

## Evaluation des irones dans leurs mélanges et dans les essences absolues d'iris\*

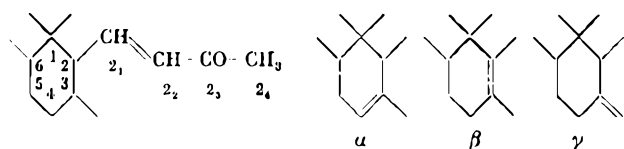
PAR YVES-RENÉ NAVES

docteur ès sciences, collaborateur scientifique de L. Givaudan et Cie. S. A.  
à Vernier-Genève (Suisse)

### Introduction

Les irones constituent un groupe de cétones isomères,  $C_{14}H_{22}O$ , possédant la structure de méthyl-6-ionones et distinguées, suivant la position intracyclique ou semi-cyclique de la liaison éthylénique en 3, en irones  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ <sup>1</sup>. On voit immédiatement qu'il peut exister des stéréoisomères éthyléniques par la chaîne latérale et, pour les irones  $\alpha$  et  $\gamma$ , des stéréoisomères cyclaniques en 2-6; en outre, que les atomes de carbone 2 et 6 portent l'activité rotatoire optique. Toutefois des constatations spectrales interprétées comme traduisant des contraintes tensionnelles signifieraient l'existence de la seule trans ( $2_1, 2_2$ )  $\beta$ -irone, à l'exclusion de son stéréoisomère<sup>2</sup>.

J'ai proposé d'appeler iso irones trans en 2,6 et néo celles trans en  $2_1, 2_2$ <sup>3</sup>.



### Irones synthétiques

Avec mes collaborateurs, j'ai décrit en 1944, dans des plis cachetés, ouverts en 1947 ou en 1949, les deux voies de synthèse les plus économiques, actuellement exploitées par l'industrie<sup>4</sup>. Nous avons reconnu les premiers, par la suite, que ces synthèses livrent, en outre de l'iso- $\alpha$ -irone, isolée la première à l'état pur de ses mélanges avec ses isomères<sup>5</sup>, de l' $\alpha$ -irone<sup>6</sup>, de la néo- $\alpha$ -irone<sup>7</sup>, de la néo- $\beta$ -irone<sup>8</sup> et enfin, de petites proportions de néo- $\gamma$ -irone<sup>9</sup>.

\* Communication présentée à Cannes, le 23 septembre 1952, devant le Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences, sous la présidence du Prof. M. MOUSSERON.

<sup>1</sup> Voir l'exposé général par NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) 17, D. 99 (1950).

<sup>2</sup> NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) 18, 243 (1951).

<sup>3</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 969 (1949).

<sup>4</sup> NAVES, GRAMPOLOFF et BACHMANN, Helv. Chim. Acta 30, 1608 (1947); NAVES et GRAMPOLOFF, Helv. Chim. Acta 32, 2552 (1949) et référence<sup>1</sup>.

<sup>5</sup> Référence<sup>4</sup> et NAVES et BACHMANN, Helv. Chim. Acta 30, 2242 (1947).

<sup>6</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 1106 (1948).

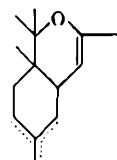
<sup>7</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 1280 (1948).

<sup>8</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 901 (1948).

<sup>9</sup> NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) 17, 1241 (1950).

Les deux voies recourent à la cyclisation de pseudo-irones (méthyl-3-pseudo-ionones) et l'on obtient, suivant la nature de l'agent de cyclisation, les conditions de la cyclisation, des proportions prédominantes ou de néo- $\beta$ -irone ou d'irones  $\alpha$  et, suivant la structure spatiale des pseudoirones, plus ou moins d' $\alpha$ -irone ou d'iso- $\alpha$ -irone<sup>10</sup>. C'est ainsi que le trifluorure de bore utilisé dans certaines conditions donne près de 80% d'irones  $\alpha$  et, par rapport aux autres agents de cyclisation utilisés auparavant, proportionnellement plus d' $\alpha$ -irone<sup>11</sup>.

Il se forme en outre, dans tous les cas, des proportions plus ou moins grandes d'oxydes  $C_{14}H_{22}O$ , donc isomères des irones, qu'on doit considérer comme dérivés de l'isochromanone et dont la formation révèle un processus de cyclisation jusqu'à présent inédit. Ces corps



sont susceptibles de donner, au contact de réactifs usuels des irones (semicarbazide, hydroxylamine, hydrazines, etc.) des dérivés hydroxycétoniques. L'odeur de ces oxydes, fenchole, de moisi, est indésirable. Ils doivent être éliminés des préparations d'irones destinées à la parfumerie.

### Constituants cétoniques de l'iris

Les distillats et les extraits d'iris renferment l' $\alpha$ -irone, la néo- $\alpha$ -irone, l'iso- $\alpha$ -irone<sup>12</sup>, la néo- $\gamma$ -irone<sup>13</sup> et une autre irone  $\gamma$ <sup>14</sup>, la néo- $\beta$ -irone et, en proportions faibles, des dérivés de l'isochromanone évoqués ci-dessus.

A côté de ces substances  $C_{14}H_{22}O$  se trouve une cétone  $C_{14}H_{24}O_2$  qui pourrait être une hydroxydihydroirone<sup>15</sup> et il a été reconnu en outre la présence du furfurole<sup>16</sup>, de cétones  $C_{10}H_{16}O$ <sup>15, 16</sup>;  $C_{10}H_{16}O_2$ <sup>16</sup>;  $C_{10}H_{18}O$ <sup>15, 17</sup>; de l'acétophénone<sup>15, 11</sup>; de l'acétovanillone<sup>15</sup>; de l'acéto-

<sup>10</sup> NAVES et ARDIZIO, Bull. Soc. Chim. France (5) 17, 793 (1950).

<sup>11</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 1105 (1948).

<sup>12</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 1282 (1948).

<sup>13</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 31, 2047 (1948); NAVES et BACHMANN, Helv. Chim. Acta 32, 402 (1949).

<sup>14</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 2192 (1949).

<sup>15</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 1351, 2171 (1949).

<sup>16</sup> FRUITS, Chem. Ber. 83, 431 (1950).

<sup>17</sup> SCHUMMEL & Co., Bericht, April 1907, p. 65; Oktober 1908, p. 62.

vératrone<sup>15, 16</sup>; du nonène-2-al<sup>16</sup> et d'autres aldéhydes<sup>16</sup>. Les proportions relatives des diverses irones dépendent non seulement du chimisme végétal mais encore des traitements subis au cours de la dessiccation et de la maturation des racines et de l'extraction des produits. Mais il semble que l'on a parfois, par ignorance des conditions réelles, exagéré l'influence de ces traitements, en particulier sur la proportion des irones  $\gamma$  par rapport à l'ensemble des irones<sup>18</sup>.

Les irones des racines d'iris sont au moins en partie racémisées et elles le sont en proportion variable et relativement à l'atome de C en 6, comme le montre la diversité des pouvoirs rotatoires des préparations de néo- $\beta$ -irone obtenues par l'isomérisation de l'ensemble des irones.

L'isolement des irones à partir des essences, absolues ou résinoïdes d'iris, demeure une opération délicate et peu satisfaisante. La distillation fractionnée permet d'atteindre une concentration de 90 à 95%; l'emploi des réactifs de GIRARD et SANDULESCO altère les proportions d'isomères et n'élimine qu'imparfaitement d'autres constituants cétoniques; l'usage de la phénylsemicarbazide est dispendieux et long et il s'accompagne de la disparition d'une fraction des irones  $\gamma$  avec enrichissement, notamment, en néo- $\alpha$ -irone<sup>19</sup>.

#### Analyse technique des mélanges d'irones

La composition des mélanges d'irones peut être effectuée aujourd'hui ainsi:

- 1° La teneur en néo- $\beta$ -irone est déterminée soit par réfractométrie, soit par spectrométrie dans l'ultra-violet.
- 2° La teneur en irones  $\gamma$  est déduite de l'ozonolyse par la méthode de DŒUVRE.
- 3° Le rapport des teneurs en  $\alpha$ -irones et iso- $\alpha$ -irones est connu par la transformation de ces cétones en semicarbazones des dihydro-irones  $\alpha$ .

La technique d'ozonolyse utilisée par RUZICKA et ses collaborateurs conduit à des conclusions erronées et la technique spectrométrique infrarouge de ces mêmes auteurs repose sur des bases trop étroites pour qu'on puisse l'utiliser valablement.

#### 1. a) Détermination de la teneur en néo- $\beta$ -irone par réfractométrie

Tandis que les indices de réfraction  $n_D^{20}$  des irones  $\alpha$  et  $\gamma$  sont voisins de 1,5010 et la dispersion  $(n_F - n_C) \cdot 10^4$  de 132, la néo- $\beta$ -irone a  $n_D^{20} = 1,5194$  et  $(n_F - n_C) \cdot 10^4 = 185,3$ <sup>20, 21</sup>.

L'expérience montre que les variations de  $n_D$  et de la dispersion en fonction de la proportion de néo- $\beta$ -irone contenue dans les mélanges d'irones sont approximativement linéaires. Il s'ensuit que l'on peut aisément

estimer cette proportion lorsqu'on connaît les caractères du mélange des isomères accompagnant la néo- $\beta$ -irone et même dans le cas contraire, quoique avec une plus large approximation, en prenant pour valeurs moyennes de ces caractères 1,5010 et 132, à la condition dans ce cas d'avoir affaire à plus de quelques pour cent de néo- $\beta$ -irone. La précision moyenne est, en valeur absolue et dans le premier cas, si n est mesuré à  $\pm 0,0002$  près, de l'ordre de 2%.

#### 1. b) Détermination de la teneur en néo- $\beta$ -irone par spectrométrie dans l'ultra-violet

Les solutions de néo- $\beta$ -irone présentent une bande intense et caractéristique dont le maximum est à 294,5 m $\mu$  lorsque le solvant est l'alcool éthylique 95% et à 282 m $\mu$  lorsque le solvant est l'isooctane (triméthyl-2,2,4-pentane).

Les coefficients d'extinction  $\epsilon_{1\text{ cm}}^{\text{mol/litre}}$  des divers isomères à 294,5 m $\mu$  dans l'alcool sont les suivants<sup>22</sup>:

$\epsilon_{1\text{ cm}}^{\text{mol/litre}} = 148$  ( $\alpha$ -irone); 120 (néo- $\alpha$ -irone); 282 (iso- $\alpha$ -irone); 125 (néo- $\gamma$ -irone); 11.500 (néo- $\beta$ -irone).

Le pourcentage en néo- $\beta$ -irone se calcule ainsi:

$$x\% \text{ néo-}\beta\text{-irone} = \frac{\epsilon_{\text{mesurée}} - \epsilon_{\text{isomères}}}{11.500 - \epsilon_{\text{isomères}}} \cdot 100$$

$$\epsilon \text{ mél. isomères } m, n, p, \dots = \frac{\epsilon m\% + \epsilon n\% + \epsilon p\% \dots}{100}$$

La précision moyenne, si l'on utilise par exemple le spectrophotomètre de BECKMAN, modèle DU, est encore, en valeur absolue, de l'ordre de 2%.

#### 2. Détermination de la teneur en irones par l'ozonolyse par la méthode de DŒUVRE

On se souvient qu'en 1936, réformant ses techniques antérieures d'ozonolyse, DŒUVRE est parvenu à une analyse sensiblement correcte des substances à méthylène terminal, en réduisant leur ozonide en milieu fortement acide et en présence d'un grand excès de réactif de SCHIFF. Le rendement en aldéhyde formique, évalué colorimétriquement, est alors de l'ordre de 95 à 100%, sauf dans quelques cas de groupes terminaux vinyliques<sup>23</sup>. J'ai récemment perfectionné la technique. Appliquée à quelques milligrammes de substance, elle m'a donné des résultats voisins de 100%<sup>24</sup>; le procédé modifié a été éprouvé par KARRER et KEBBLE<sup>25</sup> et, compte tenu de l'expérience apportée par ces auteurs, voici comment il convient de l'appliquer:

On ozonise une prise d'essai pouvant renfermer environ 3 mg d'irone  $\gamma$  mise en solution dans 6 cm<sup>3</sup> environ de mélange de 40 parties en poids d'acide acétique et de 60 parties d'acétate d'éthyle convenablement purifiés. Un barboteur à la suite renferme 3 cm<sup>3</sup> du même mélange.

<sup>18</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 1058 (1949).

<sup>19</sup> NAVES et BACHMANN, Helv. Chim. Acta 32, 396 (1949).

<sup>20</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 972 (1949).

<sup>21</sup> NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) 18, 244 (1951).

<sup>22</sup> NAVES, Bull. Soc. Chim. France (5) 17, D 106, 107 (1950).

<sup>23</sup> DŒUVRE, Bull. Soc. Chim. France (5) 3, 613 (1936).

<sup>24</sup> NAVES, Helv. Chim. Acta 32, 1151 (1949).

<sup>25</sup> KARRER et KEBBLE, Helv. Chim. Acta 35, 862 (1952).

Dans ces solutions refroidies à  $-20^{\circ}$  environ on fait barboter 5 à 6 fois la quantité théorique d'ozone sous la forme d'oxygène ozoné à 3-6% en poids. Dès la fin du barbotage on coule le contenu du barboteur d'ozonisation dans le mélange refroidi à  $0^{\circ}$  environ de 30 cm<sup>3</sup> de réactif de SCHIFF, 15 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et 40 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, placé dans un ballon jaugé de 100 cm<sup>3</sup>. On rince le barboteur par le contenu du barboteur de sécurité, puis à l'eau, en portant chaque rinçage dans la fiole jaugée dont on ajuste le contenu à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau.

On effectue un essai à blanc avec des irones  $\alpha$  et on ajoute à cet essai, dans le ballon jaugé, 10 cm<sup>3</sup> de solution d'aldéhyde formique à 30 mgr/litre.

Après cinq heures de repos on effectue les mesures colorimétriques au spectrophotomètre de BECKMAN à 595 m $\mu$ .

La courbe d'étalonnage est établie avec des solutions préparées en additionnant le mélange de réactif de SCHIFF, d'acide chlorhydrique et d'eau de 10, 11, 12, ... 20 cm<sup>3</sup> de solution titrée d'aldéhyde formique et complétant à 100 cm<sup>3</sup>, 5 heures avant lecture.

Le réactif de SCHIFF a été préparé en vue de nos essais en dissolvant 0,5 gr de Fuchsine P pour réactif de SCHIFF (Ciba) dans 10 cm<sup>3</sup> de solution à 30% d'hydrogéné-sulfite de soude, 10 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et l'eau pour faire 500 cm<sup>3</sup>.

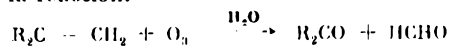
La quantité d'aldéhyde formique est corrigée de celle apportée par le solvant et par les irones  $\alpha$  dans l'essai à blanc, le résultat du traitement des irones  $\alpha$  étant tenu pour l'équivalent des réactions secondaires des irones de la prise d'essai et l'adjonction de 10 cm<sup>3</sup> de la solution d'aldéhyde formique ayant pour objet de rapprocher les conditions colorimétriques.

Par cette méthode d'ozonolyse, mes collaborateurs et moi avons décelé de 9,8 à 55% environ d'irones  $\gamma$  au cours de l'examen d'une quarantaine de lots différents de produits de l'iris, pourcentage rapporté à l'ensemble des irones. C'est sans fondement objectif que certains auteurs ont prétendu que les titres que nous avons mesurés se sont accrus avec notre expérience. Ce malentendu provient vraisemblablement du fait que nos premières études ont porté consciemment sur des essences pauvres en irones  $\gamma$  ayant été choisies parmi d'autres pour leur bon rendement en phénylsemicarbazone d' $\alpha$ -irone<sup>26</sup>.

Il est certainement indispensable que j'évoque ici une autre technique d'évaluation des irones  $\gamma$  par ozonolyse, que j'ai longuement éprouvée, alors que ses auteurs ne l'ont jamais mise en concurrence avec celle de DIEUVRE dont je recommande l'emploi. Les circonstances dans lesquelles cette technique a été d'abord utilisée sont quelque peu étonnantes et justifient des réserves. Tout nous conduit à en déconseiller l'emploi.

En la créant, RUZICKA eut cru se conformer à des conclusions de travaux dus à CLEMO et McDONALD. Ces

derniers ont été qu'en hydrolysant les produits de l'ozonation de substances à méthylène terminal, on peut obtenir jusqu'à un tiers de l'aldéhyde formique résultant de la réaction.



Se basant sur le fait qu'au cours de l'ozonation de préparations considérées quelque peu arbitrairement comme de la  $\gamma$ -irone il se dégage au plus 35% d'équivalent moléculaire d'aldéhyde formique et confondant entièrement cette technique avec celle des auteurs britanniques, RUZICKA admit que ses préparations étaient pures et il adopta, pour l'étude de mélanges, le coefficient d'évaluation 1/0,35<sup>27</sup>. Il crut devoir admettre de l'étude de quelques lots que les mélanges naturels d'irones renfermeraient 75% d'irones  $\gamma$ <sup>28</sup>, conclusion de toutes manières fort prématurée et bien propre à heurter les chimistes qu'une longue fréquentation des huiles essentielles a convaincu de la variabilité des rapports quantitatifs entre leurs constituants.

Après que j'eus montré la contradiction entre les conditions opératoires réalisées d'une part par CLEMO et McDONALD et d'autre part par RUZICKA et que la proportion d'aldéhyde obtenue par hydrolyse est, grossièrement, un complément de celle résultant de l'évolution des ozonides durant l'ozonation<sup>29</sup>, RUZICKA compléta sa technique par l'évaluation de l'aldéhyde résultant d'hydrolyse, qu'il trouva représenter jusqu'à la moitié du total, mais sans modifier pour cela le coefficient 1/0,35 qu'il avait adopté<sup>30</sup>. Ainsi donc, avant ma remarque, au cours de toutes ses analyses, cet auteur aurait observé l'évolution intégrale de tous les ozonides susceptibles de donner, par hydrolyse, de l'aldéhyde formique.

Je n'ai jamais, dans les conditions opératoires imitées des siennes, observé un tel fait. La proportion d'aldéhyde formique obtenue par l'hydrolyse, et qui atteint parfois les valeurs notées par CLEMO et McDONALD, est toujours une fraction importante du rendement total. Celui-ci dépasse toujours 35% et il peut monter à 60-62% environ<sup>31</sup>. On voit donc que les teneurs en irones  $\gamma$  que RUZICKA a déduites de l'usage du coefficient 1/0,35 sont au dessus de la réalité et si l'on considère que les rendements observés par l'analyse répétée d'un même échantillon peuvent être fort différents, que la technique est longue et qu'elle se prête mal aux analyses en série, on ne saurait qu'en repousser l'usage, dans le cas qui nous occupe.

RUZICKA et ses collaborateurs<sup>32</sup> ont voulu justifier cette technique en l'associant à une technique par spec-

<sup>27</sup> RUZICKA, SEIDEL, SCHINZ et TAVEL, *Helv. Chim. Acta*, 31, 257 (1948).

<sup>28</sup> *ibid.*<sup>31</sup>, 272 (1948) 272; BÄCHLI, SEIDEL, SCHINZ et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 32, 1747 (1949).

<sup>29</sup> NAVES, *Helv. Chim. Acta* 31, 899 (1948).

<sup>30</sup> SEIDEL, SCHINZ et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 32, 1739 (1948).

<sup>31</sup> NAVES, *Helv. Chem. Acta* 32, 2186 (1949); OROSHNIK, KARMAJ et MEBANE, *J. Amer. Chem. Soc.* 74, 297 (1952); NAVES et ARDIZIO, mémoires à l'impression.

<sup>32</sup> GÜNTHER, RUZICKA, SCHINZ et SEIDEL, *Helv. Chim. Acta* 32, 2198 (1949).

<sup>26</sup> NAVES, *Helv. Chim. Acta* 32, 2191 (1949).

tronomie dans l'infra-rouge. Une telle justification est illusoire, mais je ne ferai pas ce procès ici, car il est l'un des objets d'un mémoire en cours d'impression pour le Bulletin de la Société Chimique de France.

### 3. Détermination des $\alpha$ -irones et des iso- $\alpha$ -irones dans leurs mélanges

Cette détermination repose sur l'hydrogénation sélective des irones  $\alpha$  en dihydro-irones  $\alpha$ . On sépare et évalue la dihydro- $\alpha$ -irone et la dihydro-iso- $\alpha$ -irone par leurs semicarbazones, lesquelles fondent, respectivement, à 172° 172,5° et à 144°-144,5°<sup>33</sup>. On efface ainsi la distinction entre irones et néo-irones et, contrairement à ce qu'on aurait pu redouter<sup>34</sup>, l'hydrogénation ne s'accompagne pas d'une stéréomutation en 2,6<sup>35</sup>.

On peut ainsi examiner les mélanges d'irones- $\alpha$  synthétiques et l'intérêt de cet examen ressort du fait que tandis que les odeurs de l' $\alpha$ -irone et de la néo- $\alpha$ -irone sont voisines, celles de l'iso- $\alpha$ -irone s'en écarte fortement et peut être tenue pour moins intéressante pour le parfumeur<sup>36</sup>. Si ces différences ont été mises en doute, il convient de souligner que ce doute a été élevé par des auteurs qui déclaraient à la même époque et dans d'autres publications ne pas connaître l'iso- $\alpha$ -irone<sup>37</sup>.

<sup>33</sup> NAVES, *Helv. Chim. Acta* 31, 304, 1106, 1281, 1871 (1948).

<sup>34</sup> SEIDEL, SCHINZ et RUZICKA, *Helv. Chim. Acta* 32, 2111 (1949).

<sup>35</sup> NAVES et ARDIZIO, *Bull. Soc. Chim. France* (5) 17, 794 (1950).

<sup>36</sup> NAVES, *Helv. Chim. Acta* 31, 1104 (1948).

<sup>37</sup> L'odeur des mélanges d'irones  $\alpha$  serait identique à celle de l'irone naturelle: SCHINZ, RUZICKA, SEIDEL et TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 30, 1811 (1947). SCHINZ, *Ind. Parfum.* 1948, 40; ignorance de l'iso- $\alpha$ -irone: ROUVÉ et STOLA, *Helv. Chim. Acta* 30, 2218 (1947); RUZICKA, SEIDEL, SCHINZ et TAVEL, *Helv. Chim. Acta* 31, 268 (1948).

### Conclusions

Les mélanges d'irones présents dans les essences absolues d'iris, de même que les préparations d'irones obtenues par la cyclisation des pseudoirones ont une composition complexe. On doit attribuer à la méconnaissance de cette complexité plusieurs des contradictions que présente la littérature relative à ces produits et cette méconnaissance a bien souvent son origine dans l'emploi de techniques analytiques mal fondées.

On peut aujourd'hui déterminer aisément la proportion approximative de néo- $\beta$ -irone présente par des mesures de réfractivité ou de l'absorption dans l'ultraviolet. La proportion d'irones  $\gamma$  peut être déterminée en faisant usage de la technique d'ozonisation de DŒUVRE telle que je l'ai adaptée. Celle-ci se prête à la mesure directe, sans emploi d'un coefficient de correction arbitraire, elle peut être appliquée à une série d'échantillons de manière très économique. Quant aux mélanges d'irones  $\alpha$ , on peut, par hydrogénation en dihydroirones, connaître leur teneur en iso- $\alpha$ -irone, le moins intéressant des isomères pour le parfumeur.

Il n'est pas possible de caractériser les irones présentes dans les essences absolues par leur pouvoir rotatoire, car elles sont partiellement et irrégulièrement racémisées. Il en résulte que les mêmes isomères  $\alpha$  étant présents dans les essences absolues et dans les préparations synthétiques d'irones  $\alpha$ , aucun expert n'est aujourd'hui en mesure de démontrer ni même de plaider l'adjonction de préparations d'irones synthétiques aux essences absolues d'iris, lorsque cette adjonction n'apporte point trop d'iso- $\alpha$ -irone.