

154. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXXVII¹⁾. Sur l'évaluation des γ -irones et de leurs dérivés par l'ozonolyse,

par Yves-René Naves.

(26 III 49)

La néo- γ -irone²⁾, décelée dans l'huile essentielle de l'iris et que caractérise notamment sa phényl-4-semicarbazone F. 178—179⁰, possède l'élément structural $\text{>C} = \text{CH}_2$ semi-nucléaire. Elle admet trois isomères (γ -irone; iso- γ -irone et néo-iso- γ -irone) dont la présence dans l'essence d'iris, quoique non décelée jusqu'à présent avec certitude, est possible. Ces produits peuvent être évalués dans leurs mélanges avec leurs isomères non méthéniques par l'ozonolyse. Il en est de même de leurs dérivés conservant l'élément méthénique caractéristique.

Les principales techniques analytiques prétendues quantitatives auxquelles il a été fait appel, dans ces cas ou dans des cas similaires, appartiennent à trois catégories:

1) Dans la première, les produits de l'ozonation sont hydrolysés et l'on détermine, éventuellement après oxydation ou après réduction, les corps pouvant provenir de la dégradation du méthylène (aldéhyde formique; acide formique; anhydride carbonique)³⁾.

Aucune des techniques appartenant à cette catégorie n'a conduit à des résultats auxquels ait été accordée une créance durable. Nous pouvons tenir leur procès pour jugé⁴⁾.

2) Dans la seconde catégorie, l'aldéhyde formique résultant de la dégradation «spontanée» des ozonides (dite aussi décomposition «thermique») est recueilli et évalué. On rapporte le rendement en aldéhyde à celui que donne, dans les mêmes conditions, un produit étalon. C'est une méthode de cet ordre qu'ont utilisé *Ruzicka* et ses collaborateurs pour évaluer la néo- γ -irone dans ses mélanges avec ses isomères α et β , en réalisant des conditions expérimentales dont j'ai fait la critique⁵⁾.

3) Dans la troisième catégorie, l'ozonide, préparé à basse température, est soumis à l'action d'un grand excès de réactif de *Schiff* agissant en présence d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux⁶⁾, de telle manière que le rendement en aldéhyde formique soit optimum et que la réaction d'autres aldéhydes ne vienne pas fausser l'analyse.

C'est à cette catégorie qu'appartient la technique proposée par *Dæuvre* en 1936⁷⁾ après le rejet de celles appartenant à la première. Cette technique de *Dæuvre* a donné dans plusieurs cas des indications analytiques conciliables avec celles qui résultaient de l'emploi d'autres méthodes, par exemple la spectrométrie *Raman*.

Toute compilation des solutions apportées aux problèmes d'analyse quantitative de mélanges de produits isomères doit tenir compte

¹⁾ LXXXVIème communication: *Helv.* **32**, 1064 (1949).

²⁾ Voyez au sujet de la nomenclature: *Helv.* **32**, 969 (1949).

³⁾ Ces méthodes dérivent des travaux de *Harries* (1903—1905); voyez notamment: *Grignard, Dæuvre et Escourrou*, C. r. **177**, 669 (1923); *Grignard et Dæuvre*, C. r. **187**, 270; 330 (1928); *Dæuvre*, Bl. [4] **45**, 140 (1929); *Clemo et McDonald*, Soc. **1935**, 1295.

⁴⁾ *Dæuvre*, Bl. [5] **3**, 613 (1936).

⁵⁾ *Helv.* **31**, 898 (1948).

⁶⁾ *Denigès*, C. r. **150**, 529 (1910); voyez *Dæuvre*, Bl. [4] **45**, 146 (1929); *Rumpf*, Ann. chim. [11] **3**, 327 (1935).

⁷⁾ Bl. [5] **3**, 613 (1936).

des progrès successifs qui ont été accomplis dans les techniques d'ozonolyse et qui conduisent au rejet de la plupart, sinon de la totalité, des conclusions antérieures.

La technique de *Dœuvre* ne donne des indications à peu près satisfaisantes que dans des cas nettement spécifiés. Elle ne convient pas à la détermination quantitative de certains produits allyliques ou vinyliques. Le déficit en aldéhyde formique peut atteindre 50 %¹⁾. On peut en trouver une explication au moins partielle dans l'allure de la décomposition «thermique» au cours de l'ozonation, qui fournit de l'acide formique au lieu d'aldéhyde formique²⁾.

Cette technique de *Dœuvre* a été l'objet de critiques infondées. C'est ainsi qu'*Adams* et ses collaborateurs³⁾ l'ont critiquée après avoir privé le réactif de *Schiff* de l'excès d'acide sulfureux, alors que cet excès indispensable est le déterminant essentiel de la technique de *Dœuvre*⁴⁾.

Toutefois, cette dernière est entachée de défauts bien réels.

1) La durée de l'action de l'ozone est incertaine. On ne peut se baser sur le fait que de l'ozone n'est pas absorbé, pour apprécier la fin de l'ozonation car à aucun moment ce réactif n'est absorbé intégralement. On ne peut non plus prendre en considération le rendement optimum en aldéhyde formique car une fraction variable de cet aldéhyde provient de réactions parasites⁵⁾.

2) On traite une quantité de substance plusieurs fois égale à celle qui servira finalement à l'évaluation colorimétrique de l'aldéhyde formique. Ceci prolonge inutilement le temps nécessaire pour l'ozonation et accroît l'importance des réactions parasites nuisibles à l'exactitude des résultats.

3) On prélève un volume donné de la solution ozonée sans tenir compte des variations de volume de la solution en cours d'ozonation, qui résultent de l'évaporation, de modifications de la température, etc.

Le premier défaut est insurmontable. Je me suis rallié à une solution empirique qui n'est que partiellement satisfaisante: la durée de l'ozonation est limitée par l'instant où 95 % de l'ozone introduit ne sont plus absorbés. J'ai remédié aux autres défauts comme suit:

1) La prise d'essai est fixée de telle manière que l'opération donne finalement 0,180 à 0,420 mg d'aldéhyde formique, soit 6 à 14 10^{-6}

¹⁾ *Dœuvre*, loc. cit.; *Naves et Bachmann*, Helv. **28**, 1229 (1944); *Naves*, Helv. **30**, 284 (1947).

²⁾ Voyez *Ricche, Meister et Sauthoff*, A. **553**, 210 (1942); ég. Helv. **31**, 899 (1948).

³⁾ *Adams, Wolff, Cain et Clark*, Am. Soc. **62**, 2218 (1940). Il faut réduire, outre les ozonides, l'excès d'ozone et éviter la régénération de fuchsine.

⁴⁾ *Dœuvre*, loc. cit., p. 614, 1er alinéa.

⁵⁾ Oxydations parasites: *Blair et Wheeler*, J. Soc. chem. Ind. **41**, 303 (1922); **43**, 289 (1924); *Briner et Meier*, Helv. **12**, 529 (1929); *Durland et Adkins*, Am. Soc. **61**, 429 (1939); *Caldwell et Jones*, Soc. **1946**, 600. Oxydation de groupements CH_3 terminaux: *Stoll et Rouvé*, Helv. **27**, 950 (1944).

molécule-g. C'est ainsi qu'on prendra par exemple 1,24 à 2,88 mg de néo- γ -irone.

2) La totalité de la solution ozonée, additionnée du lavage du tube la renfermant par le contenu du barboteur de sûreté, est portée dans le réactif de *Schiff* additionné d'acide chlorhydrique.

3) L'essai «à blanc» (essai témoin) comporte la mise en œuvre d'un corps non méthénique isomère du produit analysé ou d'un corps très voisin du point de vue du comportement à l'égard de l'ozone.

4) Les intervalles colorimétriques entre l'essai et deux témoins l'encadrant de près, réalisés en partant de solutions titrées en aldéhyde formique, sont déterminés à l'aide d'un colorimètre convenable.

Toutes les autres conditions sont celles fixées par *Dœuvre*.

Les produits éprouvés ont été les suivants:

Les phényl-4-semicarbazones de néo- γ -irone et de néo- α -irone purifiées par cristallisations¹⁾;

les cétones régénérées par hydrolyse²⁾;

les semicarbazones de dihydro- γ -irone et de dihydro- α -irone³⁾ (la dihydro- γ -irone n'ayant pu être obtenue sans isomérisation par l'hydrolyse de sa semicarbazone n'a pas été examinée⁴⁾);

les acides dextro-pimarique et abiétique.

Les résultats analytiques ont été meilleurs en valeur absolue et moins dispersés que ceux réalisés par la méthode originale de *Dœuvre*. Ils sont compris entre 94 et 102% des valeurs théoriques.

De la néo- γ -irone ajoutée à deux essences absolues d'iris a été évaluée presque quantitativement.

Partie expérimentale.

J'ai été assisté dans les opérations analytiques par *P. Ardizio*, par *G. Reymond* et par *A. Riser*.

Les points de fusion sont corrigés.

Préparations d'épreuve. Les préparations d'irones et de dérivés d'irones ont déjà été décrites.

L'acide dextro-pimarique a été préparé par *R. Lombard*. Je remercie le Prof. *Lombard*, de l'Université de Strasbourg, pour le concours qu'il m'a ainsi apporté. Le produit F. 212—213°; $[\alpha]_D^{20} = +76,90^0$ (CHCl₃; c = 5)⁵⁾. L'absorption des solutions alcooliques a été étudiée entre 216 et 330 m μ . Elle était sensiblement continue⁶⁾. Les valeurs relevées aux longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption des acides abiétique, néo-abiétique et lévo-pimarique⁷⁾ étaient respectivement $\epsilon = 59$ à 241 m μ ; 38,3 à 250 m μ ; 11,1 à 272 m μ .

¹⁾ Ozonolyses suivant *Dœuvre*: *Helv.* **31**, 1286 (1948).

²⁾ Ozonolyses suivant *Dœuvre*: *Helv.* **31**, 910; 2050 (γ) et 1286 (néo- α).

³⁾ Ozonolyses des cétones selon *Dœuvre*, *Helv.* **31**, 910; 2050 (1948).

⁴⁾ Cf. *Helv.* **32**, 435 (1949).

⁵⁾ Voyez *Dupont*, *Bl.* [4] **29**, 722 (1921); *Fleck et Palkin*, *Am. Soc.* **62**, 2046 (1940). Sur le fait qu'un pouvoir rotatoire élevé n'est pas une garantie de pureté: *Lombard*, *Produits résineux*, 158, Paris 1946.

⁶⁾ *Harris et Sanderson*, *Am. Soc.* **70**, 2080 (1948).

⁷⁾ Voyez *Sandermann*, *B.* **74**, 154; 240 (1941); *Harris et Sanderson*, *Am. Soc.* **70**, 335, 336, 337 (1948).

L'acide abiétique a été préparé par la méthode de *Harris et Sanderson*¹⁾. F. 172—173⁰; $[\alpha]_D^{20} = -97,82^0$ (alcool; c = 5).

Solvants. L'acide acétique a été purifié par trois distillations dont les deux premières sur 2% d'acide chromique. L'acétate d'éthyle a été lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et ensuite distillé à deux reprises sur anhydride phosphorique. Le solvant a été constitué par deux volumes de l'acide et trois volumes de l'ester.

Ozone. L'appareillage était celui déjà décrit, avec mise hors circuit de la moitié des effluveurs. L'oxygène ozoné a été séché sur anhydride phosphorique. La teneur en ozone était de 2,8% en poids²⁾. Le titrage de l'ozone a été effectué selon *Juliard et Silberschatz*, en milieu tamponné³⁾.

Réactif de Schiff. Il a été fait usage de la formule de *Dæuvre*, d'après *Grosse Bohle*⁴⁾.

Aldéhyde formique. Une solution mère, titrée par oximétrie, a été diluée à 0,030 mg par cm³ par de l'eau bidistillée.

Colorimétrie. Afin d'obtenir une appréciation précise dans les intervalles des témoins colorimétriques, il a été fait usage du colorimètre photoélectrique de *Lange*⁵⁾.

Mode opératoire. On a pesé exactement une quantité de substance renfermant environ 10⁻⁵ mol.-g du produit méthénique. La nacelle renfermant la substance a été noyée dans 3 cm³ de solvant placés dans le tube d'ozonisation, un laveur de sécurité faisant suite renfermait 2 cm³ de solvant⁶⁾.

Dans le produit refroidi à - 20⁰ environ, on a introduit un courant d'oxygène ozoné, le débit d'ozone étant de 6 mg par minute. Les durées d'ozonation, déterminées d'après les courbes des vitesses d'absorption d'ozone, ont été fixées ainsi:

Prises d'essai 10 ⁻⁵ mol. g	Ozone fixé (I) ⁷⁾ en mg	Ozone mis en œuvre (II) ⁸⁾	Rapport II/I
Néo-γ-irone, 1er essai	1,12	6,0	5,35
Néo-γ-irone, 2ème essai	1,24	6,0	4,83
Néo-α-irone	1,20	6,0	5,00
Phényl-semicarbazone de néo-γ-irone	3,22	16,0	4,97
Phényl-semicarbazone de néo-α-irone	3,40	16,0	4,70
Semicarbazone de dihydro-γ-irone	1,32	6,0	4,55
Semicarbazone de dihydro-α-irone	1,18	6,0	5,08
Acide dextro-pimarique	1,26	6,0	4,75
Acide abiétique	1,05	6,0	5,70

Dès après la fin du barbotage, en fait entre la 20ème et la 30ème seconde suivant l'interruption du courant d'oxygène ozoné, la solution d'ozonides a été coulée dans le mélange de 30 cm³ de réactif de *Schiff*, 15 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 45 cm³ d'eau refroidi aux environs de 0°. Le tube d'ozonation a été rincé avec le contenu du tube de sûreté, ce rinçage a été ajouté au réactif et le tout a servi ensuite à rincer encore les deux tubes. Le mélange réagissant a été placé dans une fiole jaugée, complété à 100 cm³ avec

1) Am. Soc. **70**, 337 (1948).

2) Helv. **31**, 908 (1948).

3) Bl. Soc. chim. Belg. **37**, 205 (1928).

4) Bl. [4] **45**, 146 (1929).

5) *Lange*, Kolorimetrische Analyse, 35, Berlin, 1941.

6) Il a été fait usage avec satisfaction, comme tubes absorbants, de laveurs de *Maquenne* portant un ajutage latéral à bouchon rodé, servant à l'introduction de la prise d'essai. La liaison était assurée par des tubes de chloroprène résistant à l'ozone.

7) Par différence, après un balayage par l'oxygène d'une durée de 5 minutes.

8) C'est-à-dire quantité d'ozone introduite dans le premier absorbeur.

de l'eau ayant servi à rincer encore une fois les deux tubes, et le volume a été ajusté avec précision après 1 à 2 heures, temps nécessaire pour qu'il ait pris la température du laboratoire.

On a préparé dès avant ou dès après les ozonations une gamme d'étalons en introduisant 1,2,3... 14 cm³ de solution d'aldéhyde formique dans le mélange réactif et comptant à 100 cm³.

Ce procédé n'est utilisable qu'avec un colorimètre photoélectrique permettant la mesure de faibles absorptions. Autrement, il faudrait procéder ainsi:

Les prises d'essai des produits méthéniques seraient traitées comme ci-dessus, la gamme-étalon irait de 6 à 14 cm³ de solution d'aldéhyde formique.

Parallèlement on traiterait les témoins non méthéniques de la même manière, mais on ne compléterait le mélange réagissant qu'à 87–88 cm³ environ. Une heure après, on ajouterait 10 cm³ de solution d'aldéhyde formique. Ce délai tient compte de la nécessité de soustraire certaines impuretés éventuelles de la solution d'aldéhyde à l'action de l'ozone. On complète en même temps à 100 cm³.

La colorimétrie n'a été effectuée qu'après cinq heures de réaction et repos. Les deux techniques ci-dessus concernant la correction des titres par les essais sur produits non méthéniques ont donné au colorimètre de *Lange* sensiblement les mêmes résultats, les teneurs corrigées s'enchevêtrant.

Voici quelques-uns des résultats observés (titres, ‰):

Néo- γ -irone	96,5—95,5—93,8—98,0
Phényl-semicarbazone de néo- γ -irone F. 178—179 ⁰ . .	100,8—97,4—98,0—102,0
Semicarbazone de dihydro- γ -irone F. 199,5—200 ⁰ . .	97,7—99,0—96,8
Acide dextro-pimarique	96,0—95,2—98,5
Essence d'iris absolue I ¹⁾	31,4—33,2
Essence d'iris absolue II ²⁾	16,0—12,8
Mélange d'essence I avec un poids égal de néo- γ -irone ³⁾	62,1—64,4
Mélange d'essence II avec un poids égal de néo- γ -irone ⁴⁾	56,5—55,0

RÉSUMÉ.

L'expérience a montré que, seules jusqu'à présent les techniques d'ozonolyse comportant la réduction de l'ozonide préparé en milieu sec conduisent, pour quelques produits possédant le groupement $>C = CH_2$ générateur d'aldéhyde formique, à des résultats analytiques à peu près satisfaisants. La technique de *Dœuvre* appartient à cette catégorie. Elle présente divers défauts opératoires et le présent travail a conduit à une micro-méthode exempte de plusieurs de ces défauts. Dans les conditions élaborées, les déterminations de la néo- γ -irone, de plusieurs de ses dérivés, et de l'acide dextro-pimarique, sont satisfaisantes.

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

¹⁾ Préparée par le procédé à l'acétate de lithium (*Glichitch* et *Naves*, Parfums de France **9**, 371 (1931); comparez Helv. **31**, 907 (1948)). Titre en irones (oximétrie): 76,0%.

²⁾ Mêmes remarques, titre 81,1%.

³⁾ Il a donc été retrouvé 94,7% de la néo- γ -irone introduite.

⁴⁾ Même calcul: 97,1% de la néo- γ -irone introduite.