

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 ₄ N ₆ (VIII)	Calculé C 51,22	H 3,68	N 25,6%
(pas clair)	C ₁₀ H ₁₃ O ₂ N 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 (Succrs 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⁾ LXXIX^e communication: *Helv.* **32**, 394 (1949).

Points de fusion	Phényl-4-semi-carbazones	Semi-carbazone	Thiosemi-carbazones
<i>d</i> -cis(2,6), α -irone . . .	157,5—158 ⁰	—	182,5—183 ⁰
<i>dl</i> -néo- α -irone	181,5—182 ⁰	—	188,5—189 ⁰
cis(2,6), γ -irone	178 —179 ⁰	—	169,5—170 ⁰
<i>d</i> - et <i>dl</i> - β -irone	167 —168 ⁰	169 —169,5 ⁰	167,5—168 ⁰

Le mélange à parties égales des thiosemicarbazones de la *d*-cis-(2,6), α -irone et de la néo- α -irone F. 183—185⁰ tandis que les mélanges de toutes les autres paires de thiosemicarbazones présentent des dépressions plus ou moins fortes du point de fusion, par rapport aux deux constituants.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen des solutions alcooliques des quatre thiosemicarbazones mentionnées ci-dessus ont été étudiés. Ils montrent deux accidents caractéristiques:

une bande du radical thiosemicarbazido-, vers 243 m μ ;

la bande caractéristique (absorption K) de $>C=C-C=N-$ ou de $>C=C-C=C-C=N-$, vers 300 m μ .

Les repères caractéristiques sont les suivants:

Thiosemicarbazones	max. (ϵ)	min. (ϵ)	max. (ϵ)
<i>d</i> -cis(2,6), α -irone	243,0 m μ (11600)	262,5 m μ (8000)	298 m μ (35300)
<i>dl</i> -néo- α -irone . .	243,0 m μ (11800)	262,5 m μ (8650)	298 m μ (36300)
cis(2,6), γ -irone .	244,0 m μ (11500)	262,0 m μ (7720)	296 m μ (34600)
<i>dl</i> - β -irone	243,0 m μ (8400)	262,5 m μ (6040)	309,5 m μ (32700)

Ainsi l'absorption de la thiosemicarbazone de la néo- α -irone est plus intense que celle de la thiosemicarbazone de la *d*-cis(2,6), α -irone, notamment entre 250 et 370 m μ , et ce fait sera interprété dans une prochaine communication¹⁾. Celle de la thiosemicarbazone de la γ -irone est du même ordre que l'absorption de la thiosemicarbazone de la *d*-cis(2,6), α -irone entre 250 et 370 m μ . Elle est légèrement plus faible au maximum (bande K); les absorptions des cétones et des phényl-4-semicarbazones correspondantes présentent des traits analogues²⁾.

L'absorption de la thiosemicarbazone de la β -irone est ramenée vers les courtes longueurs d'onde de 15 à 20 m μ par rapport à celle des thiosemicarbazones d'autres diénones. On retrouve en ceci une anomalie déjà soulignée chez les semicarbazones de β -ionone³⁾ et de

¹⁾ Cas des phényl-4-semicarbazones: Helv. **31**, 1383 (1948).

²⁾ Helv. **31**, 906, 2058 (1948).

³⁾ Evans et Gillam, Soc. **1945**, 435.

β -irone¹⁾ et que l'on pourrait envisager d'interpréter par la formation de dérivés de la pyrazoline²⁾; mais l'intensité de l'absorption au maximum est beaucoup plus forte que chez la cétone, ce qui serait exceptionnel (ϵ max. = 32 700 contre 11 500).

Diverses préparations de thiosemicarbazones d'irones ont précédemment été examinées dans l'ultra-violet³⁾.

Ruzicka, Seidel et Firmenich ont étudié la thiosemicarbazide, une préparation de thiosemicarbazone F. 179—180° et un mélange de thiosemicarbazones fondant principalement entre 120 et 122°. Leur préparation F. 180° devait être composée en majorité de thiosemicarbazone de cis(2,6), α -irone, car j'ai trouvé F. 182,5—183° pour ce produit; elle était mélangée vraisemblablement du dérivé de la β -irone, ce que montre l'affaïssissement de l'absorption au maximum ($\log \epsilon = 4,4$ contre 4,56) et l'élévation de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde (à 360 $m\mu$, $\log \epsilon =$ environ 2,5 contre 1,46 pour la thiosemicarbazone d' α -irone et 2,7 pour celle de β -irone). Le mélange fondant à 120—122° semble avoir contenu de la thiosemicarbazide.

Gillam et West ont étudié des préparations de thiosemicarbazones obtenues à partir de deux essences d'iris d'origines différentes. Elles ont livré toutes deux une thiosemicarbazone F. 184—185° et, en moindres proportions, des préparations F. entre 110 et 131°. Les absorptions des préparations F. 184—185°, comparées à celles de la cis(2,6), α -irone et de la néo- α -irone montrent qu'il ne s'agissait pas de produits purs:

de l'essence I . . .	max. 248,0 $m\mu$ ($\epsilon = 9370$)	max. 302,0 $m\mu$ ($\epsilon = 32170$)
de l'essence II . . .	max. 247,0 $m\mu$ ($\epsilon = 10460$)	max. 301,0 $m\mu$ ($\epsilon = 32860$)
de cis(2,6), α -irone . .	max. 243,0 $m\mu$ ($\epsilon = 11600$)	max. 298,0 $m\mu$ ($\epsilon = 35300$)
de néo- α -irone . . .	max. 243,0 $m\mu$ ($\epsilon = 11800$)	max. 298,0 $m\mu$ ($\epsilon = 36300$)

L'absorption des thiosemicarbazones des α - et β -ionones a été reportée par *Gillam et West*⁴⁾:

de l' α -ionone	max. 248,5 $m\mu$ ($\epsilon = 9860$)	max. 302,5 $m\mu$ ($\epsilon = 36500$)
de la β -ionone . . .	max. 243,0 $m\mu$ ($\epsilon = 7300$)	max. 315,0 $m\mu$ ($\epsilon = 31540$)

Le maximum (bande K) relatif à la thiosemicarbazone de la β -ionone est à 315 $m\mu$ contre 309,5 $m\mu$ pour celui du dérivé de la β -irone. Or, les valeurs correspondantes sont de 283,0 $m\mu$ et 278,0 $m\mu$ pour les semicarbazones correspondantes⁵⁾. Le parallélisme est évident et il est d'autant plus remarquable que l'absorption des deux cétones présente un maximum à la même longueur d'onde: 294,5 $m\mu$ ⁶⁾.

Il est possible, sur la base des données recueillies au cours du présent travail, d'apporter des clartés nouvelles sur des travaux de *Chuit* et de *Ruzicka* et collaborateurs.

¹⁾ Helv. **31**, 1428 (1948).

²⁾ Voyez: *Dimroth et Lüderitz*, B. **81**, 246 (1948). Ces auteurs ont posé le problème de l'absorption anormale de la semicarbazone de β -ionone sur des bases erronées: l'absorption de la β -ionone serait, selon eux, $\epsilon = 28700$ pour λ max. 293 $m\mu$, et celle de la semicarbazone $\epsilon = 23000$ pour λ max. 276 $m\mu$. Or, nous avons relevé les valeurs suivantes au cours de nos mesures (Helv. **31**, 1427, 2058 (1948)): cétone; $\epsilon = 10750$ pour λ max. 294,5 $m\mu$; semicarbazone, $\epsilon = 21700$ pour λ max. 283 $m\mu$. Le déplacement vers le rouge du maximum d'absorption entre une cétone et sa thiosemicarbazone serait normalement de 30 $m\mu$ environ et non de 300 $m\mu$ comme indiqué dans le mémoire des auteurs allemands.

³⁾ *Ruzicka, Seidel et Firmenich*, Helv. **24**, 1445 (1941); *Gillam et West*, Nature, **148**, 114 (1941); Soc. **1942**, 97; 485; voyez égal. *Evans et Gillam*, Soc. **1943**, 569.

⁴⁾ Soc. **1942**, 485.

⁵⁾ Helv. **31**, 1427, 1428 (1948).

⁶⁾ Helv. **31**, 2058 (1948).

En 1903, *Chuit*¹⁾, étudiant une «essence absolue» d'iris²⁾, obtint à partir de 1,2 g de l'essence, 0,9 g d'une thiosemicarbazone F. 181°³⁾. Du produit d'hydrolyse de ce dérivé, *Ruzicka* prépara une phényl-4-semicarbazone F. 175—177° qu'accompagnait un mélange à point de fusion plus bas⁴⁾. La thiosemicarbazone obtenue par *Chuit* se révéla identique à une préparation F. 180° obtenue à partir d'irone régénérée d'une phényl-semicarbazone F. 158—165°⁵⁾.

On peut admettre que la préparation F. 181° de *Chuit* était un mélange des thiosemicarbazones de cis(2,6), α -irone et de néo- α -irone, tandis que la préparation F. 180° de *Ruzicka* aurait été particulièrement riche en thiosemicarbazone de la première. Je viens de montrer que le mélange des deux thiosemicarbazones F. 183—185°. La phényl-semicarbazone F. 175—177° aurait été de la phényl-semicarbazone de néo- α -irone impure. Si l'on admet qu'une bonne essence absolue d'iris renferme environ 70% d'irone, la fraction cétonique de l'essence étudiée par *Chuit* aurait contenu 80% environ d'un mélange d' α -irones.

En 1933, *Ruzicka*, *Seidel* et *Schinz*⁴⁾ ont obtenu d'essence d'iris des préparations de thiosemicarbazones F. 110—112° (claire à 130°) et F. 120—122° (claire à 127°). L'hydrolyse au contact de l'acide oxalique leur a livré une préparation d'irones donnant une phényl-4-semicarbazone F. 153—155° et une thiosemicarbazone F. en majeure partie à 165—170° tandis que l'hydrolyse du produit F. 120—122 (127°) au contact de l'acide phtalique a libéré une préparation d'irone donnant une phényl-4-semicarbazone F. 178°⁶⁾.

Nous pouvons interpréter ces faits ainsi: les préparations de thiosemicarbazones F. 110—120—122° renfermaient notamment les dérivés des α - et γ -irones. L'hydrolyse «oxalique» a enrichi le mélange en α -irone, tandis que l'hydrolyse «phtalique» a laissé assez de γ -irone pour que la phényl-semicarbazone de celle-ci, la moins soluble dans l'alcool, pût être aisément isolée.

En 1941, *Ruzicka*, *Seidel* et *Firmenich*⁷⁾ ont décomposé par hydrolyse «oxalique» des mélanges de phényl-semicarbazones obtenues à partir d'irone préalablement traitée par une solution aqueuse bouillante renfermant 20% d'acide sulfurique. Les produits de l'hydrolyse renfermaient notablement de β -irone, d'après leurs courbes d'absorption dans l'ultra-violet. Les auteurs ont préparé les thiosemicarbazones correspondant aux mélanges mis en œuvre:

F. des phényl-semicarbazones (mélanges soumis à l'hydrolyse)	F. des thiosemicarbazones recristallisées
158—165°	180° (brute F. 170—171°)
152—157°	173—174°
152—154°	176—177°

Les mélanges de la préparation *Chuit* F. 180° avec les préparations F. 180° et 176—177°, F. respectivement à 179° et à 178—179°.

¹⁾ Rev. gén. Chim. **6**, 433 (1903).

²⁾ Voyez au sujet de cette dénomination: Parfums de France **9**, 371 (1931) et Helv. **31**, 907 (1948).

³⁾ Valeur vérifiée sur le même produit en 1930, par *Ruzicka*.

⁴⁾ Helv. **16**, 1151 (1933).

⁵⁾ Helv. **24**, 1445 (1941).

⁶⁾ Il existe quelques désaccords entre les données de la partie théorique du mémoire de *Ruzicka* et coll. et la partie expérimentale. P. 1146, du produit de l'hydrolyse de la semicarbazone d'irone F. 190° on obtiendrait une phényl-semicarbazone F. 178° tandis que P. 1152, cette phényl-semicarbazone F. 167—171°. L'hydrolyse de la thiosemicarbazone F. 120—122 (127°) au contact de l'acide phtalique n'est pas reportée dans la partie expérimentale.

⁷⁾ Helv. **24**, 1445, 1446 (1941).

Nous pouvons interpréter ces faits ainsi: les trois préparations de semicarbazones étaient riches en thiosemicarbazone d' α -irone.

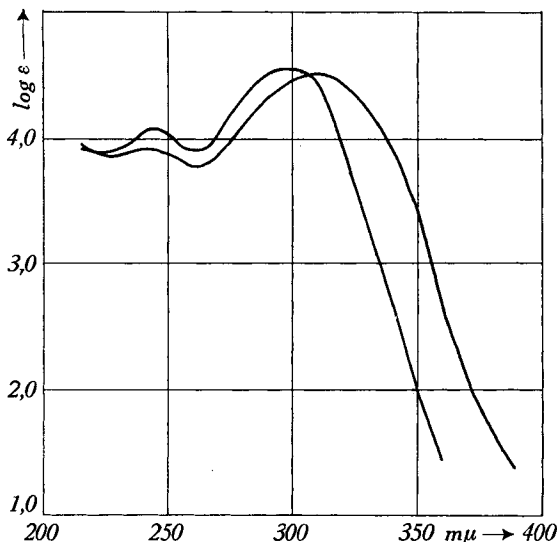


Fig. 1.

Courbes d'absorption des thiosemicarbazones de la néo- α -irone et de la β -irone (la plus absorbante à 350 mμ).

En 1948, *Ruzicka, Seidel, Schinz et Tavel*¹⁾ ont obtenu à partir d'irone libérée d'une préparation de phényl-4-semicarbazone F. 178—179° et considérée comme la γ -irone pure, une préparation de thiosemicarbazone F. 125—127°. Or, je viens de constater que la thiosemicarbazone de la γ -irone dont la phényl-4-semicarbazone F. 178—179° fond à 169,5—170° (voyez ci-dessus).

Les mêmes auteurs ont soumis à l'hydrolyse «phtalique» une préparation de phényl-semicarbazones F. 149—150°. Le produit cétonique, renfermant de la β -irone (absorption à 295 mμ: $\log \epsilon = 3,25$), a livré une préparation de thiosemicarbazones F. 166—167°, dont le mélange avec la thiosemicarbazone de la β -irone F. 155—157°. Or, la thiosemicarbazone de la cis(2,6), α -irone F. 182,5—183°. En utilisant au lieu d'acide phtalique de l'acide oxalique, *Ruzicka* et ses collaborateurs ont obtenu une préparation cétonique encore plus riche en β -irone ($\log \epsilon = 3,52$ à 295 mμ). Cette préparation les a conduits à une phényl-semicarbazone F. 160—161—162° et à une thiosemicarbazone F. 162—163°; cette dernière mélangée à la préparation ci-dessus, fondant à 166—167°, n'a pas montré de dépression sensible de ce F. et son mélange avec des queues de cristallisation de thiosemicarbazone de β -irone, F. 1° au-dessous seulement. Nous pouvons admettre que ces préparations de thiosemicarbazones étaient des mélanges des thiosemicarbazones de la cis(2,6), α -irone et de la β -irone.

Partie expérimentale.

Les micro-analyses ont été effectuées par Mlle *D. Hohl*. Les points de fusion sont corrigés.

Préparation des thiosemicarbazones. La thiosemicarbazone de la β -irone se forme très aisément lorsqu'on chauffe ensemble à reflux les proportions théoriques de la cétone et de la thiosemicarbazide dans 10 fois leur poids d'alcool éthylique dilué de 30% d'eau,

¹⁾ Helv. 31, 257, 260 et 271, 275 (1948).

durant 15 minutes. Le produit, recristallisé dans l'alcool à 70%, se présente sous la forme de feuillets brillants, nacrés, jaunissant à la lumière.

La formation de la thiosemicarbazone de néo- α -irone requiert une heure de chauffage à reflux et celle des cis(2,6), α - et γ -irones trois heures. Le dérivé de la néo- α -irone se présente sous la forme de cristaux ternes, jaunissant lentement à la lumière, tandis que ses deux isomères sont des feuillets brillants, nacrés, après recristallisations dans l'alcool à 70%.

La thiosemicarbazone de la trans(2,6), α -irone n'a été obtenue que sous la forme d'une huile épaisse, après six heures de reflux, temps nécessaire à la disparition de la thiosemicarbazide. Le produit a été purifié par traitement par le nitrate d'argent, et le complexe argentique a été décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le produit ainsi purifié, très soluble dans l'alcool, moins dans la ligroïne, n'a pu être amené à un point de fusion défini et n'a pas donné d'analyse élémentaire satisfaisante.

<i>Micro-analyses</i>	C %	H %	N %	S %
Théorie $C_{15}H_{25}N_3S$ (279,434)	64,47	9,02	15,04	11,48
Trouvé pour thiosemicarbazone cis(2,6), α -irone . . .	64,50	9,09	15,09	11,28
Trouvé pour thiosemicarbazone néo- α -irone	64,31	9,04	15,19	11,33
Trouvé pour thiosemicarbazone cis(2,6), γ -irone . . .	64,53	8,84	14,98	11,55
Trouvé pour thiosemicarbazone β -irone	64,35	8,97	14,97	11,39

Absorptions dans l'ultra-violet. Elles ont été déterminées au spectrophotomètre Beckman, avec la collaboration technique de *Pierre Ardizio*.

Voici les points de fusion des mélanges à parties égales des thiosemicarbazones:

d-cis(2,6), α -irone F. 182,5—183° et néo- α -irone F. 188,5—189°: à 183—185°;
d-cis(2,6), α -irone F. 182,5—183° et β -irone F. 167,5—168°: à 163—164°;
d-cis(2,6), α -irone F. 182,5—183° et cis(2,6), γ -irone F. 169,5—170°: à 151—153°;
 cis(2,6), γ -irone F. 169,5—170° et β -irone F. 167,5—168°: à 152—153°;
 cis(2,6), γ -irone F. 169,5—170° et néo- α -irone F. 188,5—189°: à 162—163°;
 néo- α -irone F. 188,5—189° et β -irone F. 167,5—168°: à 164—166°.

L'ozonolyse par la technique de *Doeuvre* de la thiosemicarbazone de γ -irone a donné 83,5% de l'aldéhyde formique théorique; celle de la γ -irone faite parallèlement, à titre de comparaison, a donné 87,5% de cet aldéhyde¹⁾.

RÉSUMÉ.

Les thiosemicarbazones des cis(2,6), α -irone (phényl-semicarbazone F. 157,5—158°); néo- α -irone (phényl-semicarbazone F. 181,5—182°); cis(2,6), γ -irone (phényl-semicarbazone F. 178—179°); β -irone (semicarbazone F. 169—169,5°) ont été préparées.

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet moyen des trois premiers isomères sont presque identiques. Par contre, celui de la thiosemicarbazone de β -irone est différent; il présente par rapport aux spectres des thiosemicarbazones d'autres dicétones une anomalie du même ordre que celle existant entre les semicarbazones correspondantes.

¹⁾ Voyez *Helv.* **31**, 908 (1948).

Une révision des données enregistrées dans la littérature, concernant des thiosemicarbazones ou des mélanges de thiosemicarbazones des irones, a été effectuée. Cette révision éclaire la composition souvent complexe et dans plusieurs cas inattendue des matières premières utilisées pour la préparation de ces dérivés.

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

77. Sur la phényl-4-semicarbazone d' α -ionone

par Yves-René Naves et Pierre Bachmann.

(7 II 49)

G. Büchi, K. Seitz et O. Jeger viennent de mentionner la phényl-4-semicarbazone d' α -ionone comme fondant à 175° (corr.)¹⁾. Nous avons précédemment indiqué que ce produit F. 186,5—187°²⁾ et l'absorption de ses solutions alcooliques dans l'U.-V. moyen a été récemment décrite par l'un de nous et *P. Ardizio*³⁾. Le contrôle du point de fusion de notre préparation de 1943 ainsi que des préparations réalisées depuis lors nous autorise à confirmer notre constatation antérieure: la *phényl-4-semicarbazone de l' α -ionone* F. 186,5—187°.

Des valeurs plus basses peuvent avoir trait à des mélanges avec la phényl-4-semicarbazone de la β -ionone.

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

78. Zur Charakterisierung der tuberkulostatisch wirksamen Amine

von H. Erlenmeyer, H. Noll und E. Sorkin.

(8. II. 49.)

Unter den vielen Verbindungen, für die in in-vitro-Versuchen eine strukturspezifische tuberkulostatische Wirkung ermittelt wurde, befinden sich zahlreiche primäre aromatische Amine. Aus der grossen Zahl von Derivaten sind hier nur einige typische Vertreter in Tabelle 1 aufgeführt.

¹⁾ Helv. **32**, 42 (1949).

²⁾ Helv. **26**, 2159 (1943); *P. Bachmann*, Thèse doct. sc., Genève, 1943, p. 12.

³⁾ Helv. **31**, 1429 (1948).