

285. Etudes sur les matières végétales volatiles. XCVI¹⁾.

Sur les évaluations des γ -irones et de leurs dérivés par l'ozonolyse et sur des irones isomères

par Yves-René Naves.

(I IX 49)

Les évaluations des γ -irones et de leurs dérivés possédant le groupe méthylène semi-cyclique ont été basées sur la production d'aldéhyde formique à partir de leurs ozonides²⁾.

Au cours de ses premiers travaux, Ruzicka³⁾ n'a considéré que l'aldéhyde formique qui est entraîné par le courant gazeux au cours de l'ozonation dans un solvant « neutre » (tétrachlorure de carbone); cette fraction d'aldéhyde provient de la « dégradation spontanée » de l'ozonide (Rieche, Meister et Sauthoff⁴⁾ disent « thermische Spaltung » et Briner⁵⁾ « évolution »). Des préparations d'acide dextro-pimarique, de γ -irone, de dihydro- γ -ionone supposées pures lui ayant donné dans ces conditions 35% de la proportion équimoléculaire d'aldéhyde, il a multiplié le pourcentage d'aldéhyde recueilli au cours de l'ozonation de mélanges soumis à l'analyse par le coefficient 100/35 pour exprimer celui en constituant méthylénique⁶⁾. Il a mentionné, à titre de confirmation de ses observations et de justification de sa méthode d'analyse, les pourcentages similaires d'aldéhyde obtenus par Clemo et Macdonald par l'ozonolyse de divers produits méthyléniques⁷⁾.

Cependant, ainsi que je l'ai mentionné⁸⁾ et que Ruzicka vient d'en convenir⁹⁾, il existe une différence fondamentale entre ses travaux et ceux des auteurs britanniques. Ceux-ci, en effet, n'ont pas tenu compte de l'aldéhyde formique qui provient de l'évolution des ozonides, ils n'ont considéré que celui qui résulte de l'hydrolyse pratiquée sur l'ozonide subsistant au terme de l'ozonation. Ils en ont recueilli de 20 à 32%.

Contrairement à Ruzicka, je n'ai jamais constaté, même en réanalysant avec précision les conditions d'ozonation mentionnées par cet auteur, l'évolution intégrale de l'ozonide au cours de la période d'ozona-

¹⁾ XCVe communication, Helv. **32**, 2181 (1949).

²⁾ Helv. **31**, 898, 908 (1948); **32**, 1151 (1949).

³⁾ Afin d'abrégier, et comme précédemment, je ne mentionnerai que Ruzicka, pour lui et ses collaborateurs.

⁴⁾ A. **553**, 210, 211 (1942).

⁵⁾ Helv. **22**, 594 (1939).

⁶⁾ Helv. **31**, 257 (1948).

⁷⁾ Soc. **135**, 1294.

⁸⁾ Helv. **31**, 898 (1948).

⁹⁾ Helv. **32**, 1739 (1949).

tion¹). J'ai montré que le dégagement d'aldéhyde formique qui résulte de l'évolution partielle de l'ozonide au cours de l'ozonation est soumis à des facteurs d'incertitude qui enlèvent toute sécurité à l'analyse proposée par *Ruzicka*²), en raison de la complexité et de la diversité des phénomènes en œuvre et notamment de la variabilité de la vitesse d'ozonation des substances polyéthéniques. Ainsi que je l'ai montré, l'évolution de l'ozonide se poursuit après la fin de l'ozonation de la liaison méthylénique, ce qui concourt à rendre également indéfendables la technique initialement proposée par *Ruzicka* et celle de *Clemo* et *Macdonald*.

Il résulte de mes expériences que *Clemo* et *Macdonald*, en fixant à 4 heures la durée du traitement par l'ozone, ont largement dépassé le temps nécessaire pour l'ozonation complète, qui est acquise en 2 heures environ, dans la plupart des cas. Par contre, en délimitant le temps de l'ozonation par l'essai au brome³), on introduit, notamment dans le cas des mélanges d'irones isomères plus ou moins riches en β -irone et dont les durées d'ozonation sont de ce fait fort diverses²), un facteur de différenciation du pourcentage d'ozonide évolué.

Etant donné qu'en dépit d'une prolongation du passage de l'oxygène ozoné après la fin de l'ozonation, prolongation qui accroît comme je l'ai montré⁴) la proportion de l'ozonide dégradé, *Clemo* et *Macdonald* ont obtenu encore 20 à 32% d'aldéhyde formique par l'hydrolyse de l'ozonide subsistant, la constatation d'une dégradation totale de l'ozonide au cours de la période d'ozonation, faite par *Ruzicka*, apparaît doublement anormale.

Toutefois, après avoir agréé la critique que j'ai formulée contre l'assimilation de ses conclusions avec celles de *Clemo* et *Macdonald*, *Ruzicka* déclare aujourd'hui⁵): „Bei später zum Teil an gleichen Substanzen ausgeführten Bestimmungen war in der Vorlage weniger Formaldehyd vorhanden, dafür erhielt man grössere Mengen — bis zu 50% — bei der Zersetzung des Ozonids mit Wasser.“

¹) L'évolution des ozonides en milieu non hydrolysant est un caractère assez général, en particulier, des ozonides des produits ω -méthyléniques. Les conclusions des auteurs qui, comme *Clemo* et *Macdonald*, ont ignoré cette évolution génératrice d'aldéhyde formique, doivent être reconsidérées. C'est le cas, par exemple, des déterminations de groupements $\text{CH}_2 = \text{C} <$ effectuées par *Klebansky* et *Wassiljewa* (J. pr. [2] **144**, 258, 261 (1936)) par l'ozonolyse de polychloroprènes, par *Rabjohn*, *Bryan*, *Inskeep*, *Johnson* et *Lawson* (Am. Soc. **69**, 316 (1947)) par celle de copolymères du butadiène et de caoutchouc. Ces auteurs, en effet, n'ont considéré que l'aldéhyde et l'acide formiques qui résultent de l'hydrolyse des ozonides préparés en milieu chloroformique, sans tenir compte de l'aldéhyde éliminé au cours de l'ozonation (qui dura 122 heures dans un essai effectué par *K.* et *W.*). Cependant, dès 1928, *Escourrou* (Bl. [4] **43**, 1092 (1928)) avait signalé le dégagement d'aldéhyde formique au cours d'ozonations pratiquées en milieu chloroformique. Une évolution totale de l'ozonide au cours de l'ozonation, telle que la rapporte *Ruzicka*, c'est-à-dire l'absence de produits formiques parmi ceux de l'hydrolyse des ozonides, eut suscité à *K.* et *W.* et à *Rabjohn* et collaborateurs, d'étranges difficultés dans l'étude des problèmes abordés.

²) Helv. **31**, 899 (1948).

³) L'emploi de tétranitrométhane, mentionné par *Ruzicka*, ne m'a donné aucune satisfaction, car la réaction demeure positive plus ou moins longtemps après que l'essai au brome indique la « saturation ».

⁴) Helv. **31**, 910 (1948).

⁵) Helv. **32**, 1739 (1949).

Dès lors, il a décidé de tenir compte de l'aldéhyde formique qui résulte de l'hydrolyse, en outre de celui qui provient de l'évolution de l'ozonide. Le rendement total est de 35 %, valeur identique à celle notée à la suite des essais des études antérieures où, par une chance heureuse, il ne subsistait pas, à la fin de l'ozonation, de produit susceptible de libérer de l'aldéhyde formique par hydrolyse. Tout aussi remarquable est le fait que le rendement en aldéhyde formique résultant de l'évolution des ozonides est le même que celui réalisé par l'hydrolyse des ozonides subsistant à la fin de la période d'ozonation, et ceci, en dépit de la complexité et de la diversité des phénomènes que comporte l'évolution.

La constance du rendement total (35 %) en aldéhyde formique quelles que soient les parts relatives de l'«évolution» et de l'hydrolyse confirmerait les critiques que *Ruzicka* a élevées à l'encontre de mes travaux infirmant la prédominance de γ -irones dans les mélanges naturels d'irones de l'iris. *Mais, dans ce cas encore, mes expériences mènent à des observations différentes de celles qu'a publiées Ruzicka.* En réalisant les mêmes conditions d'ozonation que cet auteur, j'ai moi aussi obtenu jusqu'à 35 % d'aldéhyde formique à partir de l'acide dextropimarique et de la néo- γ -irone, au cours de l'ozonation, mais j'ai libéré en outre, par l'hydrolyse des ozonides subsistant au terme de l'ozonation, des proportions toujours notables de cet aldéhyde. Le rendement total ne fut jamais prévisible d'après celui de l'évolution des ozonides. Il est très variable et, dans la moyenne, de l'ordre de 50 %. Il faudrait donc substituer au facteur 100/35 utilisé par *Ruzicka* le facteur 100/50, en acceptant une approximation analytique de l'ordre de 20 % pour tenir compte des écarts observés. *Il s'ensuit que toutes les estimations des teneurs en γ -irones que cet auteur a admises pèchent par excès. On peut douter de la pureté des préparations d'acide dextropimarique et de γ -irone qu'il a utilisées.*

L'inconstance des rendements en aldéhyde formique semble résulter notamment de la production concurrente d'acide formique. L'orientation de l'évolution des ozonides qui conduit, tantôt à de l'aldéhyde formique et à un peroxyde de cétone, tantôt à de l'acide formique et à une cétone, suivant les théories actuelles, est vraisemblablement instable. D'autre part, l'hydrolyse des ozonides est effectuée en milieu non réducteur, circonstance favorable à la production de l'acide.

Une amélioration nouvelle de la méthode de *Ruzicka*, découlant de ces observations, comporterait à la fois l'évaluation de l'aldéhyde formique et celle de l'acide formique. Nous retrouverions ainsi d'anciennes techniques d'analyse par ozonolyse, vieilles de vingt ans et plus. Elle serait, comme elles, surclassée par le procédé analytique édifié par *Docuere*, dont j'ai exposé un mode opératoire amélioré¹).

Ruzicka mentionne²) que l'ozonation + ozonolyse de mélanges d' α - et de β -irones n'a pratiquement point donné d'aldéhyde formique,

¹) Helv. **32**, 1151 (1949).

²) Helv. **32**, 1741 (1949).

tandis qu'il en a obtenu 2,1% à partir de l' α -ionone et 1,8% à partir de la β -ionone. Eu égard à cette étrange différence entre ionones et irones, je rappelle que l'ozonation selon *Ruzicka* m'a donné 2,4% d'aldéhyde formique à partir de l' α -irone, 2% à partir de la β -irone¹⁾, et 2,5% à partir de la néo- α -irone²⁾. J'ajoute que l'hydrolyse des ozonides subsistants ne m'a plus livré que 0,3 à 0,6% de cet aldéhyde.

Cette mise au point est importante car, selon l'interprétation donnée à ces rendements en utilisant le coefficient de *Ruzicka*, on serait fondé à admettre la présence d'environ 7 à 9% de γ -irones dans des produits qui n'en renferment pas. *Clemo* et *Macdonald* ont d'ailleurs eux aussi obtenu de petites proportions d'aldéhyde formique par l'ozonolyse de produits non méthyléniques³⁾.

Cette production d'aldéhyde peut résulter de divers modes d'attaque des molécules, mis en évidence par plusieurs auteurs⁴⁾, et peut-être aussi d'un mode de dégradation d'ozonides étudié par *Späth* et par *v. Wacek* et leurs collaborateurs⁵⁾. Quant à l'acide formique que l'on obtient en assez forte proportion à partir des α - et β -irones ou ionones, il pourrait provenir de la dégradation du méthyl-glyoxal au cours de l'hydrolyse, sous l'action de l'eau oxygénée⁶⁾.

Ruzicka ne peut aujourd'hui encore admettre que j'aie pu sélectionner, en 1943, une essence d'iris riche en α -irone. Il a d'abord supposé que le traitement de l'essence d'iris, au moyen d'une lessive aqueuse de potasse à 40—42% par lequel j'ai éliminé les acides libres aurait isomérisé la γ -irone et enrichi corrélativement l'essence en α -irone.

Aux preuves que j'ai apportées⁷⁾, montrant que la baisse du titre en γ -irones due à l'action de la lessive de potasse demeure modérée (13,7 et 33,5% de la proportion initiale de γ -irones), *Ruzicka* a opposé la déclaration suivante⁸⁾: «*Nous avons constaté, il y a quelque temps déjà, que le mélange naturel d'irones, contenant surtout la forme γ peut, dans ces conditions, être isomérisé à peu près totalement en un mélange d' α - et de β -irones.*»

Maintenant, le même auteur, invoquant non moins nettement son expérience, toujours à l'encontre de mes travaux, auxquels il accole des conclusions qui n'ont jamais été les miennes, et qu'il présente de ce fait sous un nouvel aspect, nous dit⁹⁾: «*Wir haben gezeigt, dass*

1) Helv. **31**, 900, note 3 (1948).

2) Helv. **31**, 1286 (1948).

3) Soc. **1935**, 1295.

4) Voyez par ex.: *Blair* et *Wheeler*, J. Soc. chem. Ind. **41**, 303 T (1924); **43**, 289 T (1925); *Briner* et *Meier*, Helv. **12**, 529 (1929).

5) *Späth* et coll. B. **73**, 238, 795, 935 (1940); *v. Wacek* et *Eppinger*, B. **73**, 522, 644 (1940); *v. Wacek* et *v. Bézard*, B. **74**, 845 (1941).

6) Voyez: *Friedemann*, J. Biol. Chem. **73**, 333 (1927).

7) Helv. **31**, 907 (1948); **32**, 396 (1949).

8) Industrie de la parfumerie, déc. **1948**, 377.

9) Helv. **32**, 1745 (1949).

weder Behandlung mit wässrigem Alkali¹⁾, noch längerer Kontakt mit 2-n. Salzsäure eine wesentliche Abnahme des Gehaltes an γ -Irone bewirkt.»

En présence de cette totale contradiction, il n'est d'argument stable que dans ma propre expérience, étendue par de nouveaux essais. Il en ressort que l'altération modérée des titres en γ -irones qui résulte des traitements par la lessive aqueuse de potasse ne saurait expliquer les teneurs élevées en α -irones des essences d'iris que j'ai étudiées. J'ai précédemment montré qu'une cause d'affaiblissement des titres en γ -irone supposée par *Ruzicka*, à savoir l'intervention isomérisante de l'acide sulfurique au cours de la production de certaines essences d'iris, est hors de considération²⁾.

Quant à l'action isomérisante de l'acide chlorhydrique, *Ruzicka* déclare à mon sujet, ce qui suit: «*Führt er bei der Reinigung des Irons mit Girard-Reagens P die Hydrolyse des wasserlöslichen Hydrazons in stark saurem Milieu durch (2-n. Salzsäure). Er glaubt, dass unter diesen Bedingungen eine starke Anreicherung der α - und β -Form auf Kosten des γ -Isomeren stattfindet. Unsere Versuche zeigen, dass diese Annahme nicht richtig ist*³⁾».

Or, loin d'avoir adopté et émis une telle croyance, j'ai établi expérimentalement et publié le fait inverse⁴⁾. Ce traitement élève le titre apparent en γ -irones (de 13,5 à 24% du titre initial, si l'on compare les fractions cétoniques⁵⁾⁶⁾).

Les démonstrations par lesquelles *Ruzicka* a tenté d'établir l'influence du traitement chlorhydrique des combinaisons des irones et des réactifs de *Girard* et *Sandulesco* sont criticables. C'est ainsi que l'exemple n° 6 cité dans sa dernière publication⁷⁾ concerne une préparation d'irone obtenue à partir de produits ayant échappé à la combinaison avec la phényl-semicarbazide, et cette préparation ne représente que 40% de la fraction cétonique initiale à laquelle elle est comparée⁸⁾. Un autre exemple⁹⁾ a trait à une fraction ne représentant que 43% d'une essence absolue d'iris dont fut par ailleurs extrait 78% d'une fraction cétonique brute¹⁰⁾. Il est impossible de trouver dans ces essais des éléments ob-

¹⁾ Il s'agit également de la lessive aqueuse de potasse à 40%.

²⁾ Helv. **32**, 1058 (1949). D'ailleurs les essences étudiées en 1943 ont été préparées sous ma direction, sans emploi d'acide sulfurique (Helv. **30**, 2223, 2229 (1947)).

³⁾ Helv. **32**, 1742 (1949).

⁴⁾ Helv. **31**, 907 (1948).

⁵⁾ L'élévation est peut-être parfois moindre. C'est ainsi qu'un échantillon d'irone purifié par traitement au réactif P a livré 85% de phénylsemicarbazone α (Helv. **30**, 2230 (1947); **32**, 394 (1949)).

⁶⁾ On peut évoquer accessoirement, au sujet du mécanisme possible, la synthèse de la dihydro- γ -ionone effectuée par *Ruzicka*, par chlorhydratation et déchlorhydratation, à partir de la dihydro- α -ionone (Helv. **31**, 293 (1948)).

⁷⁾ Helv. **32**, 1743 (1949).

⁸⁾ Helv. **31**, 272 (1948).

⁹⁾ Helv. **32**, 1743 (1949).

¹⁰⁾ Ce rendement de 78% est fort convenable. Voyez à ce sujet: *Glichitch* et *Naves*, Parfums de France **9**, 371 (1931); *Naves*, Drug and Cosmetic Ind. **59**, 479, 586 (1946); **60**, 364 (1947); Rivista Italiana d. essenze **29**, 242 (1947).

jectifs présentant quelque valeur pour connaître l'influence de l'acide chlorhydrique sur les γ -irones.

Il résulte de l'emploi de techniques d'ozonolyse offrant de suffisantes garanties d'exactitude relative et de l'étude de 31 lots d'essences d'iris ou de distillats de résinoïdes d'iris¹⁾ que *les teneurs en γ -irones de la fraction cétonique de l'iris sont très diverses et qu'elles peuvent être fort basses*. Elles s'évaluent entre 53,0 et 9,8%.

Par contre, l'expérience dont *Ruzicka* fait état pour affirmer que la γ -irone est le constituant cétonique dominant de l'iris (75% des irones) n'est appuyée que par la description de quatre lots d'essence dont deux d'origine commerciale²⁾; ils ont été étudiés par une technique d'analyse dont je viens une fois encore de démontrer le caractère illusoire.

Quelles que soient les critiques répétées ou ajoutées à ses critiques précédentes par *Ruzicka*³⁾, il n'existe pas d'argument objectif qui puisse faire douter que j'aie sélectionné et étudié en 1943 une préparation relativement pure de phényl-semicarbazone d' α -irone⁴⁾. Les caractères réfractométriques⁵⁾, les effets *Raman*⁶⁾, l'absorption dans l'ultra-violet⁷⁾ de la cétone correspondant à ce dérivé, les ozonolyses de la cétone et de sa phénylsemicarbazone⁸⁾ montrent que cette préparation était exempte de proportions notables d'isomères γ et β . *En regard de telles évidences expérimentales, c'est sans raison valable que Ruzicka assimile cette préparation de phényl-semicarbazone à celles, fondant aux environs de 163–166°, qu'il a réalisées et qui sont, de son propre aveu, des mélanges confus*⁹⁾.

Ruzicka vient de décrire les produits qu'il a obtenus en soumettant un mélange naturel d'irones soit à l'action de l'acide formique, soit à celle d'une lessive alcaline alcoolique¹⁰⁾. Ses observations peuvent être éclairées par leur rapprochement des travaux que j'ai consacrés aux dihydro- α -irones et à la stéréoisomérisation des α -irones¹¹⁾; ce rapprochement sera facilité si l'on veut bien utiliser la nomenclature que j'ai proposée¹²⁾. On voit ainsi que *la d- α -irone, préparation impure obtenue à partir du produit traité par l'acide formique, contient principalement de l' α -irone, soit de l'isomère cis (2,6), tandis que la l- α -irone,*

1) Produits sous contrôle effectif. Voyez la partie expérimentale.

2) Helv. **31**, 271, 272 (1948); **32**, 1747 (1949).

3) Helv. **32**, 1745 (1949).

4) Helv. **30**, 2222, 2230 (1947).

5) Helv. **30**, 2226 (1947).

6) Helv. **30**, 2235 (1947); voyez aussi **32**, 394 (1949).

7) Helv. **30**, 2237 (1947).

8) Helv. **31**, 910 (1948).

9) Helv. **32**, 1745 (1949).

10) Helv. **32**, 1746 (1949).

11) Helv. **31**, 905, 1281, 1871 (1948).

12) Helv. **32**, 969 (1949).

produit résultant de l'emploi de la lessive alcaline alcoolique, est constituée surtout d'iso- α -irone, soit d'isomère trans (2,6).

J'ai montré que la β -irone traitée par l'éthylate de sodium est convertie partiellement en un mélange d' α -irone et d'iso- α -irone¹⁾. Si l'on considère que les mélanges naturels d'irones renferment déjà de l'iso- α -irone²⁾, un enrichissement en celle-ci par l'action de la lessive alcaline alcoolique peut résulter de la transformation de l' α -irone ou de la γ -irone par l'intermédiaire de la β -irone.

Ruzicka attribue le point de fusion 130—131° à la dinitro-phénylhydrazone de la γ -irone dont la phényl-semicarbazone F. 177—179°³⁾.

J'ai trouvé qu'à la néo- γ -irone dont la phénylsemi-carbazone F. 178—179°⁴⁾ correspond la dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 146,5—147°⁵⁾. Toutefois, des eaux-mères de cristallisation de ce dérivé, j'ai obtenu, en petites proportions la dinitro-2,4-phénylhydrazone d'une autre γ -irone, F. 126—127°.

Il est vraisemblable que la dinitro-phénylhydrazone F. 126—127° obtenue dans ces conditions est le fruit d'une isomérisation.

Je l'ai isolée en proportions plus fortes dans d'autres circonstances. Lors de l'isolement de la phényl-semicarbazone F. 178—179° par cristallisations dans le méthanol, les liqueurs-mères livrent des fractions F. 174—177° remarquables par leur solubilité élevée et par leur aspect. Il s'agit de feutre léger d'aiguilles molles tandis que la phényl-semicarbazone F. 178—179° est en prismes durs et denses. L'ozonolyse donne d'identiques rendements en aldéhyde formique, les spectres d'absorption UV des solutions alcooliques sont pratiquement identiques. Il semble donc que ces fractions F. 174—177° soient des mélanges de la phényl-semicarbazone F. 178—179° et de la phényl-semicarbazone d'une autre γ -irone. Le traitement de ces mélanges par l'acide chlorhydrique et la dinitro-phénylhydrazine livre beaucoup plus de dinitro-phénylhydrazone F. 126—127° que du produit isomère F. 146—146,5°⁵⁾. Ainsi nous connaissons les dinitro-phénylhydrazones de deux des γ -irones.

Il est d'un grand profit de rapprocher les descriptions d'irones isomères et de leurs dérivés que vient de faire *Ruzicka*⁶⁾ et celles que j'ai rassemblées récemment après les avoir tirées de mes travaux⁷⁾. Il est toutefois regrettable que *Ruzicka* n'ait point comme moi, effectué la correction des points de fusion.

¹⁾ Helv. **31**, 1110 (1948).

²⁾ Helv. **31**, 1282 (1948).

³⁾ Helv. **32**, 1744 (1949).

⁴⁾ Helv. **31**, 2047 (1948); **32**, 969 (1949).

⁵⁾ Helv. **31**, 1286, 1287, 1288, 2049 (1948).

⁶⁾ Helv. **32**, 1744, 1746 (1949).

⁷⁾ Helv. **32**, 971, 972 (1949).

	<i>d</i> - α -irone		iso- α -irone	
	R	N	R	N
d_4^{20}	0,9358	0,9340	0,9318	0,9346
n_D^{20}	1,5013	1,49981	1,4973	1,50131
$E[R]_D$	+ 1,26	+ 1,17	+ 1,10	+ 1,30
F. phénylsemicarbazones .	153–154°	157,5–158°	164–165°	174,5–175,5°
F. dinitro-2, 4-phénylhydrazones	—	125,5–126°	103–104°	103–103,5°
<i>Dihydrocétones</i>				
F. semicarbazones	171–172°	172,5–173°	143,5–144,5°	144–144,5
F. dinitro-2, 4-phénylhydrazones	128,5–129°	130–131°	114,5–115°	116–117°
	<i>d</i> - β -irone		γ -irones	
	R	N	R	N
d_4^{20}	0,9444	0,9465	0,9368	0,9355
n_D^{20}	1,5178	1,51831	1,5006	1,50188
$E[R]_D$	+ 2,34	+ 2,31	+ 1,0	+ 1,32
F. phénylsemicarbazones .	—	—	177–179°	178–179°
F. semicarbazones	166–167°	169–169,5°	—	—
F. dinitro-2, 4-phénylhydrazones	131–132°	135–136°	130–131°	146–146,5°
<i>Dihydrocétones</i>				
F. semicarbazones	161–162°	157–158°	199–200°	199,5–200°
F. dinitro-2, 4-phénylhydrazones	104–105°	103–104°	108–109°	109–110°

Partie expérimentale.

Les microanalyses ont été effectuées par par Mlle *Dorothee Hohl*. J'ai été assisté dans une partie du travail expérimental par *Pierre Ardizio* et dans d'autres parties par *Gilbert Reymond*.

Les points de fusion sont corrigés.

Produits d'épreuve. Ils sont ceux précédemment mentionnés¹⁾.

Ozonations. Les ozonations ont été effectuées à l'aide de l'appareillage déjà décrit²⁾. Le débit d'oxygène a été contrôlé par un anémomètre, avec décharge de l'excès. Il a pu être réglé entre 1750 à 1800 cm³ et 15000 cm³ par minute. Les concentrations en ozone ont été réglées par la variation de l'effluve; l'élévation de température abaissait fortement le rendement. Ces concentrations en ozone ont pu être maintenues au cours des essais à 0,2–0,3% près en valeur absolue. Les titres ont été déterminés en milieu tamponné, selon *Juliard* et *Silberschatz*³⁾.

Le tétrachlorure de carbone a été remplacé par le chloroforme dans l'étude de la phényl-semicarbazone de la néo- γ -irone et de la semicarbazone de la dihydro- γ -irone, l'attaque du chloroforme par l'ozone⁴⁾ ne semblant pas présenter d'inconvénient majeur.

¹⁾ *Helv.* **32**, 1153 (1949).

²⁾ *Helv.* **31**, 908 (1948).

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

⁴⁾ *Harries*, *A.* **343**, 340 (1905); *Strecker* et *Thienemann*, *B.* **53**, 2112 (1920).

Essais de fin d'ozonation. Il a été fait usage, dans un certain nombre d'essais, d'une solution acétique de brome. L'emploi du réactif au tétranitrométhane¹⁾ n'a pas donné satisfaction. Dans la plupart des cas, la réaction du tétranitrométhane demeurait positive bien après que le réactif au brome avait marqué la «saturation», notamment au sujet de la β -irone et de la phényl-semicarbazone de néo- γ -irone. Ces essais au brome étant très pénibles à exécuter, il a été fait usage, dans la plupart des cas, du titrage de l'ozone non absorbé, dans les conditions dites précédemment²⁾.

Hydrolyse des ozonides. Elle a été effectuée, après l'évaporation du solvant, dans les conditions déjà décrites³⁾. L'eau décantée du tétrachlorure de carbone ou du chloroforme distillé a été jointe à la solution aqueuse provenant de la distillation des produits de l'hydrolyse.

Titrage de l'aldéhyde formique. Il a été effectué au moyen de dimédone, en milieu tamponné, comme dit précédemment⁴⁾.

Essais.

1. Ozonations et ozonolyses selon Ruzicka⁵⁾.

Tableau I.

Prises d'essai: 0,01-m.	Durée d'ozonation ⁶⁾ (en minutes)	% d'aldéhyde formique		
		durant l'ozonation	par l'hydrolyse	Total
Acide dextropimarique	120	29,5	24,8	54,3
dito	120	34,9	12,6	47,5
Néo- γ -irone (98% par ozonolyse selon <i>Doewre</i>)	140	31,3	18,1	49,4
dito	140	27,9	17,8	45,7
Phényl-semicarbazone de néo- γ -irone, F. 178—179 ⁰	280	29,7	11,9	41,6
dito	280	36,7	15,4	52,1
Semicarbazone de dihydro- γ -irone, F. 199,5—200 ⁰	160	25,8	19,0	44,8
dito	160	34,6	12,9	47,5

2. Ozonations et ozonolyses à débit d'ozone plus élevé et à concentration en ozone plus basse. Le débit a été de 6,2 à 6,4 mg par minute et la concentration en ozone de 3,7% en poids.

Titres en γ -irones d'essences et d'essences absolues d'iris. Les abréviations utilisées sont les suivantes:

Technique d'analyse:

D: Ozonolyse effectuée selon *Doewre*, comme dans⁷⁾.

N: Ozonolyse effectuée selon la technique de *Doewre* modifiée⁸⁾.

¹⁾ *Ostromisslenki*, J. pr. [2] **84**, 489 (1911); voyez *Ruzicka* et coll., Helv. **32**, 1743 (1949).

²⁾ Helv. **31**, 899, 909 (1948).

³⁾ Helv. **31**, 909 (1948).

⁴⁾ Helv. **31**, 909 (1948).

⁵⁾ Helv. **31**, 270 (1948); **32**, 1743 (1949).

⁶⁾ En raison du travail fastidieux imposé par la recherche de la fin d'ozonation, plusieurs des essais ont été répétés avec la durée déterminée au cours de l'essai précédent.

⁷⁾ Bl. [5] **3**, 613 (1936); Helv. **31**, 910 (1948).

⁸⁾ Helv. **32**, 1151 (1949).

Tableau II.

Prises d'essai: 0,01-m.	Durée d'ozonation ¹⁾ (en minutes)	% d'aldéhyde formique		
		durant l'ozonation	par l'hydrolyse	Total
Acide dextropimarique	48	17,1	24,7	41,8
dito	57	26,5	31,9	58,4
Néo- γ -irone	78	12,9	32,4	45,3
dito	70	22,9	27,1	50,0
Phényl-semicarbazone de néo- γ - irone, F. 178—179 ⁰	135	18,8	23,8	42,6
dito	135	17,8	27,9	45,7
Semicarbazone de dihydro- γ - irone, F. 199,5—200 ⁰	90	18,3	31,5	49,8
dito	90	7,9	3,88	46,7

Produits analysés:

C: Essence (concret ou beurre) distillée directement en partant des rhizômes.

R: Essence distillée en partant du résinoïde²⁾.

A: Fabrication de l'essence effectuée en atelier, dans les conditions industrielles.

L: Fabrication de l'essence effectuée au laboratoire, dans un appareil d'essais.

KOH: L'absolue a été obtenue au moyen de lessive de potasse, par le mode opératoire précédemment rapporté³⁾.

Li: L'absolue a été préparée au moyen de l'acétate de lithium⁴⁾.

Origine des produits.

V: Produit fabriqué à Vernier-Genève, sous mon contrôle.

G: Produit fabriqué à Delawanna (*Givaudan-Delawanna, Inc.*), U.S.A.

T: Produit émanant de la Maison *T*, à Grasse (France).

M: Produit émanant de la Maison *M*, à Milan (Italie). Ces produits étaient mélangés d'huile de vaseline, en raison de conditions particulières de fabrication.

Pour les produits T et M, les rendements en absolues sont passés sous silence.

Produits soumis à l'ozonation.

DC, NC indiquent que les ozonations ont été effectuées sur les essences directes (concrets ou beurres), DR, NR sur les essences obtenues à partir des résinoïdes, D et N seuls qu'elles ont été pratiquées sur les absolues.

Dans tous les cas, les absolues ont été préparées sous mon contrôle immédiat.

Les titres en γ -irones sont exprimés par rapport aux titres en cétones, déterminés par oximation⁵⁾ des absolues.

¹⁾ En raison du travail fastidieux imposé par la recherche de la fin d'ozonation, plusieurs des essais ont été répétés avec la durée déterminée au cours de l'essai précédent.

²⁾ Voyez *Naves et Mazuyer*, Les parfums naturels, p. 310, Paris 1939.

³⁾ Helv. **31**, 907 (1948).

⁴⁾ *Glichitch et Naves*, Les parfums de France, **9**, 371 (1931); voyez ég. Helv. **31**, 907 (1948).

⁵⁾ Helv. **26**, 172 (1943).

Tableau III.

No.	Produit	Origine	Absolute % et méthode	Cétones % dans l'absolue	Titre % en γ -irones et méthode	Observations
1	C	VA	13,3 KOH	66,0	11,1 D	Voyez Helv. 31, 907 (1948).
2	C	VA	13,7 Li	69,1	16,7 D	Voyez Helv. 31, 907 (1948).
3	C	VA	15,2 KOH	71,2	27,1 D	Voyez Helv. 31, 907 (1948).
4	C	VA	15,5 Li	72,4	31,7 D	Voyez Helv. 31, 907 (1948).
5	C	VA	25,4 KOH	74,4	53,0 DC	
6	C	VA	23,8 KOH	72,1	13,1 DC	
7	C	VL	16,1 Li	78,5	51,0 DC	
8	C	VL	18,9 Li	61,9	44,6 NC	
9	C	VL	17,6 Li	76,0	31,4 et 33,2 N	Voyez Helv. 32, 1155 (1949).
10	C	VL	21,3 Li	81,1	16,0 et 12,8 N	Voyez Helv. 32, 1155 (1949).
11	C	DA	13,1 Li	64,3	47,7 DC	
12	C	DA	15,7 Li	67,5	50,8 DC	
13	R	VA	19,2 KOH	71,8	9,8 DR	
14	R	VA	18,1 KOH	68,8	46,5 DR	
15	R	VA	20,5 KOH	66,5	44,1 D	
16	R	VA	23,2 Li	69,1	10,4 D	
17	R	VL	19,4 Li	75,3	49,9 D	
18	R	VL	17,7 Li	75,5	47,3 N	
19	R	DA	16,3 Li	70,0	41,0 DR	
20	C	T	—	65,8	37,3 DC	Rendements en absolues passés sous silence.
21	C	T	—	69,7	26,9 DC	Rendements en absolues passés sous silence.
22	C	M	—	—	16,1 D	Produits renfermant de l'huile de vaseline; ren- dements en absolues et titres en cétones passés sous silence.
23	C	M	—	—	30,0 D	
24	C	M	—	—	33,6 D	
25	C	VL	21,6 Li	75,5	51,6 DC	Essai de distillation, durée 24 heures.
26	C	VL	15,4 Li	64,7	47,0 DC	Essai de distillation, durée 32 heures.
27	C	VL	12,1 Li	58,9	47,6 DC	Essai de distillation, durée 44 heures.
28	C	VA	41,0 KOH	82,0	44,3 D	Essai de distillation, les 8 premières heures.
29	C	VA	20,0 KOH	77,4	40,8 D	Essai de distillation, 9e à 16e heures.
30	C	VA	8,0 KOH	53,0	42,1 D	Essai de distillation, 17e à 24e heures.
31	C	VA	5,4 KOH	16,1	36,9 D	Essai de distillation, 25e à 32e heures.

Les Nos 25 à 31 sont relatifs à des produits obtenus à partir d'un lot unique de poudre d'iris. Les produits sous les Nos 28 à 31 sont ceux mentionnés dans Givaudanian, février 1947, p. 6.

Dinitro-2,4-phénylhydrazones de γ -irones.

1. *A partir de la phényl-semicarbazone F. 178—179° de la néo- γ -irone.* 0,5 g de phényl-semicarbazone, 0,3 g de dinitro-2,4-phénylhydrazine et 15 cm³ d'alcool renfermant 0,075 g de gaz chlorhydrique ont été triturés durant 5 minutes à 35—38°. Les dinitro-phénylhydrazones ont été précipitées par addition de 30 cm³ d'eau, lavées à l'eau et séchées. Elles pesaient 0,55 g et le produit F. 138—140°. Après plusieurs recristallisations dans le méthanol, il a été obtenu 0,32 g de dinitro-phénylhydrazone F. 146—146,5° et des eaux-mères, 0,10 g de dinitro-phénylhydrazone F. 126—126,5, dont le mélange à parties égales F. 133—140°.

Le mélange à parties égales du produit F. 146—146,5° avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de l' α -irone fondant à 125,5—126° fond à 117—125°, celui avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la néo- α -irone fondant à 153,5—154° fond à 130—133°.

Le mélange à parties égales du produit F. 126—126,5° avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone d' α -irone F. 117—121°, celui avec la dinitro-2,4-phénylhydrazone de néo- α -irone F. 120—123°.

2. *A partir du mélange de phényl-semicarbazones F. 174—177°.* Le mode opératoire suivi a été le même. Le produit brut séché pesait 0,53 g et fondait à 139—142°. Il a été isolé, par des recristallisations dans le méthanol, 0,15 g de produit F. 146—146,5° et 0,25 g de produit F. 126,5—127°, dont les mélanges avec les préparations issues de l'essai précédent n'ont pas donné de dépression du point de fusion.

$C_{20}H_{26}O_4N_4$	Calculé	C 62,14	H 6,785	N 14,51%
(386,440)	Trouvé (146—146,5°)	62,35	6,80	14,42%
	Trouvé (126,5—127°)	62,22	6,83	14,36%

Les deux dinitro-2,4-phénylhydrazones ont été soumises à l'ozonation/ozonolyse selon *Ruzicka*, mais avec un débit d'ozone de 6,2 à 6,4 mg par minute, à la concentration de 3,7% en poids. La durée d'ozonation, pour des prises d'essai de 0,01-m. a été de 120 minutes. Les rendements en aldéhyde formique ont été les suivants:

produit F. 146—146,5° durant l'ozonation: 26,2%, par hydrolyse: 18,0%

produit F. 126,5—127° durant l'ozonation: 18,6%, par hydrolyse: 20,4%

RÉSUMÉ.

L'auteur discute et rejette la technique destinée à l'évaluation des γ -irones dans des mélanges d'irones isomères, édiflée par *Ruzicka* sur une base réformée par rapport aux conceptions antérieures de cet auteur.

Il réfute les assertions que lui a prêtées *Ruzicka*, au sujet des altérations des γ -irones sous l'influence d'une lessive aqueuse à 40% de potasse ou d'un milieu 2-n. chlorhydrique.

Il établit par l'étude d'une trentaine de lots d'essences d'iris que leurs fractions cétoniques ne renferment que 9,8 à 53,0% environ de γ -irones.

Il précise la nature des produits d'isomérisation obtenus par *Ruzicka* en soumettant un mélange naturel d'irones soit à l'acide formique, soit à une lessive alcaline alcoolique.

Il expose diverses considérations relatives aux dinitro-2,4-phénylhydrazones de deux des γ -irones.

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