qu'il en soit, une partie au moins de l' α -irone étudiée, ne différant du reste par l'activité optique, préexistait

¹⁾ *Komppa*, B. **44**, 1536 (1911).

²⁾ *Houben et Willfroth*, B. **46**, 2287 (1913); *Aschan*, A. **410**, 243 (1915).

³⁾ *Helv.* **30**, 1600 (1947); **30**, 224 (1947); **31**, 155 (1948).

⁴⁾ Conférence, 377.

⁵⁾ *Helv.* **30**, 2224 (1947); **31**, 155 (1948).

⁶⁾ Conférence, 377.

⁷⁾ *Helv.* **31**, 907 (1948).

⁸⁾ *Helv.* **31**, 1280, 1876 (1948).

dans l'essence du rhizome d'iris et *Ruzicka* lui-même cite ce produit parmi les constituants naturels de la drogue¹⁾. Après avoir reconnu que l' α -irone est une méthyl-6, α -ionone, nous avons les premiers mené à bonnes fins la synthèse et l'isolement à l'état pur, en 1944, d'un des stéréo-isomères racémiques²⁾ et, en 1948, du second racémique³⁾. Nous savons aujourd'hui que les deux produits sont des constituants naturels des essences d'iris⁴⁾. En 1940⁵⁾, *Ruzicka* réalisa un mélange de méthyl-6-ionones, qu'il qualifia ainsi: «*Es erwies sich als von Iron gänzlich verschieden*»⁶⁾.

La synthèse de l'isomère cis(2,6) est particulièrement intéressante puisque c'est l' α -irone de l'iris (dont nous avons effectué l'isolement à l'état pur et racémique en 1948) qui, de l'aveu de Ruzicka lui-même⁷⁾, possède l'odeur la plus fine.

II. Structures des α -irones d'après les effets Raman.

Nous avons attribué la structure méthyl-6, α -ionone à l' α -irone que nous avons isolée en 1943, en nous appuyant notamment sur le fait que le dihydro- α -irol développe l'effet *Raman* de fréquence 1672 cm^{-1} , tout comme le dihydro- α -ionol étudié peu auparavant⁸⁾. *Cet argument nous a conduits à exclure la formule cyclohepténique proposée par Ruzicka.* En effet, la liaison éthénique supposée par cette formule eût provoqué un effet dont la fréquence aurait été comprise entre 1642 et 1651 cm^{-1} , comme nous l'avons vérifié sur un triméthyl-cycloheptène⁹⁾.

Notons en passant, que si nous avions eu alors en mains non de l' α -irone mais de la γ -irone ou une préparation renfermant surtout de la γ -irone, tandis que nous ignorions la structure méthénique de cette cétone, nous eussions valorisé à tort la formule cyclohepténique proposée par *Ruzicka*, puisque la liaison méthénique développe un effet *Raman* de fréquence environ 1645 cm^{-1} . Nous eussions couru aux échecs de synthèse d' α -irone rencontrés par les élèves de *Ruzicka*¹⁰⁾, tandis que nous avons réalisé dès 1944, après avoir déterminé la structure vraie de l' α -irone, la synthèse d'un mélange d' α -irones racémiques et l'isolement à l'état pur de l'un des stéréo-isomères.

Ruzicka a étudié récemment les spectres d'absorption dans l'infra-rouge d'ionones, d'irones et de leurs dérivés¹¹⁾. Pour comparer ses observations et celles, relatives aux effets *Raman*, que nous avons réalisées, il s'est basé sur des données qu'il a exposées dans les termes suivants: «*Il semble que le même groupement donne avec les deux procédés les mêmes spectres d'absorption (ou autrement dit les mêmes lignes d'absorption aux mêmes longueurs d'onde)*»¹²⁾.

1) Helv. **30**, 1807 (1947).

4) Helv. **30**, 1807 (1947).

2) Helv. **30**, 1599, 2242 (1947).

5) Helv. **23**, 960 (1940).

3) Helv. **31**, 1103 (1948).

6) Il s'agit d'un mélange impur et indistinct d'isomères; v. Helv. **31**, 280 (1948).

7) Helv. **30**, 1807 (1947).

8) Helv. **30**, 2233 (1947): pli cacheté du 10 juin 1943.

9) Helv. **30**, 2236 (1947).

10) *Bosshard*, Diss. E.T.H. Zürich, 1946; *Ruzicka*, conférence, 376.

11) Helv. **31**, 642 (1948).

12) Conférence, 377.

Voyons ce que vaut cette assimilation inattendue des deux phénomènes pour ce qui concerne les vibrations de valence des groupements cétoniques et les doubles liaisons.

On a noté¹⁾ que les fréquences *Raman* du groupement cétonique avoisinant 1700 cm^{-1} sont, dans de nombreux cas, systématiquement inférieures aux fréquences de l'absorption dans l'infra-rouge. *Lecomte* a lié ce phénomène à l'existence de liaisons intermoléculaires: une molécule double donnerait naissance à deux composantes distinctes, l'une active en diffusion et l'autre en absorption. Il existe des cas où deux composantes sont actives en diffusion (associations tétramoléculaires?) *Lecomte* cite le cas de la cyclopentanone; ajoutons celui de la dihydro-trans, α -irone, tiré du présent travail.

A des raies *Raman* de la zone $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ attribuées en première approximation aux liaisons éthéniques, il peut ne pas correspondre de bande infra-rouge apparente²⁾. Dans d'autres cas, de cyclènes notamment, on a constaté le désaccord des fréquences *Raman* et des fréquences d'absorption dans l'infra-rouge. Il peut exister une suite de forts maxima d'absorption dans l'infra-rouge ne possédant pas d'analogue dans le spectre de diffusion; (*Cauquil, Delay et Lecomte*³⁾) le constatent dans des cas qui illustrent le type de liaison éthénique intra-nucléaire des α -irones:

Méthyl-1-cyclohexène	<i>Raman</i> 1675 cm^{-1}	infra-rouge 1697 cm^{-1}
Ethyl-1-cyclohexène	<i>Raman</i> 1675 cm^{-1}	infra-rouge 1680 et 1714 cm^{-1}
Méthyl-1-cycloheptène	<i>Raman</i> 1666 cm^{-1}	infra-rouge 1683 cm^{-1}

«On peut prévoir, disent-ils, plusieurs vibrations mettant principalement en jeu la double liaison, l'une peut se traduire seulement par une raie *Raman*, l'autre uniquement par une bande infra-rouge, même si les deux vibrations sont permises dans les deux phénomènes»⁴⁾.

Ainsi, sans approfondir la nature des phénomènes, en dépit des expériences accumulées dans la littérature scientifique, en s'appuyant seulement sur des observations relatives aux spectres d'absorption dans l'infra-rouge, dont nous nous bornerons à souligner le manque de netteté expérimentale car les bandes d'absorption sont particulièrement mal localisées, *Ruzicka* a conclu «qu'une distinction certaine au moyen des fréquences infra-rouge ou *Raman* observées pour les doubles liaisons nucléaire ou semi-cyclique n'est pas possible» et, corrélativement, «que la tentative de *M. Naves* et de ses collaborateurs de tirer des

¹⁾ *Lecomte, Gray et Taboury*, Bl. **1947**, 774.

²⁾ Voyez *Andant, Lambert et Lecomte*, C. r. **201**, 392 (1935), au sujet de l'absence d'effet infra-rouge notable chez les hydrocarbures aliphatiques $R_2C=CHR$.

³⁾ Bl. **1946**, 35.

⁴⁾ Voyez le cas des acides cinnamiques. *Raman: Harrand et Guy*, C. r. **226**, 480 (1948); infra-rouge: *Lecomte et Guy*, C. r. **227**, 54 (1948).

*conclusions sur la constitution de l'irone de la seule présence de certaines fréquences n'est pas permise*¹⁾).

Nous allons examiner ici les termes du procès relatif aux effets *Raman*. *J. Lecomte* et l'un de nous (*Y.-R.N.*) rendront compte ultérieurement de l'examen des mêmes produits par spectrométrie dans l'infra-rouge. *Disons déjà que les nouveaux travaux que nous avons effectués et les interprétations que nous exposons ci-dessous confirment le bien-fondé de notre tentative d'élucider la structure de l' α -irone par la spectrographie Raman et nous conduisent à rejeter les critiques formulées par Ruzicka.*

III. Spectres Raman des dihydro-irones et -irols.

Notre tentative d'éclairer la structure de l' α -irone par la connaissance des effets *Raman* éthénoïdiques en série dihydro est justifiée en principe, comme elle l'est en fait, notamment par les résultats auxquels elle nous a conduits et les conséquences que nous en avons tirées.

En effet, l'expérience montre que, d'une façon générale, les fréquences des effets *Raman* éthéniques dans la zone 1600—1700 cm^{-1} ne dépendent d'une manière sensible que du domaine moléculaire restreint comportant la liaison, de telle sorte qu'on n'aurait pu pressentir d'écarts très notables entre les fréquences caractéristiques de la liaison éthénique d'une irone, de la dihydro-irone et du dihydro-irol correspondants.

Notre tentative pouvait toutefois être faussée par des isomérisations imprévues au cours de la préparation du dihydro- α -irol et c'est ce que nous avons étudié attentivement.

Le dihydro- α -irol et le dihydro- α -ionol ont été préparés en 1943 par la réduction de l' α -irone et, respectivement de l' α -ionone, au moyen de sodium et d'alcool. Les travaux publiés en 1944 par *Köster*²⁾ nous ont familiarisés avec la facilité de l'isomérisation en milieu alcalin de l' α -irone et de l' α -ionone en leurs isomères β . Nous avions dès lors motif à redouter qu'au lieu de dihydro- α -irol et de dihydro- α -ionol nous eussions eu en mains principalement leurs isomères β .

Ces isomères se forment effectivement, en proportions plus ou moins grandes suivant l'art de la réduction³⁾. D'autre part, l'expérience nous a enseignés que la réaction de la β -irone ou de la β -ionone est beaucoup plus complexe que la simple réduction en alcool à chaînon butanolique. Dans les spectres *Raman* des produits de la réduction, on rencontre plusieurs effets traduits par des bandes relativement mal définies et l'effet dominant, de fréquence $1637 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$, que nous avons attribué au dihydro- β -ionol⁴⁾, possède vraisemblablement une autre origine. Cet effet existe très affaibli dans le spectre du dihydro- β -

¹⁾ *Ruzicka*, Conférence, 377; également dans Toilet Goods Ass., Proc. of the Scientific. Section **9**, 5 (1948): «A comparison shows that it is even impossible to differentiate between the α , β and γ isomers in the ionone and irone series by the infra red and *Raman* group frequencies. *Naves* and co-workers did experiments on that subject and drew conclusions from the group frequencies as to the constitution of irone which, as shown, is not permissible. As a matter of fact, *Naves* and co-workers came, by using the *Raman* spectra as a basis, to the wrong conclusion that the natural irone consisted of the α form.»

²⁾ *B.* **77**, 561 (1944).

³⁾ Voyez *Helv.* **31**, 896 (1948); **32**, 214 (1949).

⁴⁾ *Helv.* **27**, 103 (1944).

ionol provenant de la réduction de la dihydro- β -ionone, et le spectre de cette cétone renferme une raie éthénique intense, de fréquence *Raman* 1654 cm^{-1} , et l'effet de carbonyle à 1718 cm^{-1} .

Nous ne décrivons pas ici les spectres *Raman* de la dihydro- β -ionone, de la dihydro- β -irone ni ceux des alcools correspondants. Notre objectif actuel est la distinction entre les α -irones et les γ -irones, et entre leurs dérivés. Nous devons approfondir encore la connaissance des produits de la réduction par le sodium et l'alcool et des hydrogénations catalytiques de la β -ionone et de la β -irone, et celle des dihydro-cétones correspondantes, avant d'aborder la description et l'interprétation détaillées des effets *Raman* de l'ensemble des dérivés β .

Afin d'échapper aux isomérisations affectant les α -irones et l' α -ionone, nous avons préparé les dihydro- α -alcools par la réduction au moyen de sodium et d'alcool des dihydro- α -cétones correspondantes. Nous avons retrouvé dans les spectres des alcools les effets d'origine éthénique décelés dans ceux des cétones et nous avons vérifié par l'oxydation chromique des alcools que ceux-ci redonnent les cétones initiales en l'absence de proportions notables d'isomères.

La γ -irone est, elle aussi, très sensible à l'action isomérisante des réactifs alcalins. Et, tandis que la réduction des dihydro- α -irones n'entraîne pas la formation de dihydro- β -irol, celle de la dihydro- γ -irone engendre une proportion notable de dihydro- α -irol. Cette formation est témoinnée par l'apparition de la fréquence *Raman* 1675 cm^{-1} et par le déficit du titre méthénique déduit de l'ozonolyse des alcools par rapport au titre méthénique de la cétone mise en œuvre.

Les vibrations de valence du groupement carbonyle et les vibrations éthéniques de la zone 1600—1700 cm^{-1} possèdent les valeurs suivantes :

	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}=\text{O}$		
Dihydro- α -ionone . . .	1673	1715	- irol	1679
Dihydro-cis, α -irone . . .	1668	1718	- irol	1677
Dihydro-trans, α -irone . .	1673	1704—1712	- irol	1682
Dihydro-cis, γ -irone . . .	1646	1716	- irol	1644; 1675 (20% de 1644)

Il ressort de ces mesures qu'il est aisé de distinguer la γ -irone des α -irones, grâce aux effets *Raman* éthéniques des dihydro-irones et des dihydro-irols correspondants. Les fréquences sont de l'ordre de grandeur prévu d'après la connaissance des spectres de produits renfermant les éléments $>\text{C}=\text{CH}_2$ (γ) ou $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ (α).

Ruzicka n'a trouvé dans les spectres d'absorption infra-rouge de préparations de dihydro- γ -irol et de dihydro- γ -irane, «*die nur zum Teil aus der γ -Form bestehen*», que l'effet 1640 cm^{-1} (6,1 μ) et il en a conclu que cet effet appartient à la fois aux formes γ et aux formes cyclé-

niques¹⁾. L'un de nous a montré précédemment que cette constatation est contraire aux généralisations les plus certaines²⁾.

Or, si d'ailleurs nous examinons les spectres infra-rouge publiés par *Ruzicka*, nous trouvons dans celui du dihydro-irane une absorption voisine de 1700 cm^{-1} et dans celui du dihydro-irol, enregistré sous $0,02\text{ mm}$, un dédoublement de l'effet éthénique. Il en ressort que l'étude des spectres fut par trop sommaire.

D'ailleurs, le problème de l'évaluation des mélanges d'isomères n'est pas simple. Un travail récent de *Kletz et Sumner*³⁾ relatif aux spectres d'absorption infra-rouge d'octènes isomères montre les variations considérables de l'intensité de l'absorption liée aux liaisons éthéniques. Si l'octène de type γ possède l'intensité d'absorption 1, celui du type α ne montre que 0,35 (et celui du type β que 0,14). Si nous retenons en outre la possibilité qu'il existe des liaisons intermoléculaires entre molécules identiques ou isomères, on voit que l'effacement d'un effet ne doit être interprété qu'avec une extrême prudence.

Si nous considérons les dihydro-ionones, nous trouvons d'ailleurs dans une publication récente de *Ruzicka*⁴⁾ relative à leurs spectres d'absorption infra-rouge une distinction nette:

dihydro- α -ionone à partir de	1690 cm^{-1} (bande large)
dihydro- β -ionone	1675 cm^{-1}
dihydro- γ -ionone	1640 cm^{-1}

L'effet 1640 cm^{-1} n'appartient donc pas à la fois aux formes γ et aux formes cycléniques, qu'il s'agisse de spectres de diffusion ou des spectres d'absorption infra-rouge.

En examinant le reste des spectres de diffusion des dihydro-cétones et des alcools correspondants, on est frappé par l'étalement des effets $\delta(\text{CH}_2)$; les différents groupements CH_2 ne vibrent pas en phase, ce qui accroît le nombre des suites.

L'aspect de la région $850\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ est complètement différent de celui que présentent les spectres des alcènes, ce qui correspond à une distinction entre les spectres d'absorption infra-rouge de cyclènes et d'alcènes déjà formulée⁵⁾.

Les effets de l'ordre de 960 cm^{-1} qui caractérisent les alcènes $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ (type α) à la fois dans les spectres de diffusion et dans les spectres d'absorption⁶⁾ sont ici peu intenses ou font défaut. Les effets de l'ordre de 880 cm^{-1} qui sont généralement absents des spectres de diffusion des mêmes alcènes se trouvent ici dans les spectres des cétones. Les effets de l'ordre de 890 cm^{-1} qui caractérisent les alcènes $\text{R}_1\text{R}_2 \cdot \text{C}=\text{CH}_2$ dans l'infra-rouge⁷⁾ peuvent se trouver à 886 cm^{-1} dans le spectre de diffusion de la dihydro- γ -irone et à 884 cm^{-1} dans celui du dihydro- γ -irol.

¹⁾ Helv. **31**, 649 (1948).

²⁾ Helv. **31**, 897 (1948). Ajoutons aux références citées: *Thompson et Whiffen*, Soc. **1948**, 1412. ³⁾ Soc. **1948**, 1456. ⁴⁾ Conférence, 377.

⁵⁾ *Lambert et Lecomte*, C. r. **206**, 1007 (1938).

⁶⁾ *Andant, Lambert et Lecomte*, C. r. **201**, 392 (1935).

⁷⁾ *Thompson et Torkington*, Trans. Faraday Soc. **41**, 249 (1945); Proc. Roy. Soc. **184A**, 12 (1945); *Rasmussen et Brattain*, J. chem. Phys. **15**, 120, 135 (1947); *Johnston, Appleby et Baker*, Anal. Chem. **20**, 805 (1948).

IV. Spectres Raman des irones.

On pouvait admettre a priori, par analogie avec les cas déjà connus, que la fréquence de la vibration de valence du carbonyle et que celle de la vibration éthénique aliphatique seraient abaissées d'environ 30 à 50 cm^{-1} du fait de la conjugaison des deux éléments moléculaires. C'est bien ce que nous avons déjà observé sur les spectres de diffusion de l' α -ionone et de la méthyl-2², α -ionone¹⁾ et c'est aussi ce que nous retrouvons dans les spectres des irones α et γ .

La fréquence de la vibration de valence du carbonyle apparaît vers 1670—1675 cm^{-1} , cet effet se confond ainsi avec celui de la vibration éthénique caractéristique de la structure α . On l'observe par contre isolément dans le spectre de la γ -irone, comme le montrent les comparaisons avec les spectres de la dihydro- γ -irone et du dihydro- γ -irol.

La fréquence de la vibration éthénique conjuguée apparaît à 1618—1620 cm^{-1} dans les spectres de l' α -ionone, de la cis(2,6), α -irone et de la trans(2,6), α -irone, à 1630 cm^{-1} dans ceux de la néo- α -irone et de la cis(2,6), γ -irone provenant de la phényl-4-semicarbazone F. 178—179⁰. On peut déduire de ce fait que les atomes d'hydrogène portés par la liaison éthénique aliphatique de la néo- α -irone et de la cis(2,6), γ -irone en cause sont situés en trans. En effet, ce relèvement de 10 à 12 cm^{-1} approche de l'écart habituel (15 à 17 cm^{-1}) constaté lorsque l'on passe d'un produit cis à son stéréo-isomère, même lorsque la liaison éthénique est conjuguée à un carboxyle²⁾.

Cette attribution de la structure trans à ces deux cétones est corroborée par l'isomérisation observée de la γ -irone en néo- α -irone.

Nous avons remarqué d'autre part que la prolongation de la durée d'irradiation nécessaire à la photographie de l'effet Raman entraîne l'élargissement de l'effet de fréquence 1620 cm^{-1} de l' α -ionone et de la cis(2,6), α -irone notamment, vers une plus grande longueur d'onde. Un nouvel examen du même échantillon fait apparaître un doublement net et les deux crêtes sont situées approximativement à 1620 et 1630 cm^{-1} . Le traitement par la phényl-4-semicarbazide de l'échantillon de cis(2,6), α -irone ayant servi à deux photographies du spectre, nous a donné une faible proportion (approximativement 5%) de phényl-4-semicarbazone F. 181—182⁰ jaunissant à la lumière et isolée grâce à sa faible solubilité dans l'alcool méthylique. Nous trouvons dans ces faits les amorces de nouveaux travaux en même temps que des motifs à diverses révisions d'hypothèses précédemment formulées.

Chez la β -irone comme chez la β -ionone, l'accumulation des conjugaisons entraîne un effet de bande. La liaison éthénique intranucléaire qui donnerait individuellement un effet de fréquence environ 1680 cm^{-1} subit un abaissement considérable tandis que la vibration de valence du carbonyle atteint sensiblement la même valeur que dans la conjugaison simple.

¹⁾ Helv. **27**, 99 (1944).

²⁾ *Dadiou, Kohlrusch et Pongratz*, M. **60**, 205 (1932); *Gredy et Piaux*, Bl. [5] **1**, 1481 (1934); *Piaux*, Ann. Chim. [11] **4**, 167 (1935); *Gredy*, Bl. [5] **2**, 1029 (1935); **3**, 1093 (1936); C. r. **202**, 322 (1936); *Susz et Perrottet*, Helv. **19**, 1158 (1936); *Fenske, Braun, Wiegand, Quiggle, McCormick et Rank*, A. **19**, 700 (1947).

La bande éthénique de la β -ionone est comprise entre 1582 et 1608 cm^{-1} à intensité sensiblement constante (les $\frac{1}{2}$ intensités se trouvent à 1572 et 1626 cm^{-1}) tandis que celle de la β -irone présente un maximum aigu à 1598–1602 cm^{-1} , les $\frac{1}{2}$ intensités étant observables à 1575 et 1630 cm^{-1} .

Le spectre de la γ -irone renferme l'effet de fréquence 1643 cm^{-1} qui est caractéristique de la liaison méthénique semi-nucléaire et que nous avons décelé dans les spectres de la dihydro- γ -irone et du dihydro- γ -irol.

On peut donc distinguer avec la plus entière netteté non seulement les spectres des dihydro- α -irones et des dihydro- α -irols de ceux de la dihydro- γ -irone et du dihydro- γ -irol, mais aussi bien les spectres des γ -irones de celui de la *cis*(2,6), α -irone, à la condition d'utiliser un spectrographe et des méthodes de travail convenables. On pouvait prévoir toutefois, à l'examen des spectres des corps purs, que dans les mélanges d' α -irones et de γ -irone, l'effet caractéristique $>\text{C}=\text{CH}_2$ s'affaiblissant par rapport à celui de la liaison $-\text{CH}=\text{CH}-$ aliphatique conjuguée, la valeur diagnostique de la spectrographie *Raman* s'affaiblirait rapidement au détriment de la γ -irone. C'est ce que l'un de nous (Y.-R. N.), assisté par A. Riser, a constaté en fait. Dans des conditions opératoires strictement maintenues, il est devenu impossible de reconnaître avec certitude la présence de moins de 40% de γ -irone dans les mélanges de cette cétone avec la *cis*(2,6), α -irone. Il est possible que ce soient des difficultés de cet ordre, atteignant l'emploi de la spectrographie dans l'infra-rouge, qui aient masqué à Ruzicka la présence de γ -irones dans les mélanges d'irones provenant de l'iris¹.

Tout ceci démontre combien l'affirmation de Ruzicka «*qu'une distinction certaine au moyen des fréquences Raman observées pour les doubles liaisons nucléaire et semicyclique n'est pas possible*»²), ainsi que cette affirmation plus générale du même auteur: «*A comparison shows that it is even impossible to differentiate between the α , β and γ isomers in the irone and ionone series by the Raman group frequencies*»³) sont infondées: il faut appliquer des techniques expérimentales adéquates à des corps convenablement purifiés.

Il reste encore un point à souligner: Ruzicka a déclaré que nous «*avons voulu tirer des conclusions sur la constitution de l'irone de la seule présence de certaines fréquences (Raman)*»⁴). Le mot *seule* est de trop: nos travaux ont porté conjointement sur divers autres aspects physiques de l'irone et des corps voisins: la réfractivité optique, les constantes gravimétriques, l'absorption dans l'ultra-violet⁵). Nos conclusions touchant l'attribution de la formule méthyl-6, α -ionone à l'irone

¹) Helv. **31**, 646 (1948).

²) Conférence, 376.

³) Toilet Goods Ass., Proc. Scient. Section **9**, 5 (1948).

⁴) Industrie de la Parfumerie, déc. **1948**, 377.

⁵) Helv. **30**, 2222 et suiv. (1947).

ont finalement reposé sur la synthèse en 1944 d'une α -irone; la comparaison de cette préparation avec l' α -irone d'iris nous a permis de conclure à l'identité de développement plan des squelettes carbonés alors que nous savions déjà par nos travaux de 1943 que les éléments fonctionnels de l' α -irone sont groupés relativement comme dans l' α -ionone. Les travaux ultérieurs n'ont fait que confirmer nos conclusions.

Partie expérimentale.

I. Préparations.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl* et la plupart des autres déterminations analytiques par M. *G. Reymond*.

Les F. sont corrigés. Δn représente $(n_F - n_C) \times 10^4$.

α -Ionone. L'absorption des solutions alcooliques a montré un maximum à 2275 Å ($\epsilon = 14250$) et $\epsilon = 182$ à 2960 Å¹⁾.

β -Ionone. L'absorption des solutions alcooliques a montré des maxima à 2280 Å ($\epsilon = 6460$) et à 2945 Å ($\epsilon = 10750$)¹⁾.

Dihydro- α -ionone. La cétone a été préparée par l'hydrogénation ménagée de l' α -ionone pure sur nickel de *Raney* et purifiée par l'intermédiaire de la semicarbazone F. 157 à 158°²⁾.

$E_{10} = 118-119^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9232$; $n_C^{20} = 1,47423$; $n_D^{20} = 1,47708$; $n_F^{20} = 1,48400$;
 $\Delta n = 97,8$; $\Delta n/d = 106,0$ [R]_D = 59,43 (calculée = 59,57).

$C_{13}H_{22}O$ (194,290) Calculé C 80,36 H 11,41% Trouvé C 80,35 H 11,47%

Dihydro- α -ionol. Il s'agit du produit de la réduction de la cétone précédente décrit récemment³⁾.

Dihydro- β -ionone. La cétone a été obtenue par l'hydrogénation ménagée de β -ionone au contact de nickel de *Raney*; elle a été purifiée par l'intermédiaire de sa semicarbazone F. 161—162°⁴⁾.

dl-Cis(2,6), α -irone. Il s'agit du produit purifié par l'intermédiaire de sa phényl-4-semicarbazone, préparation déjà décrite⁵⁾.

d-Cis(2,6), α -irone. Il s'agit d'une préparation obtenue par l'hydrolyse en présence d'acide phtalique de la phényl-4-semicarbazone F. 157,5—158° obtenue à partir d'iris:

$E_3 = 110-111^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9348$; $n_C^{20} = 1,49694$; $n_D^{20} = 1,50082$; $n_F^{20} = 1,51023$;
 $\Delta n = 132,9$; $\Delta n/d = 142,2,2$; [R]_D = 64,96 (calculée = 63,73); [α]_D²⁰ = +164,42° et dont l'absorption des solutions alcooliques présente un maximum à 2275 Å ($\epsilon = 15800$) et $\epsilon = 200$ à 2960 Å.

dl-Trans(2,6), α -irone. Le produit a été purifié par l'intermédiaire de sa phényl-4-semicarbazone F. 174,5—175,5°:

$E_3 = 109-109,5^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9347$; $n_C^{20} = 1,49724$; $n_D^{20} = 1,50119$; $n_F^{20} = 1,51054$;
 $\Delta n = 133,0$; $\Delta n/d = 142,2$; [R]_D = 65,00 (calculée = 63,73), et l'absorption des solutions alcooliques présente un maximum à 2290 Å ($\epsilon = 15450$) et $\epsilon = 309$ à 2950 Å.

Néo- α -irone. Il s'agit d'une préparation obtenue par l'isomérisation de γ -irone et purifiée par l'intermédiaire de la phényl-4-semicarbazone F. 181—182°:

$E_{2,2} = 107^{\circ}$; $d_4^{20} = 0,9360$; $n_C^{20} = 1,49712$; $n_D^{20} = 1,50098$; $n_F^{20} = 1,51034$; $\Delta n = 132,2$; $\Delta n/d = 141,3$; [R]_D = 64,90 (calculée = 63,73); [α]_D = inactive.

¹⁾ Voyez *Helv.* **31**, 906, 2058 (1948).

²⁾ *Helv.* **26**, 2162 (1943); **32**, 210 (1949).

³⁾ *Helv.* **32**, 214 (1949).

⁴⁾ *Helv.* **32**, 206 (1949).

⁵⁾ *Helv.* **31**, 1285 (1948).

L'absorption des solutions alcooliques présente un maximum à 2270 Å ($\epsilon = 15400$) et $\epsilon = 124$ à 2950 Å.

Cis(2,6), γ -irone. Il s'agit de la préparation décrite récemment¹⁾.

β -*Irone*. Il s'agit d'une préparation réalisée par l'isomérisation d' α -irones synthétiques par l'action d'acide sulfurique à 92,5%.

$E_3 = 117^\circ$; $d_4^{20} = 0,9471$; $n_C^{20} = 1,51318$; $n_D^{20} = 1,51832$; $n_F^{20} = 1,53078$; $\Delta n = 176,0$; $\Delta n/d = 185,9$; $[R]_D = 66,00$ (calculée = 63,73) dont l'absorption des solutions alcooliques présente deux maxima à 2260 Å ($\epsilon = 9900$) et 2945 Å ($\epsilon = 11450$).

Dihydro-cis(2,6), α -irol et dihydro-trans(2,6), α -irols²⁾. Les dihydro-irones régénérées de leurs semicarbazones ont été réduites au moyen de sodium et d'alcool à l'ébullition et les produits neutres résultants ont été distillés.

Cis: $E_{2,5} = 113-114^\circ$; $d_4^{20} = 0,9279$; $n_C^{20} = 1,48426$; $n_D^{20} = 1,48728$; $n_F^{20} = 1,49410$; $\Delta n = 96,4$; $\Delta n/d = 103,9$; $[R]_D = 65,19$ (calculée = 65,71).

$C_{14}H_{26}O$ (210,348) Calculé C 79,92 H 12,48% Trouvé C 79,74 H 12,28%

Trans: $E_{1,9} = 110^\circ$; $d_4^{20} = 0,9228$; $n_C^{20} = 1,48227$; $n_D^{20} = 1,48508$; $n_F^{20} = 1,49190$; $\Delta n = 96,3$; $\Delta n/d = 104,5$; $[R]_D = 65,29$ (calculée = 65,71).

$C_{14}H_{26}O$ (210,348) Calculé C 79,92 H 12,48% Trouvé C 80,00 H 12,45%

Dihydro-cis(2,6), γ -irol³⁾. Il a été obtenu par la réduction de la dihydro- γ -irone par le sodium et l'alcool *absolu*, en opérant avec le maximum de célérité. La réduction selon *Ponndorf* est plus isomérisante. Le titre par ozonation du produit ci-dessous est de 77% (contre 88% pour la cétone de départ).

$E_{2,2} = 115-116^\circ$; $d_4^{20} = 0,9350$; $n_C^{20} = 1,48815$; $n_D^{20} = 1,49098$; $n_F^{20} = 1,49785$; $\Delta n = 97,0$; $\Delta n/d = 103,7$; $[R]_D = 65,11$ (calculée = 65,71).

$C_{14}H_{26}O$ (210,348) Calculé C 79,92 H 12,48% Trouvé C 80,11 H 12,27%

II. Spectres Raman.

Les spectres marqués P ont été photographiés dans les Laboratoires de chimie de l'École Normale Supérieure, Paris (Directeur: Prof. *G. Dupont*) sous la direction de M. *Dulou*, Maître de Recherches. Ceux marqués G ont été établis à l'aide du spectrographe *Steinheil* à trois prismes⁴⁾ des Laboratoires de chimie théorique, technique et d'électrochimie de l'Université, Genève (Directeur: Prof. *E. Briner*). Nous remercions les Prof. *Dupont* et *Dulou*, le Prof. *Briner*, ainsi que le Prof. *Extermann* qui a mis à notre disposition le microphotomètre enregistreur de l'Institut de Physique de l'Université de Genève, pour les concours ainsi apportés.

Tous les spectres photographiés ont été enregistrés au microphotomètre sur film indéformable. Les longueurs d'onde ont été relevées au microscope comparateur de *Zeiss* (sensibilité 0,005 mm) par rapport à l'arc au fer et à l'arc d'hélium. Les longueurs d'onde ont été rapportées au vide à l'aide des tables de *Kayser*. La fente étant asymétrique, les corrections d'ouverture variable ont été effectuées. Nous avons été assistés par *A. Riser* et *G. Reymond*.

Nous estimons l'erreur relative dans les repérages à 3 cm⁻¹ environ pour les raies fines et intenses, à 4–6 cm⁻¹ pour les autres. La meilleure résolution entre deux raies a été de 6 cm⁻¹. Cette limitation est liée principalement à l'élargissement des excitatrices⁵⁾ (Hg e, f, g, 4358,3–4347,5–4339,3 Å soit ν (vide) 22938–22995–23039 cm⁻¹) par

¹⁾ Voyez *Helv.* **31**, 2049 (1948).

²⁾ Cétones: préparations décrites: *Helv.* **31**, 1873 (1948).

³⁾ Cétone: préparation décrite: *Helv.* **31**, 2050 (1948).

⁴⁾ Ouvert à F/4; dispersion 16 Å/mm à 4500 Å, à 19 Å/mm à 5000 Å.

⁵⁾ Il a été fait usage d'une solution concentrée de nitrite de sodium. Voyez à ce sujet: *Stamm*, *Anal. Chem.* **17**, 319 (1945).

α -ionone	β -ionone	cis (2,6), α -irone	trans (2,6), α -irone	néo- α - irone	cis (2,6), γ -irone	β -irone
—	—	196 } b1	—	204 } b2	—	—
—	—	211 } b1	209,1	216 } b2	216,4	—
—	—	236,2	—	—	—	—
255,2	—	—	—	254,3	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	309 } b4	304,2	—	—
330 } b2	344,3	—	336 } b4	—	346,2	347
347 } b2	—	—	—	—	—	—
—	—	—	403 } b2	400 } b5	400,3	403 } b2
—	411,4	410,4	408 } b2	415 } b5	—	417 } b2
425,2	—	426,2	433,4	427,1	—	—
442,1	—	453,3	—	—	—	—
475,3	488,3	—	—	479,2	—	—
—	512,3	—	—	—	—	—
—	—	523,1	—	—	522,3	530,4
544,4	—	550,1	542,1	—	—	—
579,2	—	—	562,2	570 } b1	—	—
—	590,5	—	590,1	585 } b1	590,1	602,2
605,6	—	—	—	612,3	—	—
624,6	—	627,4	622,8	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—
—	638,1	643,3	638,3	638,1	648,5	635,3
675,1	—	673,3	—	676,4	—	—
—	690,1	—	696,5	—	697,2	695,1
732,8	—	—	—	—	746,3	738,4
—	—	—	—	—	—	781 } b6
—	—	—	—	799 } b3	—	790 } b6
804,5	—	—	—	808 } b3	801,4	—
850,2	840 } b4	—	—	—	—	842,4
868 } b5	863 } b4	872,1	868,3	860,3	860 } b4	860,4
878 } b5	—	—	—	880,3	877 } b4	—
—	—	890,1	894,2	—	—	—
905,3	—	—	—	—	—	—
—	920 } b5	926,1	925,1	—	928,2	919,3
—	944 } b5	—	—	—	944,3	936,6
961,6	964,3	963,5	956,7	955,4	—	970 } b10
—	—	—	—	—	981,4	985 } b10
992 } b8	992 } b5	—	—	—	—	—
1008 } b8	998 } b5	1002,6	—	—	998,6	1009,8
—	—	1044,3	1036,3	1034,3	1036,5	—
—	1068,4	1070,2	—	1066,5	1063,5	1064,3
1080,2	—	—	1090 } b3	—	—	—
1094,2	—	1098,4	1096 } b3	—	—	—
—	1127 } b8	1132,4	—	1122,6	—	1132 } b5
1139,8	1145 } b8	1141,3	1142,7	—	1136,6	1146 } b5
1178,4	1172 } b4	—	—	—	—	—
1192,4	1209 } b4	1195,3	1191 } b7	1182 } b4	1196 } b7	—
1212,4	—	1218,3	1212 } b7	1208 } b4	1210 } b7	1213,2
—	—	—	—	—	—	1241,6
1249,12	1254,12	1249,4	1252,10	1258,6	1256,4	1252,8
—	—	—	—	—	—	1276 } b4
1295,8	—	1293,4	1293,8	1296,2	1288,2	1283 } b4
—	1304,4	—	—	—	1307,4	1304,4
1340,5	1332,6	1332,5	1340,6	1343,2	1343,2	1339,5
—	—	—	—	—	—	1371 } b2
1380,3	1384,6	1386,3	1382,2	—	—	1381 } b2
1438 } b12	1432 } b8	1438 } b15	1440 } b9	1440 } b8	1440 } b8	1433 } b7
1460 } b12	1452 } b8	1462 } b15	1460 } b9	1462 } b8	1466 } b8	1453 } b7
—	(1572)	—	—	—	—	(1575)
—	1582 } b20	—	—	—	—	1598 } b20
—	1608 } b20	—	—	—	—	1602 } b20
—	(1626)	—	—	—	—	(1630)
1618,20	—	1620,22	1618,20	—	—	—
—	—	—	—	1630,15	1628,20	—
—	—	—	—	—	1643,20	—
1672,24	1674,20	1670,18	1672,20	1674,20	1673,25	1672,20
—	—	—	—	—	—	—
(P-G)	(P)	(P-G)	(P-G)	(P)	(P-G)	(P-G)

l'effet *Döppler-Fizeau*, à la fente utilisée, aux modifications de la température et aux déplacements mécaniques durant des poses de 18 à 24 heures, au grain des plaques photographiques¹⁾.

Les produits ont été distillés et recueillis dans les tubes d'observation. Ils ont été purifiés préalablement aussi bien qu'il a été possible. Remarquons d'ailleurs à ce sujet que de petites proportions, allant jusqu'à plusieurs unités pour cent, de produits étrangers de structure voisine de celle du corps étudié n'apparaissent pas d'une manière sensible dans les spectres *Raman*. Le rapport entre l'intensité de la raie de diffusion émise et la concentration est sensiblement linéaire, tandis que dans les spectres d'absorption dans l'infrarouge (comme dans l'ultra-violet) le rapport transmission/concentration est logarithmique; l'absorption est donc éminemment sensible aux impuretés. Ceci explique que, ainsi que nous l'avons éprouvé, 2 à 3% de γ -irone présents dans une préparation d' α -irone ou 4 à 5% de dihydro- β -irol présents dans une préparation de dihydro- α -irol aient pu passer inaperçus dans les spectres *Raman*.

Les intensités ont été appréciées d'après les enregistrements microphotométriques et corrigées du fond continu de la manière usuelle. D'une façon générale, nous n'avons pas observé de fortes différences dans les rapports des intensités chez les spectres photographiés à Paris d'une part, à Genève de l'autre, les spectrographes ayant à peu près les mêmes qualités optiques, les polarisations de raies en particulier demeurant vraisemblablement du même ordre.

Dans les tableaux qui suivent, le classement des fréquences sur des lignes horizontales est destiné seulement à faciliter les comparaisons. En règle générale, il ne préjuge pas l'attribution des effets à des causes semblables. Les intensités sont rapportées à celle d'une raie du même spectre, égalée à 20. L'indécision dans le pointé du centre optique d'une raie est signalée et estimée par $\pm x \text{ cm}^{-1}$. Certaines raies sont nettes mais fixées asymétriquement sur une bande dense. Dans ce cas, les valeurs entre parenthèses indiquent les fréquences pour lesquelles l'intensité est moitié de celle du maximum, ce qui définit la bande.

RÉSUMÉ.

Nous avons démontré, en 1943—44, que l' α -irone isolée d'essences d'iris dont elle était le principal constituant naturel possède la formule d'une méthyl-6, α -ionone. Plusieurs arguments ont été obtenus de l'étude des effets *Raman* de l' α -irone extraite de l'iris, du dihydro- α -irol et d'une méthyl-6, α -ionone réalisée par la synthèse. Ces démonstrations ont été l'objet de critiques atteignant, outre la validité de nos conclusions, la justification de nos méthodes expérimentales.

Nous venons de développer une étude critique de nos démonstrations qui en confirme la valeur et nous apportons des justifications nouvelles de nos conclusions antérieures.

Il est établi qu'on peut distinguer avec la plus parfaite netteté par les effets *Raman*, les α -, β - et γ -irones, les α - et γ -dihydro-irols et les α - et γ -dihydro-irones. On peut admettre que la néo- α -irone et la cis(2,6), γ -irone donnant la phényl-4-semicarbazone F. 178—179⁰ possèdent des structures trans(2¹, 2²).

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

¹⁾ Plaques *Guilleminot*, «super-fulgur» spéciales pour l'étude de l'effet *Raman*.