

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.

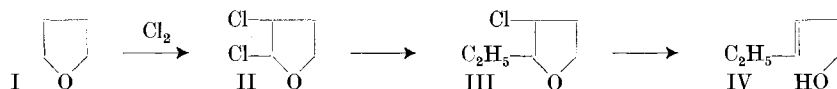
75. Au sujet de l'hexène-3-ol-1 de *H. Normant*

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*.

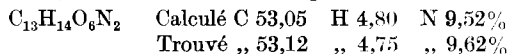
	<i>Normant</i>	<i>Stoll</i>
Eb. _{12 mm}	60°	(56°) 58—60°
d ₄ ²⁰	0,8454	0,8452
n _D ¹⁷	—	1,4410

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*.

L'hexénol a été transformé en dinitro-3,5-benzoate selon la technique habituelle, avec un rendement de 97% de la théorie. Le produit brut fondait, pas très nettement, à 20—22°. Après de multiples cristallisations dans de l'éther, de l'éthanol ou du méthanol, on est arrivé à isoler 1,5% d'un dinitro-benzoate qui fondait entre 46,5 et 48°.

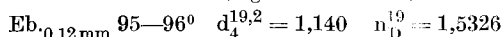


Mélangé avec le dinitro-3,5-benzoate du cis-hexénol naturel fondant à 49—50°, le produit fondait mal et 10° plus bas. En mélange avec un dinitrobenzoate d'un hexénol obtenu par réduction de l'hexadiénal fondant à 47—48°, le F. était également abaissé de 10° environ.

Environ 30% du dinitro-benzoate fondaient entre 32 et 38°, le reste en-dessous de 32°.

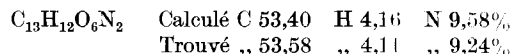
On peut donc affirmer que le procédé *Normant* ne livre pas des quantités appréciables de cis-hexénols¹⁾. La présence d'un dinitrobenzoate fondant comme celui du cis-hexénol, sans lui être identique, montre en outre que la double liaison ne se trouve en tous cas pas entièrement en position 3,4. N'ayant pas réussi à isoler le dérivé du trans-hexénol, nous avons transformé l'hexénol en dibromohexanol et hexynol selon la méthode de *Takei*²⁾.

10 g d'hexénol ont ainsi donné 14,2 g de dibromo-3,4-hexanol distillé deux fois.

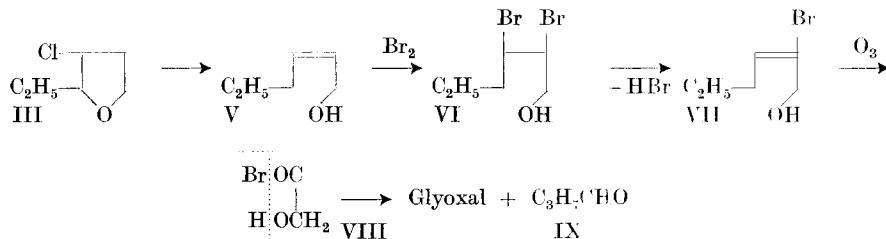


13,8 g de dibromohexanol ont été chauffés à reflux pendant 6 heures avec 23 g de potasse caustique en pastilles dans 19 cm³ d'eau et 78 cm³ d'éthanol. Après le traitement habituel, on obtint 5,4 g d'un produit qui contenait encore beaucoup de brome. Un second traitement bien plus rigoureux à la potasse ne parvint pas à débromer le produit beaucoup plus. On obtint finalement 1,47 g (30%) d'hexynol, Eb._{12 mm} 65—66°, et 2,9 g d'un monobromure Eb.₁₂ 100—103° (VII).

L'hexyne-3-ol-1 a été caractérisé par son dinitro-3,5-benzoate qui fond à 75—76° et à 76—78° si on le mélange avec le même produit préparé en partant de la butyne³⁾ (F. 80—81°).



La plus grande partie du produit de synthèse de *Normant* devait donc être composée du trans-hexène-3-ol-1 (IV). Mais l'absence totale de la forme cis, bien qu'on puisse la tenir pour probable, n'est cependant pas encore prouvée.



¹⁾ Nous sommes informés par le Dr *S. H. Harper* et *M. L. Crombie* du King's College, London W.C. 2, qu'ils ont aussi découvert l'hétérogénéité de l'hexène-3-ol de *Normant*, qu'ils ont identifié le trans-hexène-3-ol comme étant son composant principal et que le cis-hexène-3-ol en est absent.

²⁾ B. 73, 950 (1940).

³⁾ *M. Stoll* et *A. Rouvé*, Helv. 21, 1542 (1938).

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).