

Durch Acetylierung werden Base A und B in C übergeführt. Dasselbe Acetat wurde auch in guter Ausbeute aus den amorphen Anteilen des Alkaloidgemisches erhalten. Die 3 Stoffe reduzieren alkalische Silberdiamminlösung bei 20° und werden durch Alkali weitgehend verändert.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

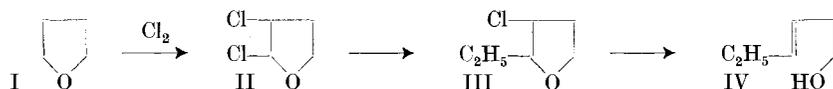
75. Au sujet de l'hexène-3-ol-1 de *H. Normant*

par *M. Stoll* et *A. Commarmont*.

(2 II 49)

*H. Normant*¹⁾ a publié dernièrement une méthode élégante pour préparer l'hexène-3-ol-1. Malheureusement, nous n'avons pu trouver dans aucune de ses publications des indications précises au sujet de l'identité stéréochimique de ce produit. Par contre, *H. Normant* annonçait²⁾ son intention de préparer le nonadiénol et le nonadiénal en partant de son hexénol. Il ne semblait donc pas vouloir s'arrêter au problème stéréochimique. C'est ce qui nous a conduit à nous en occuper.

La synthèse de *H. Normant* part du tétrahydrofuran (I)³⁾ que l'on transforme en dichloro-1,2-furan (II). Ce dernier est condensé avec le magnésien



du bromure d'éthyle pour donner l'éthyl-chloro-furan III. Celui-ci se transforme par l'action du sodium en hexénolate de sodium dont l'on tire l'hexénol IV.

Nous pouvons confirmer les rendements excellents de *H. Normant*, exception faite de la première étape. Mais ici, le facteur lumière a peut-être joué un rôle défavorable. Les rendements ont été de 34% pour le produit II, de 72% pour le produit III et de 90% pour le produit IV. Notre hexénol avait les constantes indiquées par *Normant*.

	<i>Normant</i>	<i>Stoll</i>
Eb. _{12 mm}	60°	(56°) 58—60°
d ₄ ²⁰	0,8454	0,8452
n _D ¹⁷	—	1,4410

¹⁾ C. r. **226**, 733 (1948).

²⁾ Industrie de la Parfumerie **3**, 138 (1948).

³⁾ Notre produit était un produit industriel de *Du Pont de Nemours & Co.*; il fut purifié comme l'indique *H. Normant*.

Nous avons essayé d'étudier le produit difficilement débromable VII. L'ozonolyse nous a montré l'absence totale du groupe méthylène. Des produits de scission VIII et IX, en partie résinifiés, nous n'avons pas réussi à isoler une p-nitro-phénylhydrazone définie.

Une partie des nitrophénylhydrazones fondait autour de 120° et une autre n'était pas clairement fondue à 200°. L'analyse montre qu'il pourrait s'agir d'un mélange des dérivés du glyoxal (VIII) et du butanal (IX).

F. 98—202°	$C_{14}H_{12}O_4N_6$ (VIII)	Calculé C 51,22	H 3,68	N 25,6%
(pas clair)	$C_{10}H_{13}O_2N_3$ (IX)	Calculé „ 58,0	„ 6,3	„ 20,3%
		Trouvé „ 52,68	„ 4,05	„ 19,9%

Nous supposons que le produit non débromé était un bromo-2-hexène-2-ol correspondant à un hexène-2-ol (V) non identique au cis- et au trans-hexène-3-ol et à l'hexénol obtenu par réduction catalytique de l'hexadiénal¹⁾. Comme ce dernier produit est probablement un hexène-4-ol²⁾, il se pourrait que le produit livré par la synthèse de *Normant* en petite quantité soit de l'hexène-2-ol (V) formé par transposition au moment de l'ouverture du cycle furanique.

RÉSUMÉ.

L'hexénol préparé selon la méthode de *Normant* est un mélange de beaucoup de trans-hexène-3-ol-1 et d'un peu d'un autre hexénol qui est probablement l'hexène-2-ol-1.

Genève, Laboratoires de la Maison
Firmenich & Cie (Sucers de Chuit, Naef & Cie).

76. Etudes sur les matières végétales volatiles LXXX³⁾.

Sur les thiosemicarbazones des irones

par Yves-René Naves.

(4 II 49)

J'ai préparé plusieurs thiosemicarbazones à partir d'irones provenant de l'hydrolyse de leurs phényl-4-semicarbazones (exceptionnellement dans le cas de la β -irone, de sa semicarbazone) et redonnant quantitativement le dérivé originel. Voici les points de fusion des dérivés considérés:

¹⁾ *H. Hunsdiecker*, B **80**, 142 (1947).

²⁾ Ce serait l'isomère stérique du produit de *Riobé*, C. r. **225**, 334 (1947). Il existe donc 3 hexénols dont les dinitrobenzoates fondent autour de 50°.

³⁾ LXXXIX^e communication: *Helv.* **32**, 394 (1949).