

Ces attributions répondent, avec plus ou moins de netteté, aux règles générales d'interprétation des différences de caractères physiques ou des différences de stabilité constatées dans l'étude de couples de stéréoisomères éthéniques. Mais ces règles elles-mêmes souffrent de nombreuses exceptions et ne répondent qu'à des observations actuellement les plus nombreuses, faites pour la plupart sur des corps dont les structures sont très éloignées de celles des α -irones. De toutes manières donc, ces attributions des structures cis(2¹,2²) et trans demeurent discutables.

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

81. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXXII¹). Sur les p-bromo-phénylhydrazones des irones

par Yves-René Naves.

(7 II 49)

Les p-bromo-phénylhydrazones ne sont plus très utilisées pour identifier des cétones. Le réactif: la p-bromo-phénylhydrazine et ses dérivés sont particulièrement sensibles à l'air et à la lumière. Les points de fusion de p-bromo-phénylhydrazones sont souvent indistincts et les mélanges d'isomères fondent parfois au voisinage des points de fusion de leurs constituants. Enfin, les dérivés de cétones α -éthéniques sont aisément isomérisés et donnent lieu vraisemblablement à la formation de pyrazolines.

Des préparations de p-bromo-phénylhydrazones d'irones ont été mentionnées par divers auteurs²). *Tiemann* et *Krüger*³) ont indiqué que leur produit suintait à 156° et fondait entre 168 et 170°. *Haarmann* et *Reimer*⁴) ont mentionné ce même point de fusion; les chimistes de *Schimmel & Cie*: 174—175°⁵); *Elze*: 173°⁶); *Ruzicka, Seidel* et *Schinz*:

¹) LXXXI^e communication: *Helv.* **32**, 611 (1949).

²) Le produit F. 127—129° décrit par *Merling* (brevet allemand 164505; *Frdl.* **8**, 1296 (1908)) et relié à une prétendue α -irone (voyez *Merling* et *Welde*, *A.* **366**, 126 (1909)) n'a pas trait à une irone. Il s'agirait du dérivé impur de l' α -ionone ou d'un produit d'isomérisation. (Voyez au sujet de l' α -irone de *Merling* et *Welde*: *Ruzicka* et *Brügger*, *J. pr.* [2] **158**, 128 (1941).)

³) *B.* **28**, 1757 (1895); le rendement fut de 89 à 93% de la théorie.

⁴) Brevet allemand 120559 (1901); *Frdl.* **6**, 1236 (1900—1902).

⁵) D'après *Gildemeister* et *Hoffmann*, *Die ätherischen Öle* **1**, 592, Leipzig (1928).

⁶) *Riechstoffindustrie* **4**, 72 (1929); voyez *Helv.* **30**, 957 (1947).

175° (et pour le dérivé de la cétone isomérisée par la solution bouillante d'acide oxalique: 170°)¹⁾; *Gillam* et *West*: 174° (préparation suintant à 165°) et 175° (préparation suintant à 161°)²⁾. Enfin j'ai indiqué, en collaboration avec *P. Bachmann*, pour le dérivé de l' α -irone: 181,5–182° (185° corr.)³⁾.

J'ai préparé les p-bromo-phénylhydrazones suivantes:

Dérivés de	F. de la phényl-4-semicarbazone	F. de la p-bromo-phénylhydrazone
<i>d</i> -cis(2,6), α -irone	157,5–158°	169–170°
<i>dl</i> -néo- α -irone	181,5–182°	164–165°
cis(2,6), γ -irone	178 —179°	178–179°

La p-bromo-phénylhydrazone de la β -irone n'a été obtenue jusqu'à présent que sous la forme d'une huile épaisse.

La cis(2,6), α -irone donne, en milieu acétique et au prix d'un contact prolongé avec le solvant, le produit F. 181,5–182° improprement décrit comme p-bromo-phénylhydrazone de l' α -irone et qui est probablement la pyrazoline. L'absorption de ses solutions alcooliques dans l'ultra-violet présente un maximum vers 264 m μ (log ϵ = 4,12); elle est moins intense que celle de la p-bromo-phénylhydrazone.

Celle-ci n'a pu être déterminée avec exactitude. Les p-bromo-phénylhydrazones d'irones sont, comme beaucoup de dérivés analogues, très instables et leur altération, à l'air et à la lumière, est si rapide qu'on ne peut réaliser des mesures reproductibles⁴⁾. Les solutions alcooliques se colorent rapidement en jaune, puis en jaune-orangé en même temps qu'apparaît une absorption entre 400 et 430 m μ , qu'on peut rapporter à la formation de l'azoïque Br—C₆H₄—N=N—CH(CH₃)C₁₂H₁₉, et à celle de produits d'oxydation.

L'absorption observée dans les meilleures conditions (préparation fraîche; solutions dans l'alcool désaéré; mesures conduites rapidement) a montré les caractéristiques suivantes: bande avec maximum à 220 m μ (log ϵ = 4,235); minimum à 266 m μ (log ϵ = 3,68) succédant à un palier 242–252 m μ (log ϵ = 3,82 à 3,81); large bande max. à 308 m μ (log ϵ = 4,515) dont le sommet s'étend entre 295 et 335 m μ où log ϵ = 4,40; absorption continue avec inflexion à 400 m μ environ (log ϵ = 1,62).

¹⁾ Helv. **16**, 1148, 1153 (1933).

²⁾ Nature (London) **148**, 114 (1941); Soc. **1942**, 97.

³⁾ Helv. **30**, 957 et 2230 (1947).

⁴⁾ Voyez dans le cas des phénylhydrazones: *Stobbe* et *Novack*, B. **46**, 2887 (1913); *Ramart-Lucas*, *Hoch* et *Martynoff*, Bl. [5] **4**, 482 (1937), et dans celui des p-bromo-phénylhydrazones d'aldéhyde acétique et d'acétone: *Baly* et *Tuck*, Soc. **89**, 986 (1906).

Tiemann et Krüger, ayant traité une p-bromo-phénylhydrazone d'ionones par l'acide acétique, obtinrent une combinaison isomère F. 165⁰¹⁾. *Chuit* réalisa ce dérivé F. 166—167⁰ à partir de la p-bromo-phénylhydrazone de β -ionone²⁾. La phénylhydrazone de cette ionone lui donna un produit analogue, fondant à 121⁰. C'est en vain que j'ai tenté d'obtenir, par cette voie, un produit cristallisé à partir de la p-bromo-phénylhydrazone huileuse de la β -ionone.

Il n'est guère possible d'interpréter les points de fusion des diverses préparations de p-bromo-phénylhydrazones d'irones décrites dans la littérature, car les mélanges des produits isomères fondent d'une manière peu caractéristique eu égard aux points de fusion des divers constituants possibles. Les dépressions des points de fusion des mélanges binaires sont peu marquées. Voici pour les mélanges à poids égaux de p-bromo-phénylhydrazones:

- d*-cis(2,6), α -ironne (F. 169—170⁰) et néo- α -ironne (F. 164—165⁰), à 166—168⁰.
d-cis(2,6), α -ironne (F. 169—170⁰) et cis(2,6), γ -ironne (F. 178—179⁰), à 172—176⁰.
 cis(2,6), γ -ironne (F. 178—179⁰) et néo- α -ironne (F. 164—165⁰), à 167—172⁰.

On peut supposer que les préparations fondant au-dessus de 170⁰ contenaient de la p-bromo-phénylhydrazone de γ -ironne (le produit anormal F. 181,5—182⁰ étant exclu de ces considérations).

Partie expérimentale.

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

Les points de fusion ont été observés en tubes capillaires scellés après évacuation de l'air dans le vide poussé (0,01 mm). Ils sont corrigés.

Préparation des p-bromo-phénylhydrazones. Le mélange équimoléculaire d'ironne et de p-bromo-phénylhydrazine a été chauffé à reflux, en atmosphère d'azote, à l'abri de la lumière et en présence de dix fois son poids d'alcool méthylique, durant une heure.

Des préparations plus nettes, non goudronneuses, ont été obtenues en opérant avec addition de 2 à 3 gouttes d'acide acétique.

Les p-bromo-phénylhydrazones ont été recristallisées dans l'alcool méthylique. Le dérivé de la néo- α -ironne est relativement peu soluble et se présente sous la forme d'une poudre grenue, jaunissant particulièrement vite à la lumière. Ses isomères sont sous la forme de cristaux nacrés brillants.

Le dérivé d' α -ironne F. 185⁰ a été obtenu comme précédemment³⁾:

<i>Micro-analyses</i>	C%	H%	N%	Br%
Calculé pour C ₂₀ H ₂₇ N ₂ Br (371,348) . . .	63,96	7,25	7,46	21,31
Trouvé: <i>d</i> -cis(2,6), α -ironne	64,14	7,39	7,38	21,10
Trouvé: <i>dl</i> -néo- α -ironne	64,16	7,23	7,29	21,22
Trouvé: cis(2,6), γ -ironne	64,06	7,21	7,29	21,16

¹⁾ B. **28**, 1756 (1895).

²⁾ Rev. gén. chimie **6**, 432 (1903).

³⁾ *Naves et Bachmann*, Helv. **30**, 957 et 2230 (1947).

Les spectres d'absorption ont été étudiés avec la collaboration technique de *Pierre Ardizio*, à l'aide d'un spectrophotomètre de *Beckman*.

RÉSUMÉ.

Les p-bromo-phénylhydrazones de la *d*-cis(2,6), α -irone, de la *dl*-néo- α -irone et de la cis(2,6), γ -irone ont été préparées et leurs points de fusion ont été déterminés. Il est difficile d'interpréter la nature des mélanges d'irones isomères d'après les points de fusion des mélanges des p-bromo-phénylhydrazones correspondants.

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

82. Hexahydro-julolidine

von **M. Protiva** und **V. Prelog**.

(10. II. 48.)

Vor kurzem haben *V. Boekelheide* und *G. P. Quinn*¹⁾ über ein Hexahydro-julolidin berichtet, welches sie durch Hydrierung von Julolidin²⁾ (II) mit *Raney*-Nickel in Alkohol bei 200° unter Druck hergestellt haben.

Wir haben vor einiger Zeit das Julolidin ebenfalls katalytisch hydriert, erhielten jedoch dabei Produkte, welche andere Eigenschaften besitzen als das Hexahydro-julolidin der amerikanischen Autoren. Diese beschreiben das Hexahydro-julolidin als eine ölige Base, welche ein amorphes Pikrat (Smp. 165–167°) gibt. Wir erhielten bei der Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig unter Zugabe von Bromwasserstoffsäure bei 60° und gewöhnlichem Druck ein Hydrierungsprodukt, welches ein uneinheitliches, krystallines Pikrat lieferte. Aus diesem konnten durch systematische fraktionierte Krystallisation zwei isomere Hexahydro-julolidin-pikrate A und B mit dem Smp. 186–187° bzw. 223–224° isoliert werden.

Das Hexahydro-julolidin A, welches sich unter den erwähnten Bedingungen als Hauptprodukt bildete, entstand auch als Hauptprodukt bei der Hydrierung von Julolidin mit *Raney*-Nickel in Feinsprit bei 160° und 100 Atm.

¹⁾ Am. Soc. **70**, 2830 (1948).

²⁾ *D. B. Glass* und *A. Weissberger*, Org. Syntheses **26**, 40 (1946).