

75. Études sur les matières végétales volatiles CLXVII¹⁾ Sur la β -déhydro-elsholtziane et sur quelques dérivés de l'elsholtziane

par Yves-René Naves et Paul Ochsner

(16 I 60)

Nous avons annoncé¹⁾ la présence dans l'huile essentielle d'*Elsholtzia oldhami* HEMSL. (= *E. formosana* HAY.), à côté de l'elsholtziane [méthyl-3-(méthyl-3-butylone-1)-2-furanne] (I), de la β -déhydro-elsholtziane $C_{10}H_{12}O_2$ [méthyl-3-(méthyl-3-butène-2-ylone-1)-2-furanne] (II) qui est identique à la «naginata-cétone», à laquelle FUJITA a tout d'abord attribué la composition $C_{11}H_{14}O_2$.

L' α -déhydro-elsholtziane (III), dont la détection par spectrométrie infrarouge est rendue difficile en raison de l'absorption intense voisine de 890 cm^{-1} liée à la structure oxydique, a été recherchée dans les fractions renfermant la β -déhydro-elsholtziane par micro-ozonolyse selon DŒUVRE-NAVES²⁾. D'après le rendement en aldéhyde formique – qui peut avoir en tout ou partie une origine autre que la dégradation de l' α -déhydro-elsholtziane – la teneur en cette cétone ne dépasserait pas 0,5%.

Alors que dans notre précédente communication nous avons mentionné une préparation (A) de β -déhydro-elsholtziane issue de distillations, nous sommes maintenant en mesure de décrire une autre préparation (B), purifiée par l'intermédiaire du sel de sodium de la combinaison hydrogénosulfitique. Si les spectres infrarouges des deux préparations sont voisins, il en est tout autrement des caractères réfractométriques et de l'absorption ultraviolette.

	A	B
d_4^{20}	1,0160	1,0346
n_D^{20}	1,53505	1,54290
$(n_F - n_C) \cdot 10^4$	258,2	282,8
EM_D	+ 3,86	+ 3,57
$\lambda_{\max}(\epsilon)$: alcool	297 $m\mu$ (16300)	297,5 $m\mu$ (18400)
isooctane	282,5 $m\mu$ (14700)	282,5 $m\mu$ (17200)
	291 $m\mu$ (15800)	291,5 $m\mu$ (18200)

Si nous considérons que la préparation A nous a paru renfermer, d'après la chromatographie de partition vapeurs-liquide, 2 parties d'elsholtziane pour 98 parties de β -déhydro-elsholtziane, il devient apparent qu'elle renfermait en réalité environ 10 à 12% d'un autre produit dont le pic a été confondu avec celui de la β -déhydro-elsholtziane et dont le spectre infrarouge a été masqué par celui de cette cétone.

Dans le but de recueillir des données convenables pour l'étude des spectres de l'elsholtziane et de la β -déhydro-elsholtziane, nous avons réalisé le méthyl-3-(méthyl-

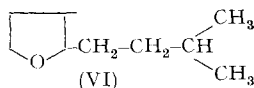
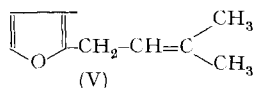
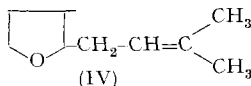
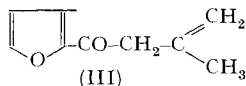
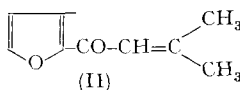
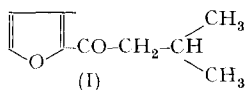
¹⁾ CLXVI^e communication: Y.-R. NAVES & P. OCHSNER, *Helv.* **43**, 406 (1960).

²⁾ Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. chim. France* **1956**, 297.

³⁾ C. F. SEIDEL & M. STOLL, *Helv.* **42**, 1830 (1959).

⁴⁾ F. RAMIREZ & A. F. KIRBY, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 6026 (1953); **76**, 1037 (1954).

3-butyl)-2-furanne (V) par réduction KISHNER-WOLFF de l'hydrazone de l'elsholtziane et, en hydrogénant ensuite l'hétérocycle, nous avons préparé un mélange des *cis*- et



trans-méthyl-3-(méthyl-3-butyl)-2-tétrahydrofurannes (VI). La chromatographie de ce mélange indique qu'il renferme environ 23% d'isomère *trans* pour 77% d'isomère *cis*.

Nous devons admettre que nous avons réalisé, dans le cas du premier de ces stéréoisomères, le racémique de l'oxyde (VI) obtenu par C. F. SEIDEL et M. STOLL³⁾ en hydrogénant l'oxyde lévogyre (IV) qu'ils ont découvert dans l'essence de rose et qui est le méthyl-3-(méthyl-3-butényl-2)-2-tétrahydrofuranne. Cet oxyde est en effet stéréochimiquement pur puisque, par l'ozonolyse, ces auteurs ont abouti à une seule *p*-nitrophénylhydrazone d'aldéhyde $C_7H_{12}O_2$ et à un seul acide $C_7H_{12}O_2$. L'attribution de la structure *trans* résulte de la comparaison de caractères physiques de l'oxyde $C_{10}H_{20}O$ (A) obtenu par l'hydrogénation du «Rosenoxyd» avec ceux du mélange des stéréoisomères (B) que nous avons réalisé:

	d_4^{20}	n_D^{20}	EM _D
A	0,8457	1,4541	+ 0,49
B	0,8516	1,43506	+ 0,02

De l'examen des spectres infrarouges des cétones et des oxydes que nous avons préparés il ressort que les absorptions propres à l'hétérocycle dans la β -déhydro-elsholtziane sont bien celles de 1558, 1506, et 727 cm^{-1} . Une autre forte absorption de l'hétérocycle à 893 cm^{-1} est dédoublée à 889-882 cm^{-1} chez l'elsholtziane, elle est à 893 cm^{-1} chez l'oxyde $C_{10}H_{16}O$ résultant de la réduction KISHNER-WOLFF de l'hydrazone de l'elsholtziane, elle est à nouveau dédoublée (893-877 cm^{-1}) chez le mélange des oxydes saturés *cis* et *trans*.

Un fait remarquable est l'effacement de l'absorption de 769-766 cm^{-1} lorsqu'on passe de l'elsholtziane à l'oxyde $C_{10}H_{16}O$.

Nous n'avons pas jusqu'à présent abouti à préparer une semicarbazone de β -déhydro-elsholtziane. La réaction de la cétone avec la phényl-4-semicarbazide nous a donné aisément, avec un rendement excellent, un produit F. 118-119°, $C_{17}H_{21}O_3N_3$, soit avec H_2O en plus de la composition de la phényl-4-semicarbazone.

Nous avons alors préparé la phényl-4-semicarbazone de l'elsholtziane qui fond à 190-191°. Ses solutions alcooliques présentent une absorption de $\lambda_{max} = 238,5 m\mu$, avec $\epsilon = 15000$, qui est celle du chromophore phénylsemicarbazido-, et une autre absorption à 300 $m\mu$ (25800) due au noyau furannique conjugué au groupe azométhine. Or, les solutions du produit F. 118-119° donnent bien lieu à l'absorption de la

première origine avec $\lambda_{\max} = 238,5 \text{ m}\mu$ et $\varepsilon = 19500$; toutefois la seconde absorption est située à $277 \text{ m}\mu$, avec $\varepsilon = 17500$.

On pourrait, en première approximation, admettre que ce produit est le méthyl-3-[hydroxy-1-(phényl-4-semicarbazido)-1-méthyl-3-butène-2-yl]-2-furanne, c'est-à-dire le produit de condensation de la phényl-4-semicarbazide avec le carbonyle, sans perte d'eau, avec $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{OH})<$, mais il est aussi possible, en raison de l'absorption de $277 \text{ m}\mu$ qui est de l'ordre de celle du furyl-éthylène, qu'il s'agisse de l'allylomère, le méthyl-3-[hydroxy-3-(phényl-4-semicarbazido)-1-méthyl-3-butène-1-yl]-2-furanne.

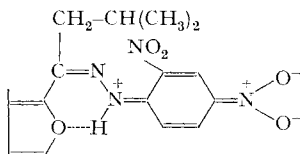
Ce produit F. 118–119° traité par une solution aqueuse glycolique d'acide phtalique distillant avec cohobation de l'eau nous a donné rapidement, massivement, environ 10% de la théorie de β -déhydro-elsholtziane. Une prolongation de l'opération n'a plus donné de produits décantant l'eau distillée.

Comme dans le cas de l'elsholtziane, mais en faisant agir directement le réactif de BRADY sur la cétone, nous avons obtenu deux dinitro-2,4-phénylhydrazones qu'il convient aussi de considérer comme des stéréo-isomères *syn* et *anti* (méthyl-3-furyl-contre dinitro-2,4-anilino-).

	F.	λ_{\max}	ε
DNP elsholtziane I	189–190°	400 $\text{m}\mu$	25800
DNP elsholtziane II	127–128°	384 $\text{m}\mu$	25000
DNP β -déhydro-elsholtziane I .	162–163°	406 $\text{m}\mu$	27700
DNP β -déhydro-elsholtziane II	175–176°	398 $\text{m}\mu$	26800

Nous avons décrit la DNP d'elsholtziane F. 127–128°, la moins colorée, comme forme *anti*, car, en particulier, la construction du modèle stérique montre qu'elle est la plus tendue. C'est aussi le cas de la DNP F. 175–176°. Toutefois, l'écart dans l'absorption UV. est moins grand entre les DNP de β -déhydro-elsholtziane qu'entre celles d'elsholtziane, en raison sans doute de la conjugaison entre $-\text{C}=\text{N}-$ et le chaînon éthylénique de la chaîne latérale.

Dans une certaine mesure, on peut attendre d'ailleurs des formes *syn* la stabilisation d'états excités comme résultat d'une interaction par liaison hydrogène, p. ex.:



stabilisation qui entraînerait un déplacement bathochrome (cf. ⁴).

Les deux DNP d'elsholtziane sont à rapprocher de celles de l'aldéhyde furfurylique: la forme rouge, F. 212°, a $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 386 \text{ m}\mu$ et la forme jaune, F. 225°, $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3} = 379 \text{ m}\mu$ ⁵). La *syn*-DNP de β -déhydro-elsholtziane montre, en dépit de la conjugaison croisée, une absorption de même λ_{\max} (406 $\text{m}\mu$) que la DNP de furfurylidène-acétone (405 $\text{m}\mu$)⁶).

⁵) L. A. JONES, J. C. HOLMES & R. B. SELIGMAN, *Analyt. Chemistry* 28, 192 (1956).

⁶) E. BERGMANN, R. IKAN & H. WEILER-FEILCHENFELD, *Bull. Soc. chim. France* 1957, 293.

Rappelons qu'un certain nombre d'autres paires de DNP stéréo-isomères ont été étudiées par leurs absorptions UV.⁶⁾

Les spectres IR. des DNP *syn* de l'elsholtziane (I) et de la β -déhydro-elsholtziane (III) révèlent un certain nombre d'absorptions caractéristiques de leur type stérique, de même ceux des DNP *anti* (II et IV).

<i>syn</i>	I	—	1607	—	—	1078	—	889	—	753	—	—	712	
	III	—	1607	—	—	1073	—	891	—	754	—	—	719	
<i>anti</i>	II	1613	—	1163	1085	—	899	—	767	—	743	727	—	684
	IV	1613	—	1160	1087	—	899	—	763	—	744	727	—	685

Les absorptions ci-après sont ou communes aux quatre produits ou particulières aux DNP de β -déhydro-elsholtziane.

<i>syn</i>	I	1582	1330	1305	—	—	—	926
	III	1582	1330	1305	1222	1055	986–974	928
<i>anti</i>	II	1587	1330	1305	—	—	—	926
	IV	1582	1330	1309	1217	1053	974	928

Les absorptions de 1607–1613, de 1582–1587, de 1305–1330, de 926–928, de 743–754, de 712–727 cm^{-1} sont caractéristiques de DNP en général⁷⁾.

Partie expérimentale

Les microanalyses ont été effectuées par Mlle DOROTHÉE HOHL; les déterminations par chromatographie de partition vapeurs-liquide (CPVL) et par spectrométrie par M. ALDO ODERMATT assisté par Mlle YVETTE SCHMIDELY.

Il a été fait usage dans l'ultraviolet d'un spectromètre UNICAM SP 500; dans l'infrarouge de spectromètres PERKIN-ELMER 12c et Infracord. Les chromatogrammes ont été réalisés dans l'appareil type 26201 de la CONSOLIDATED ELECTRODYNAMICS CORPORATION.

Les points de fusion sont corrigés. Δn représente $(n_D - n_C) \cdot 10^4$.

β -Déhydro-elsholtziane purifiée par le sel de sodium de sa combinaison hydrogénosulfitique. – 40 g de fractions distillées: Eb. 76–80°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,0050$ à 1,0169; $n_D^{20} = 1,5320$ à 1,5400, réunies, ont été ajoutés à la solution, vivement agitée et additionnée de phénolphthaléine, de 80 g de sulfite de sodium dans 300 ml d'eau, chauffée à 80–90° et légèrement alcalinisée par addition de lessive d'hydroxyde de sodium. On a maintenu la réaction légèrement alcaline au fur et à mesure de la combinaison de la cétone par addition ménagée d'acide acétique à 50%. Après une heure, la combinaison étant devenue très lente, l'opération a été arrêtée.

La bouillie cristalline obtenue par refroidissement à la température du laboratoire a été essorée, lavée à l'éther et séchée. L'éther de lavage a été réutilisé pour l'extraction des eaux-mères. Evaporé, il a abandonné 10 g de produits qui ont été traités à nouveau comme ci-dessus (réactifs réduits au quart). Il a été obtenu finalement 5,2 g de produits n'ayant pas réagi.

Le sel de sodium cristallisé (74 g) de la combinaison hydrogénosulfitique a été traité à 0–2°, en présence d'éther, par 100 ml de lessive à 32% d'hydroxyde de sodium. On a obtenu ainsi 26,2 g de cétone libre qui ont été rectifiés par distillation à travers une colonne de WIDMER de 180 mm de longueur de spirale. Les 21,4 g de cétone purifiée avaient pour caractères: Eb. 81–82°/2,2 Torr; 86–87°/3 Torr; $d_4^{20} = 1,0346$; $n_D^{20} = 1,53464$; $n_D^{20} = 1,54290$; $n_F^{20} = 1,56292$; $\Delta n = 282,8$; $\Delta n/d = 273,4$; $RM_D = 49,98$ ($FM_D = +3,57$).

$C_{10}H_{12}O_2$ (164,20) Calc. C 73,14 H 7,37% Tr. C 73,03 H 7,49%

Absorption UV.: voir partie théorique; absorption IR.: sensiblement identique à celle de la préparation précédemment décrite¹⁾.

Les eaux-mères d'essorage du sel de sodium ont été traitées, également à 0°, par la lessive à 32% d'hydroxyde de sodium. Les 5,6 g de cétones libérées ont été distillés dans un petit appareil

⁷⁾ G. MARTIN, Ann. Chim. [13] 4, 566 (1959).

de WIDMER. Les 4,2 g de fractions obtenues sont, d'après la CPVL et la spectrométrie IR., des mélanges d'elsholtziane et de β -déhydro-elsholtziane.

Les 5,2 g de produits n'ayant pas réagi avec le sulfite de sodium ont été distillés également dans un petit appareil de WIDMER. La fraction principale (2,4 g): Eb. 86–88°/3 Torr; $d_4^{20} = 0,9096$; $n_D^{20} = 1,4970$; $\alpha_D = -13^\circ,1$, renferme 2,9% d'oxygène, principalement sous la forme d'ester (Indice d'ester = 33,4), et paraît constituée surtout de sesquiterpènes.

Réaction de la β -déhydro-elsholtziane avec la phényl-4-semicarbazide. — La cétone traitée par la phényl-4-semicarbazide dans l'alcool éthylique 96% donne un dérivé qui, recristallisé dans le méthanol, F. 112–113° (F. instantané) ou 117–118° (chauffage progressif).

En vue de l'analyse, le produit a été séché sous 3 Torr dans une enceinte chauffée par la vapeur de toluène bouillant:

$C_{17}H_{21}O_3N_3$ (315,36)	Calc. C 64,74	H 6,71	N 13,33	%
	Tr. „ 65,21; 65,49	„ 6,80; 7,00	„ 13,28; 13,52%	

Chauffé au-dessus du point de fusion, le produit s'altère et il n'est pas possible d'en obtenir une substance répondant à l'analyse pour la phénylsemicarbazone $C_{17}H_{19}O_2N_3$.

Le produit F. 117–118° a été étudié spectrométriquement.

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{\max} = 238,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19500$) et $277 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 17500$).

Spectre IR.: 3205 (m); 2907 (FF); 1672–1656 (b. crén. F); 1592 (F); 1548 (F); 1501 (f); 1466–1449 (b. crén. F); 1412 (f); 1381 (m); 1366–1359 (b. crén. f); 1337 (f); 1321 (f); 1295 (f); 1232 (m); 1174 (m); 1155 (f); 1121 (m); 1066 (mf); 1044 (f); 1008 (m); 984 (f); 931 (f); 901 (f); 883 (F); 850 (ff); 835 (f); 803 (m); 775 (m); 756 (F); 726 (f); 693 (m).

Soumis à l'hydrolyse par l'acide phthalique en solution dans un mélange à volumes égaux d'eau et de propanediol-1,2, dans un appareil distillatoire à cobobation d'eau, la substance a donné en quelques minutes environ 10% de β -déhydro-elsholtziane, identifiée après distillation par ses caractères physiques, notamment spectraux, puis la distillation s'est arrêtée; la première fraction de redistillation a l'odeur de méthyl-3-acétyl-2-furanne.

Phényl-4-semicarbazone d'elsholtziane (pour comparaison). Le dérivé préparé à partir d'elsholtziane et de phényl-4-semicarbazide en milieu alcoolique, recristallisé dans le méthanol, F. 190–191°.

$C_{17}H_{21}O_2N_3$ (299,36)	Calc. C 68,20	H 7,07	N 14,04%	Tr. C 68,16	H 7,16	N 14,17%
-------------------------------	---------------	--------	----------	-------------	--------	----------

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{\max} = 238,5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 15000$) et $300 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 25800$).

Spectre IR.: 3289 (m); 3105 (F); 2873 (FF); 1672 (FF); 1592–1582 (b. crén. F); 1529 (FF); 1497 (m); 1445 (F); 1404 (ff); 1381–1366 (b. crén. f); 1326 (m); 1305 (m); 1275 (m); 1253 (f); 1229 (m); 1174 (m); 1147 (F); 1121 (f); 1089–1078 (b. crén. F); 1057 (ff); 1037 (m); 1002 (m); 988 (m); 942 (f); 909 (f); 899 (f); 889 (m); 864 (m); 833 (f); 758 (FF); 745 (F); 692 (F).

Dinitro-2,4-phénylhydrazones de la β -déhydro-elsholtziane — 0,8 g de cétone dans 4 ml d'alcool 96% a été additionné de la solution de 1 g de dinitro-2,4-phénylhydrazine dans le mélange de 2 ml d'acide sulfurique avec 15 ml d'alcool. Le produit obtenu après 30 min de contact, F. brut 143–145°, a été recristallisé dans des mélanges de méthanol et d'acétate d'éthyle de moins en moins riches en ce dernier. Il a été obtenu ainsi en proportions sensiblement égales deux DNP écarlates fondant, la plus soluble (I), de couleur la moins foncée, à 175–176°; la moins soluble (II) à 163–164°. Leur mélange à parties égales F. 143–146°.

$C_{16}H_{16}O_5N_4$ (344,32)	Calc. C 55,81	H 4,68	N 16,27%
	Tr. (I) „ 55,60	„ 4,81	„ 16,15%
	(II) „ 55,59	„ 4,74	„ 16,17%

Spectres UV. (chloroforme): I. $\lambda_{\max} = 398 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 26800$). II. $\lambda_{\max} = 406 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 27700$).

Spectres IR.: I. 1634 (f); 1613–1582 (b. crén. F); 1529 (f); 1501 (F); 1453 (m); 1416 (F); 1377 (m); 1330 (F); 1309 (m); 1285–1266 (b. crén. m); 1222 (m); 1160 (mf); 1126 (F); 1096 (mf); 1082 (f); 1055 (mf); 1033 (f); 986–974 (b. crén. f); 928 (m); 899 (mf); 862 (m); 841 (mF); 829 (f); 795 (f); 763 (F); 744 (mF); 727 (m); 703 (m); 685 (f).

II. 1607–1582 (b. crén. F); 1506 (F); 1453–1425–1416 (b. crén. m); 1374 (f); 1355 (f); 1330–1305 (b. crén. F); 1256 (F); 1217 (m); 1131 (F); 1073 (mF); 1053 (mf); 1037 (f); 976 (f); 928–916 (b. crén. mf); 891 (m); 860 (f); 839–833–828 (b. crén. m); 796 (f); 766–754–742 (b. crén. m); 719 (m); 701–695 (b. crén. f); 680 (f).

Les DNP d'elsholtziane et de β -déhydro-elsholtziane ont été chromatographiées sur papier WHATMAN N° 1 imbibé de diméthylformamide, selon la technique de SUNDT & WINTER, à 18° environ. Le solvant était un mélange, saturé de diméthylformamide, de 5 vol. de cyclohexane avec 3 vol. de cyclohexène. Les quantités utilisées étaient de 5 g. Dans ces conditions, l'on observe, après 6 heures, pour la dinitro-2,4-phénylhydrazine un Rf de 0,31, tandis que les DNP d'elsholtziane ont pour Rf 0,79 et celles de β -déhydro-elsholtziane 0,70. Les couleurs des taches sont franches et nettement distinguées entre les stéréo-isomères.

Méthyl-3-(méthyl-3-butyl)-2-furanne par réduction KISHNER-WOLFF de la semicarbazone d'elsholtziane. – 83 g d'elsholtziane, 40 g d'hydrate d'hydrazine et 200 ml de méthanol ont été portés 5 h à reflux.

On a obtenu 76,5 g d'hydrazone brute rectifiée par distillation: Eb. 98–100°/2 Torr; $d_D^{20} = 1,0142$ à 1,0245; $n_D^{20} = 1,5211$ à 1,5322, renfermant d'après la CPVL 80 à 90% et 12 à 8% des hydrazones vraisemblablement stéréo-isomères.

Les spectres infrarouges des fractions sont sensiblement identiques: 3311–3144 (b. crén. F); 2890–2841 (b. crén. FF); 1618–1597–1577 (b. crén. F); 1497 (m); 1462 (FF); 1412 (m); 1381 (m); 1364 (m); 1337 (m); 1320 (m); 1279 (f); 1247 (f); 1222 (f); 1168 (F); 1139 (m); 1109 (F); 1073 (FF); 1046 (f); 994 (m); 970 (f); 945 (f); 924 (f); 891 (FF); 841 (m); 824 (m); 737 (FF).

$C_{10}H_{16}ON_2$ (180,24) Calc. C 66,63 H 8,95 N 15,54% Tr. C 66,72 H 8,94 N 15,63%

74,5 g d'hydrazone rectifiée par distillation, 45 g HOK, 250 ml d'éthanol absolu et 0,5 g de sulfate de cuivre sec ont été chauffés dans un appareil à distiller. Une vive réaction s'est déclanchée vers 96–100° et l'on a appliqué un vide progressif tout en continuant d'élever la température.

Le distillat a été débarrassé d'alcool et d'eau, lavé par une solution aqueuse à 20% d'acide sulfurique, ensuite à neutralité. Il a été obtenu 48 g de furanne brut qui ont été rectifiés par distillation. Les 42 g obtenus (76,5% th.) avaient pour caractères: Eb. 61–62°/12 Torr; $d_4^{20} = 0,8767$; $n_C^{20} = 1,44795$; $n_D^{20} = 1,45092$; $n_F^{20} = 1,45812$; $An = 101,7$; $An/d = 116,0$; $RM_D = 46,70$; d'où $EM_D = -0,187$.

$C_{10}H_{16}O$ (152,23) Calc. C 78,89 H 10,59% Tr. C 78,76 H 10,78%

La CPVL n'a donné qu'un pic.

Spectre UV. (alcool 96%): $\lambda_{max} = 220,5$ m μ ($\epsilon = 6600$).

Spectre IR., optique LiF: 2954 (FF); 2927 (F); 2871 (m); optique NaCl: 1623 (m); 1558 (m); 1506 (F); 1462–1429 (b. crén. FF); 1381 (m); 1362 (m); 1323 (ff); 1292 (ff); 1229 (m); 1193 (f); 1168 (f); 1147–1139 (b. crén. F); 1057 (F); 1037 (ff); 958 (mf); 949 (ff); 921 (f); 893 (F); 837 (m); 727 (FF); 700 (f).

Mélange des cis- et trans-méthyl-3-(méthyl-3-butyl)-2-tétrahydrofurannes. – 25 g de méthyl-3-(méthyl-3-butyl)-2-furanne, 25 ml de cyclohexane et 1 g de nickel de RANEY ont été secoués dans l'hydrogène à 110–120° sous 60 à 50 kg de pression. Le produit a été rectifié par distillations: Eb. 70–72°/13 Torr; $d_4^{20} = 0,8516$; $n_C^{20} = 1,43288$; $n_D^{20} = 1,43506$; $n_F^{20} = 1,44035$; $An = 74,7$; $An/d = 87,7$; $RM_D = 47,84$ (d'où $EM_D = +0,02$).

$C_{10}H_{20}O$ (156,26) Calc. C 76,86 H 12,90% Tr. C 76,91 H 13,01%

La CPVL a indiqué deux constituants de temps de rétention très voisins dans les rapports moléculaires de 23 à 77.

Spectre IR.: 2941 (FF); 2873 (F); 1466 (FF); 1384–1366 (b. crén. F); 1295 (f); 1256 (f); 1220 (mf); 1174–1152 (m); 1099–1080–1062 (b. crén. FF); 1042 (f); 1006 (F); 945 (f); 919 (m); 893–977 (b. crén. m); 835 (f); 794 (f); 755 (f).

SUMMARY

Pure β -dehydro-elsholtziane is obtained by means of the sodium salt of its bisulfite compound. The *syn* and *anti* 2,4-dinitrophenylhydrazones are prepared. The KISHNER-WOLFF reduction of elsholtziane gives the corresponding furan, which by hydrogenation is converted into a mixture of *cis* and *trans* 3-methyl-2-isoamyl-furans.

Laboratoires de recherches de L. GIVAUDAN & CIE, S.A., Vernier-Genève