

**164. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXXVIII<sup>1)</sup>.**  
**Absorption spectrale des dinitro-2,4-phénylhydrazones des ionones**  
**et des irones**

par Yves-René Naves et Pierre Ardizio.

(16 IV 49)

Nous avons décrit l'absorption spectrale des solutions alcooliques des dinitro-phénylhydrazones des  $\alpha$ - et  $\beta$ -ionones<sup>2)</sup>, précédemment étudiée par *Braude* et *Jones*<sup>3)</sup>, et nos préparations se sont révélées plus absorbantes :

Dinitro-phénylhydrazones	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ ) Nos mesures	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ ) <i>Braude</i> et <i>Jones</i>
d' $\alpha$ -ionone . . . . .	376 m $\mu$ (29300)	377 m $\mu$ (28000)
de $\beta$ -ionone . . . . .	385 m $\mu$ (29800)	385 m $\mu$ (26500)

Cette différence doit être attribuée, au moins en partie, à l'insuffisante pureté des produits étudiés par les auteurs britanniques, ainsi que le montrent les points de fusion observés de part et d'autre :

Dinitro-phénylhydrazones	Nos produits	<i>Braude</i> et <i>Jones</i>
d' $\alpha$ -ionone . . . . .	151° <sup>4)</sup>	138°
de $\beta$ -ionone . . . . .	128,5—129° <sup>5)</sup>	126°

Nous avons étudié récemment l'absorption des solutions alcooliques de la dinitro-phénylhydrazone F. 163,5—164° de l' $\alpha$ -méthyl-ionone, portant le groupe méthyle en 2<sup>2</sup>.  $\lambda_{\max.}$  = 376 m $\mu$  ( $\epsilon_{\max.}$  = 28200).

L'absorption des dinitro-phénylhydrazones d' $\alpha$ -irone et de néo- $\alpha$ -irone a été mentionnée au début de cette année<sup>6)</sup>. Celle du dérivé de la  $\beta$ -irone s'en écarte dans la même mesure que l'absorption de la dinitro-phénylhydrazone de  $\beta$ -ionone de celle de son isomère  $\alpha$ .

<sup>1)</sup> LXXXVIIe communication: Helv. **32**, 1151 (1949).

<sup>2)</sup> Helv. **31**, 1926 (1948).

<sup>3)</sup> Soc. **1945**, 500 et 501.

<sup>4)</sup> Helv. **24**, 19 (1941); **26**, 2159 (1943).

<sup>5)</sup> Helv. **30**, 422 (1947); voyez aussi *Strain*, Am. Soc. **57**, 760 (1935).

<sup>6)</sup> Helv. **32**, 614 (1949).

Dinitro-phénylhydrazones	points de fusion	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ )
d' $\alpha$ -irone . . . . .	125,5—126°	378 m $\mu$ (29550)
de néo- $\alpha$ -irone . . . . .	153,5—154°	376 m $\mu$ (29050)
de $\beta$ -irone . . . . .	135 —136°	385 m $\mu$ (28950)

*Djerassi et Ryan*<sup>1)</sup> viennent d'étudier, après *Braude et Jones*, les absorptions des solutions chloroformiques des dinitro-phénylhydrazones d' $\alpha$ - et de  $\beta$ -ionone. Les produits étudiés leur ont été remis par *Sobotka et Chanley* et ils ont été décrits<sup>2)</sup>. Ils F. respectivement à 143° et à 125—127°, et les phényl-semicarbazones correspondantes à 183—184° et à 160—162°. La comparaison avec nos préparations (dinitro-phénylhydrazones F. 151° et 128,5—129°; phényl-semicarbazones F. 186,5—187° et 161,5—162°)<sup>3)</sup> montre que les produits étudiés par *Djerassi et Ryan*, comme ceux utilisés par *Braude et Jones*, ont été insuffisamment purifiés. Voici les mesures d'absorption relatives par ces deux couples d'auteurs, et les nôtres:

Dinitro-phénylhydrazones	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ ) B. J.	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ ) D. R. <sup>4)</sup>	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ ) N. A.
d' $\alpha$ -ionone . . . . .	389 m $\mu$ (25000)	387 m $\mu$ (30900)	382 m $\mu$ (29300)
de $\beta$ -ionone . . . . .	388 m $\mu$ (27500)	392 m $\mu$ (28850)	391 m $\mu$ (28500)

Nous avons en outre étudié la solution chloroformique de la dinitro-phénylhydrazone de la méthyl-2<sup>2</sup>- $\alpha$ -ionone précitée.  $\lambda_{\max.} = 382$  m $\mu$  ( $\epsilon_{\max.} = 28000$ ).

Les trois dinitro-phénylhydrazones d'irones ont donné, en solution chloroformique:

Dinitro-phénylhydrazones	$\lambda_{\max.}$ ( $\epsilon_{\max.}$ )
d' $\alpha$ -irone . . . . .	382 m $\mu$ (28600)
de néo- $\alpha$ -irone . . . . .	380 m $\mu$ (29300)
de $\beta$ -irone . . . . .	390 m $\mu$ (28600)

Le déplacement du maximum est donc de + 3 à + 5 m $\mu$  lorsqu'on passe des solutions alcooliques aux solutions chloroformiques, ce qui contraste avec le cas des cétones éthéniques  $\alpha$  au sujet desquelles *Woodward* ne mentionne pas de déplacement<sup>5)</sup>.

1) Am. Soc. **71**, 1000 (1949).

2) *Sobotka, Bloch et Glick*, Am. Soc. **65**, 1961 (1943).

3) Helv. **32**, 605 et 966 (1949).

4) Déduit de  $\log \epsilon = 4,49$  et 4,46 mentionnés.

5) Am. Soc. **63**, 1123 (1941).

### Partie expérimentale.

Les mesures optiques ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre photoélectrique *Beckman*, modèle DU, à optique de quartz.

Le chloroforme a été lavé à l'acide sulfurique, puis à l'ammoniaque, séché ensuite successivement sur du carbonate de potassium et sur de l'anhydride phosphorique et enfin rectifié à deux reprises par distillation. Dès après le traitement par le carbonate de potassium, il a été manipulé et emmagasiné à l'abri de la lumière. Il a été utilisé dans le délai de 48 heures.

#### RÉSUMÉ.

Etant donné les désaccords existant entre les résultats de nos mesures d'absorption spectrale des solutions alcooliques de dinitro-phénylhydrazones d'ionones et ceux des mesures effectuées par *Braude* et *Jones*, et les anomalies présentées par les absorptions des solutions chloroformiques de ces produits mesurées par ces auteurs et par *Djerassi* et *Ryan*, d'une part, le fait que les produits étudiés par ces chimistes étaient insuffisamment purifiés d'autre part, nous avons étudié à notre tour l'absorption des solutions chloroformiques et nous avons étendu nos mesures aux solutions alcooliques et chloroformiques des dinitro-phénylhydrazones de la méthyl-2<sup>2</sup>,  $\alpha$ -ionone et de diverses irones.

D'une manière générale, le maximum d'absorption est déplacé de 3 à 5  $m\mu$  vers le visible lorsqu'on passe des solutions alcooliques aux solutions chloroformiques.

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

## 165. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXXIX<sup>1)</sup>.

### Sur les semicarbazones d'irones

par **Yves-René Naves.**

(16 IV 49)

L'emploi de la semicarbazide en vue de l'identification des irones a bien déçu la plupart des chimistes. Seule jusqu'à présent la semicarbazone de  $\beta$ -irone avait été préparée aisément<sup>2)</sup>.

*Tiemann* et *Krüger* n'ont obtenu, à partir de l'irone naturelle, qu'une huile incristalisable<sup>3)</sup>; les chimistes de *Schimmel & Cie* ont eu en mains un mélange amorphe de semicarbazones isomères, fondant entre 70° et 80°<sup>4)</sup>. *Ruzicka*, *Seidel* et *Schinz* ont préparé à partir de la fraction  $E_{0,1} = 92-95^\circ$  d'une essence d'iris, 16% (du poids de cette frac-

<sup>1)</sup> LXXXVIIIe communication: *Helv.* **32**, 1228 (1949).

<sup>2)</sup> Voyez: *Helv.* **31**, 902 (1948).

<sup>3)</sup> *B.* **28**, 1755 (1895).

<sup>4)</sup> D'après *Gildemeister* et *Hoffmann*, *Die ätherischen Öle* **1**, 592, Leipzig 1928.