

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-2², α -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 LXXXIX¹⁾.

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 β -irone avait été préparée aisément²⁾.

Tiemann et *Krüger* n'ont obtenu, à partir de l'irone naturelle, qu'une huile incristallisable³⁾; les chimistes de *Schimmel & Cie* ont eu en mains un mélange amorphe de semicarbazones isomères, fondant entre 70° et 80°⁴⁾. *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-

¹⁾ LXXXVIIIe communication: *Helv.* **32**, 1228 (1949).

²⁾ Voyez: *Helv.* **31**, 902 (1948).

³⁾ *B.* **28**, 1755 (1895).

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

tion) d'un produit fondant entre 190 et 195° et dont l'analyse élémentaire n'était pas satisfaisante, accompagné de 102% de semicarbazones amorphes¹⁾. L'irone résultant de l'hydrolyse de cette semicarbazone F. 190—195° leur a donné une phényl-semicarbazone F. 167—171°²⁾ et celle régénérée des semicarbazones amorphes, une phényl-semicarbazone F. 160—168°. Ces deux préparations étaient donc des mélanges. Chauffé avec de l'aniline, le mélange brut des semicarbazones a donné une phényl-semicarbazone F. 178—179°, identique à celle qui résultait du traitement de l'essence d'iris par la phényl-semicarbazide³⁾.

Ces mêmes auteurs ont rapporté que *Chuit* a préparé une semicarbazone d'irone F. 125°, en partant d'une préparation d'irone donnant une thiosemicarbazone F. 120°, et une semicarbazone F. 170°, en partant d'une préparation d'irone ayant subi l'action isomérisante de l'acide sulfurique et donnant une thiosemicarbazone F. 168°. Cette dernière semicarbazone était vraisemblablement celle de la β -irone.

J'ai préparé sans difficulté, à l'état pur, les semicarbazones de la néo- α -irone et de l'iso- α -irone dont les recristallisations sont aisées. Les difficultés ont surgi dès qu'il s'est agi des semicarbazones d' α -irone et de néo- γ -irone. Ces dérivés sont apparus comme des produits très solubles dans les solvants usuels, précipitant, même à très basse température (–70° dans le cas du pentane par ex.), sous la forme d'huiles ou de masses cornées et friables. La chromatographie sur alumine et sur carbonate de calcium n'a donné aucun gain appréciable. Toutefois, du produit obtenu à partir de l' α -irone, il a été isolé une fraction cristallisant bien dans le méthanol, F. 193—195°, à côté de 90% de produit amorphe F. 103—104° tandis que la néo- γ -irone n'a livré qu'un produit amorphe F. 115—116°.

Ces produits ont été identifiés par conversion en phényl-semicarbazones correspondantes, par une courte ébullition avec l'aniline, et par la préparation des dinitro-2,4-phénylhydrazones.

L'absorption spectrale des solutions alcooliques a été étudiée avec la collaboration technique de *Pierre Ardizio*. Elle est sensiblement continue entre 265 et 350 $m\mu$ et ne marque que de légères différences d'un produit à l'autre dans cette zone: l'absorption est décroissante de l'iso- α -irone à l' α -irone, de celle-ci à la néo- α -irone et celle de la néo- γ -irone est la plus basse.

	F. des phényl-semicarbazones	F. des semicarbazones	$\lambda_{\max.}$ ($\epsilon_{\max.}$)
<i>d</i> - α -Irone ⁴⁾	157,5—158°	103—104° (?) 193—195°	262,5 $m\mu$ (32300) 263,5 $m\mu$ (32200)
Néo- α -irone	181,5—182°	164—165°	262,5 $m\mu$ (32700)
Iso- α -irone	174,5—175,5°	157—158°	264,0 $m\mu$ (33400)
Néo- γ -irone	178—179°	115—116° (?)	262,0 $m\mu$ (32350)

¹⁾ Helv. **16**, 1146 (1933).

²⁾ Ce produit F. 178° dans l'exposé théorique et 167—171° dans celui des travaux expérimentaux.

³⁾ Cette essence a donné approximativement deux fois plus de phényl-semicarbazone d' α -irone (F. 155—160°) que de phényl-semicarbazone de γ -irone (F. 177—179°).

⁴⁾ Nomenclature: Helv. **32**, 969 (1949).

Partie expérimentale.

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

Les points de fusion sont corrigés.

Préparation des semicarbazones. 1 g d'irone dissous dans 10 cm³ d'alcool a été additionné de la solution de 0,75 g de chlorhydrate de semicarbazide et de 0,90 g d'acétate de sodium cristallisé dans 2 cm³ d'eau. Après deux jours, la semicarbazone a été précipitée par addition de 40 cm³ d'eau et essorée. Les semicarbazones de la *d*-irone et de la néo- γ -irone étaient quelque peu collantes. Elles ont été séchées à 50° sous 20 mm et lavées par du pentane froid.

La semicarbazone de néo- α -irone a été recristallisée dans l'éther de pétrole E. = 60—80°, entre -60° et -20° et dans l'alcool méthylique. Celle d'iso- α -irone l'a été dans l'alcool méthylique.

Le produit obtenu à partir de la *d*- α -irone a d'abord été traité dans l'eau additionnée de 20% de pyridine ce qui a séparé des fractions cristallisées F. 135° à 150° qui ont été recristallisées dans l'alcool méthylique jusqu'à F. 193—195°. Tous les essais effectués pour obtenir une cristallisation satisfaisante du produit à bas point de fusion, représentant 80% du total, ont été infructueux. La semicarbazone provenant de la néo- γ -irone a donné lieu aux mêmes mécomptes. Elle se présente toutefois sous la forme de feuillets brillants tandis que celle d' α -irone F. 103—104° est une masse cornée friable. Les semicarbazones de néo- α -irone et d'iso- α -irone sont sous la forme de poudres cristallines dures.

<i>Micro-analyses.</i> C ₁₅ H ₂₅ ON ₃ (263,374)	Calculé	C	H	N
Trouvé: Semicarbazone de <i>d</i> - α -irone, produit F. 103—104°	..	68,34	9,57	15,96%
Semicarbazone de <i>d</i> - α -irone F. 193—195°	..	68,44	9,60	15,99%
Semicarbazone de néo- α -irone	..	68,42	9,57	16,02%
Semicarbazone d'iso- α -irone	..	68,54	9,73	15,93%
Semicarbazone de néo- γ -irone, produit F. 115—116°	..	68,12	9,40	15,96%

Conversion en phényl-4-semicarbazones. Les produits ont été chauffés durant 5 minutes à 180° au contact de la quantité théorique d'aniline et les phényl-semicarbazones brutes ont été recristallisées dans l'alcool à 95°. Les essais des mélanges avec les phényl-semicarbazones préparées au moyen de phényl-semicarbazide ont été satisfaisants.

Conversion en dinitro-2,4-phénylhydrazones. Les produits ont été hydrolysés en milieu alcoolique chlorhydrique, en présence de la quantité calculée de dinitro-phénylhydrazine. Les produits bruts, lavés à l'eau, ont été recristallisés dans l'alcool méthylique. Les essais des mélanges furent satisfaisants.

Spectres d'absorption. Ils ont été déterminés sur les solutions alcooliques, au moyen d'un spectromètre photoélectrique *Beckman* à optique de quartz.

RÉSUMÉ.

A partir de *d*- α -irone il a été obtenu une semicarbazone cristallisée F. 193—195° et un produit amorphe à caractères de semicarbazone F. 103—104°. La néo- γ -irone a conduit à un produit F. 115—116° mal cristallisé. Les semicarbazones pures de la néo- α -irone et de l'iso- α -irone ont été obtenues sans difficultés.

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