

5 g dieses Destillates wurden mit einer verdünnten essigsäuren alkoholischen Lösung, welche aus 4 g Semicarbazidhydrochlorid und 3,3 g Natriumacetat bereitet worden war, vermischt, bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und 5 Std. bei 20° stehen gelassen. 500 mg des abgeschiedenen Kristallisates wurden dann an Aluminiumoxyd chromatographiert. Das Hauptprodukt (320 mg) kam in der Benzolfraction und wurde nochmals aus Benzol umkristallisiert, Smp. 147—149°. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 80° und 0,05 Torr getrocknet.

3,513 mg Subst. gaben 7,054 mg CO₂ und 2,810 mg H₂O

C₁₁H₂₂O₂N₄ (242,32) Ber. C 54,60 H 9,15% Gef. C 54,80 H 8,95%

Die Analysen wurden in unserem Mikrolabor (Leitung: *E. Thommen*) ausgeführt; die UV.-Spektren wurden von Dr. *P. Zoller* aufgenommen.

Zusammenfassung.

Acetessigsäure-diäthylamid wurde durch Einleiten von Diäthylamin in siedenden Acetessigester hergestellt und durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert. Bei der Benzylierung lieferte das Natriumsalz Gemische von O- und C-Substitutionsprodukten, von denen die C-Derivate nach Behandlung mit Säure oder mit Carbonylreagentien rein isoliert werden konnten.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

171. Kondensationen von Acetessigsäure-diäthylamid mit Carbonylverbindungen

von G. E. Utzinger und A. Hoelle.

(28. IV. 52.)

Viele natürliche Abwehrstoffe, wie Antibiotika, Repellents, Antihelminthika, Insecticide, enthalten in ihrer Molekel als gemeinsames Merkmal eine aktive—C=C— Doppelbindung, deren Vorhandensein die Wirkung fördert, denn hydrierte Modelle wirken schwächer. Aus einer vergleichenden Zusammenstellung des Orlando-Institutes¹⁾ ergab sich, dass bei synthetischen Substanzen die Einfügung einer N-substituierten Amidgruppe die Wirksamkeit besonders stark erhöht. Diese Entwicklung ist auch aus zahlreichen Patenten zu ersehen²⁾. Eines der jüngsten Beispiele aus der Reihe der Naturstoffe, das „Scabrin“³⁾, zeigt beide Wirkgruppen in einer Molekel kombiniert und soll in der Wirkung die Pyrethrine übertreffen. Scabrin, das N-Isobutylamid eines Gemisches verschiedener Octadecapentaensäuren,

¹⁾ *B. V. Travis, F. A. Morton, Howard A. Jones & J. H. Robinson*, J. Econ. Entomol. **42**, 686 (1949).

²⁾ *J. R. Geigy, AG.*, Schw. P. 267559—267580; weitere Lit. *G. E. Utzinger*, Angew. Chem. **63**, 430 (1951).

³⁾ *M. Jacobson*, Am. Soc. **73**, 100 (1951).

⁴⁾ *G. E. Utzinger*, Helv. **35**, 1359 (1952).

wird aus „*Heliopsis scabra Dunal*“ gewonnen und wirkt besonders gegen Hausfliegen (*Musca domestica*).

Die nachstehenden Versuche erfolgten in der Absicht, die Verwendungsmöglichkeit von Acetessigsäure-diäthylamid¹⁾ zur Herstellung ungesättigter Carbonsäurediäthylamide zu prüfen. Als einfaches Beispiel einer solchen Kondensation wurde zunächst das Verhalten des Acetessigsäure-diäthylamides (II) gegenüber Benzaldehyd unter dem Einfluss alkoholischer HCl untersucht. *Claisen*²⁾ kondensierte auf diese Weise Acetessigester mit Benzaldehyd und erhielt „Acetbenzalessigäther (III)“. Unsere Kondensation lieferte ein kristallisiertes α -Benzylidenderivat (IV) (Nadeln, Smp. 103°), welches in 2-n. Natronlauge unlöslich war. Somit lag das α -substituierte Produkt vor, denn das γ -Benzylidenderivat sollte sich in Lauge lösen. Die Substanz lieferte ein 2,4-Dinitrophenylhydrazon (Smp. 245°).

*Merling & Welde*³⁾ kondensierten Aceton mit Acetessigester in kaltem, mit HCl gesättigtem Alkohol und konnten aus dem Reaktionsgemisch nur wenig α -Isopropylidenacetessigester (VI) isolieren. Eine analoge saure Kondensation mit einem α, β -ungesättigten Keton ist nicht bekannt, hingegen hat *Knoevenagel*⁴⁾ aus Acetessigester (I) und Mesityloxyd (V) mittels Natriumalkoholat ein alicyclisches Keton, das Isophoron (XI), erhalten, welches sich offensichtlich durch einen Ringschluss und folgende Ketonspaltung gebildet hatte. Derartige Additionen mit gleichzeitigem kondensierendem Ringschluss werden nach ihrem Entdecker „kondensierende *Michael*-Addition“ genannt. Die darin enthaltenen zwei Reaktionsstufen seien am vorliegenden und nachfolgenden Beispiel in Formeln zusammengefasst. Die erste Stufe, die Addition des Acetessigesters an die Doppelbindung des Mesityloxydes, verläuft reversibel, wobei das Gleichgewicht fast ganz auf Seiten der Ausgangsmaterialien liegt. Ein Additionsprodukt wie VII kann bei diesen Beispielen nicht gefasst werden, sondern nur ein Produkt, das durch Wasserabspaltung in zweiter Stufe ringgeschlossen wurde und gleichzeitig einer Ketonspaltung, z. B. zu XI, unterlag.

Auf gleiche Weise kondensierten *Welde & Skita*⁵⁾ Acetessigester (I) mit α -Isopropylidenacetessigester (VI) und erhielten ganz analog einen δ -Ketoester, den Isophoron-4-carbonsäureester (XII). Die δ -Stellung der Ketogruppe wurde von den genannten Autoren dadurch bewiesen, dass sie diesen mit Natrium und Alkohol zu 3 cis-trans-isomeren Paaren von Oxysäuren XVI reduzierten, welche 3 kristallisierte beständige Lactone gaben. Die Oxysäuren wurden

¹⁾ *G. E. Utzinger*, *Helv.* **35**, 1359 (1952).

²⁾ *L. Claisen*, *A.* **218**, 177 (1883).

³⁾ *G. Merling & R. Welde*, *A.* **366**, 131 (1909).

⁴⁾ *E. Knoevenagel*, *A.* **297**, 185 (1897); *B.* **38**, 983 (1905); **39**, 3445 Anm. (1906).

⁵⁾ *R. Welde & A. Skita*, *B.* **38**, 979 (1905); (D.R.P. 148080 (1904)), vgl. *G. Merling & R. Welde*, *A.* **366**, 127 (1909).

(1)-diäthylamid (XIV) oder des Isomeren 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-diäthylamids (XIII) zu erwarten gewesen. Ersteres ist ein β -, letzteres ein δ -Ketosäurederivat. Zwischen diesen zwei Möglichkeiten sollte sich daher eine Entscheidung durch Reaktionen treffen lassen, wie sie für ähnlich gebaute Ester bekannt sind. *W. Dieckmann*¹⁾ hat aus β -Cyclohexanoncarbonsäureäthylester mit Phenylhydrazin ein Indazolon erhalten, während der δ -Cyclohexanoncarbonsäureäthylester mit Phenylhydrazin in einer der *Fischer*'schen Indolsynthese ähnlichen Reaktion ein Carbazolderivat gab²⁾. Das neue alicyclische Diäthylamid lieferte mit Hydrazin ein Indazolon (XIX), stellte also ein β -Ketosäurederivat (XIV) dar. XIX reduziert Silberdiaminlösung schon in der Kälte wie Indazolon selbst³⁾.

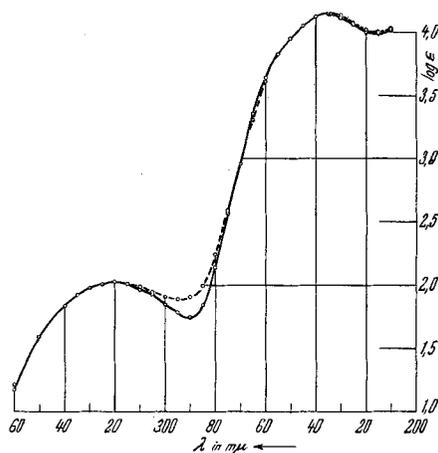


Fig. 1.

Kurve I. ——— 4,6,6-Trimethylcyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid
 $C_{14}H_{23}O_2N$ (237,33), Smp. 56,5–57,5°, in Äthanol.

$c = 3,21 \cdot 10^{-3}, -4, -5$ Mol/Lit. $\log \epsilon_{\max} = 4,13$ bei 234 $m\mu$.
 $\log \epsilon_{\max} = 2,01$ bei 320 $m\mu$.

Kurve II — — — Gleiche Substanz, aber Modifikation mit Smp. 49°, in Äthanol.

$c = 2,68 \cdot 10^{-3}, -4, -5$ Mol/Lit. $\log \epsilon_{\max} = 4,15$ bei 234 $m\mu$.
 $\log \epsilon_{\max} = 2,02$ bei 320 $m\mu$.

Zur indirekten Bestätigung der β -Ketostruktur wurde der δ -Ketoester XII nochmals nach *O. Jeger & G. Büchi*⁴⁾ hergestellt, und es wurde versucht, diesen in das Indazolon oder ein Isomeres überzuführen. Erwartungsgemäss gelang es nicht, aus XII mit Hydrazin ein Indazolon zu erhalten. Auch die Überführung dieses δ -Keto-

¹⁾ *W. Dieckmann*, A. **317**, 102 (1901).

²⁾ *H. W. Perkin jun.*, Soc. **85**, 418 (1904).

³⁾ *E. Fischer*, B. **13**, 682 (1880).

⁴⁾ *O. Jeger & G. Büchi*, Helv. **31**, 134 (1948).

säureesters mit Diäthylamin in das Diäthylamid XIII gelang nicht. Jedoch konnte das von *Jeger & Büchi* beschriebene 2,4-Dinitrophenylhydrazon von XII erhalten werden.

Das neue Kondensationsprodukt wird daher als 4,6,6-Trimethylcyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid (XIV) bezeichnet und das Indazoln als 4,4,6-Trimethyl-4,5-dihydro-indazoln-(3) (XIX).

Beide Kristallisate von XIV sind in 2-n. Natronlauge unlöslich und geben in Alkohol gelöst mit FeCl_3 keine Färbung. α -Benzylacetessigsäure-diäthylamid verhält sich ebenso¹⁾.

Die Reduktion der Verbindung XIV nach *Clemmensen*²⁾ in alkoholischer Lösung mit amalgamiertem Zink lieferte ein wohlriechendes, farbloses Öl, dessen Analysenwerte für das perhydrierte Produkt 2,2,4-Trimethylcyclohexancarbonsäure-(1)-diäthylamid (XVIII) stimmen. XVIII in Tetrachlorkohlenstoff addiert kein Brom. Die Ausbeute an unverseiftem Diäthylamid bei der *Clemmensen*-Reduktion zeigt, dass diese Verbindung gegen Säure sehr resistent ist. Freie Säure konnte dabei nicht isoliert werden.

Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein* sowie den Herren P.-D. Dr. *M. Brenner* und P.-D. Dr. *H. Dahn* danken wir für anregende Teilnahme an der Arbeit, sowie für ihre Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$.

α -Acetylzimtsäure-diäthylamid. In 50 cm³ absolutem Alkohol wurden bei 0° 15,5 g HCl-Gas eingeleitet, bei -10° eine Mischung von 24 g Acetessigsäure-diäthylamid und 5,32 g Benzaldehyd innerhalb 2 Std. zuge tropft und eine weitere Std. bei 20° stehen gelassen. Der Alkohol wurde anschliessend im Vakuum abdestilliert und das Öl weiter bei 14 Torr auf 30° erwärmt, bis kein HCl mehr entwich³⁾. Der Rückstand kristallisierte nach Ätherzugabe bei -12° . Das Rohprodukt wurde zweimal aus viel heissem Wasser umkristallisiert und lieferte 3,5 g (28,5% d. Th.) farblose Kristalle vom Smp. 103–104°. Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 20° getrocknet.

4,875 mg Subst. gaben 13,100 mg CO₂ und 3,330 mg H₂O

6,158 mg Subst. gaben 0,321 cm³ N₂ (23°, 738 Torr)

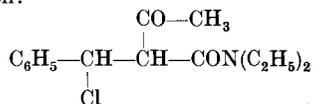
C ₁₅ H ₁₉ O ₂ N	Ber. C	73,44	H	7,80	N	5,71%
(245,31)	Gef. „	73,33	„	7,64	„	5,84%

2,4-Dinitrophenylhydrazon. 0,5 g α -Acetylzimtsäure-diäthylamid wurden mit einer filtrierten Lösung von 0,5 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 15 cm³ Alkohol und

¹⁾ *G. E. Utzinger*, *Helv.* **35**, 1359 (1952).

²⁾ *Organic Reactions I*, S. 155, Aufl. 1942.

³⁾ Die Kondensation führte primär wie beim α -Benzylidenacetessigeste zu einem β -Chlorderivat, welches bei erhöhter Temperatur oder durch kurzes Erwärmen mit Diäthylanilin auf 120° HCl abgab. Das Chlor wurde hier durch die Bildung von AgCl mit AgNO₃-Lösung nachgewiesen:



2 cm³ konz. HCl 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten gelbbraune Nadeln. Aus Eisessig umkristallisiert, Smp. 245–246° (Zers.). Zur Analyse wurde 4 Std. bei 0,02 Torr und 100° getrocknet.

3,660 mg Subst. gaben 7,974 mg CO₂ und 1,810 mg H₂O

C₂₁H₂₃O₅N₅ (425,43) Ber. C 59,28 H 5,45% Gef. C 59,45 H 5,53%

Ein Versuch, Acetessigsäure-diäthylamid und Benzaldehyd mit Hilfe von Essigsäureanhydrid zu kondensieren, lieferte nach 16 Std. Stehen bei Zimmertemperatur sowie 10 Min. Erhitzen auf 90° nur Ausgangsmaterial zurück¹⁾.

4, 6, 6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid (XIV). 17 g Na wurden in 1000 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit einem Gemisch von 52 g frisch destilliertem Acetessigsäurediäthylamid und 35 g Mesityloxyd versetzt. Die Mischung blieb 10 Tage verschlossen bei 20° im Dunkeln stehen und wurde anschliessend noch 30 Min. unter Rückfluss gekocht, hierauf unter Atmosphärendruck und zuletzt im Vakuum von Alkohol befreit. Der ölige, rote Rückstand wurde bei 0° mit Äther versetzt und auf Eis gegossen. Die Schichten wurden getrennt, die Extraktion in weiteren 2 Scheidetrichtern wiederholt und die Extrakte mit insgesamt 250 cm³ 2-n. HCl und 100 cm³ H₂O gewaschen. Aus der wässrigen alkalischen Reaktionslösung konnten 23,8 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Die Ätherauszüge wurden dann vereinigt und über Na₂SO₄ getrocknet, der Äther abdestilliert und das verbliebene gelbbraune Öl bei 0,1 Torr destilliert, wobei 30 g 4, 6, 6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid bei 125–136° als schwachgelbes Öl übergangen. Das Öl wurde beim Kühlen auf –10° und Reiben fest. Bei mehrmaligem schnellem Umkristallisieren aus Petroläther durch Anreiben bei –12° entstanden farblose Nadeln mit Smp. 48–49°. Sie wurden 5 Std. bei 0,05 Torr und 20° getrocknet.

3,969 mg Subst. gaben 10,310 mg CO₂ und 3,410 mg H₂O

6,221 mg Subst. gaben 0,323 cm³ N₂ (24°, 737 Torr).

C₁₄H₂₃O₂N Ber. C 70,85 H 9,76 N 5,90%
(237,33) Gef. „ 70,89 „ 9,81 „ 5,79%

Diese Nadeln vom Smp. 48–49° wandelten sich beim Stehen in der Petrolätherlösung in farblose Würfel vom Smp. 56,5–57,5°. Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,01 Torr und 20° getrocknet.

3,960 mg Subst. gaben 10,303 mg CO₂ und 3,400 mg H₂O

5,533 mg Subst. gaben 0,300 cm³ N₂ (23°, 724 Torr.)

C₁₄H₂₃O₂N Ber. C 70,85 H 9,76 N 5,90%
(237,33) Gef. „ 71,00 „ 9,61 „ 5,96%

Die Kristalle vom Smp. 48–49° sind jedoch in trockenem Zustand beständig. Gesamtausbeute an Kristallen 26 g (61% d. Th.).

Verseifungsversuch: 2 g 4, 6, 6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid (XIV) (Smp. 57°) wurden mit 10 cm³ konz. H₂SO₄ versetzt und nach Auflösung der Kristalle bei –12° noch ca. 3 cm³ Eis zugefügt. Die Lösung wurde 5 Tage verschlossen stehengelassen, dann mit Eis verdünnt, mit 2-n. Na₂CO₃-Lösung neutralisiert und 3 mal mit je 50 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene und über Na₂SO₄ getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 1,9 g Öl, das aus Petroläther 1,8 g Kristalle (Ausgangsmaterial) lieferte; Smp. und Misch-Smp. 55–57°.

2, 4-Dinitrophenylhydrazon: 0,5 g XIV wurden mit einer filtrierten Lösung von 0,5 g 2, 4-Dinitrophenylhydrazin in 14 cm³ Äthanol und 2 cm³ konz. HCl 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das 2, 4-Dinitrophenylhydrazon kristallisierte beim Abkühlen in roten Nadeln. Einmal aus Alkohol umkristallisiert, Smp. 194–195°. Zur Analyse wurde 4 Std. bei 0,05 Torr und 100° getrocknet.

3,860 mg Subst. gaben 8,120 mg CO₂ und 2,230 mg H₂O

C₂₀H₂₇O₅N₅ (417,46) Ber. C 57,54 H 6,52% Gef. C 57,41 H 6,46%

¹⁾ Weitere Versuche siehe Diss. A. Hoelle, Basel 1952.

Semicarbazon: 5 g Semicarbazidhydrochlorid wurden mit 7,5 g Natriumacetat zu einem Brei verrieben, von dem entstandenen NaCl abgesaugt und mit 7 cm³ Äthanol nachgewaschen. Zu dieser Lösung wurden 5 g XIV gegeben und 15 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 4 cm³ H₂O zur abgekühlten Lösung kristallisierte das Semicarbazon in gut ausgebildeten farblosen Kristallen. Es wurde dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert, Smp. 203—205° (Zers.). Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,1 Torr und 20° getrocknet.

3,703 mg Subst. gaben 8,302 mg CO₂ und 2,952 mg H₂O

C₁₅H₂₆O₂N₄ (294,39) Ber. C 61,19 H 8,90% Gef. C 61,18 H 8,92%

4,4,6-Trimethyl-4,5-dihydro-indazolol-(3) (XIX): 3,8 g XIV wurden mit 3 g KOH und 2,1 g Hydrazinhydrat (85-proz.) in 21 g Diäthylenglykolmonoäthyläther durch Erwärmen auf Siedetemperatur gelöst und 90 Min. unter Rückfluss gekocht (Sdp. 136°). Nachher wurden überschüssiges Hydrazinhydrat und Wasser bei 210° Badtemperatur abdestilliert. Dabei destillierte zuerst Diäthylamin (Sdp. 57°). Hierauf wurde abgekühlt, mit 25 cm³ H₂O und tropfenweise unter Kühlung mit 15 cm³ 6-n. HCl versetzt. Die saure Lösung wurde dreimal mit zusammen 140 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden anschliessend mit insgesamt 20 cm³ 2-n. Sodalösung extrahiert (aus dieser wurden nach Ansäuern 0,8 g angenehm riechendes rotes Öl gewonnen) und mit 10 cm³ H₂O gewaschen, dann über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Rückstand 1,1 g rotes Öl.

Die salzsaure wässrige Lösung wurde mit Soda neutralisiert und erneut fünfmal mit insgesamt 200 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Rückstand 1,6 g bräunliches Kristallpulver. Dieses wurde dreimal aus Essigester umkristallisiert und lieferte farblose Nadeln, Smp. 196° (Zers. ab 174°). Zur Analyse wurde 5 Std. bei 0,1 Torr und 100° getrocknet.

3,630 mg Subst. gaben 8,930 mg CO₂ und 2,530 mg H₂O

2,487 mg Subst. gaben 0,339 cm³ N₂ (22°, 747 Torr)

C₁₀H₁₄ON₂ Ber. C 67,38 H 7,92 N 15,72%

(178,23) Gef. „ 67,13 „ 7,80 „ 15,50%

Die Substanz reduzierte bei 20° alkalische Silberdiamminlösung.

2,2,4-Trimethyl-cyclohexancarbonsäure-(1)-diäthylamid (XVIII): Ein Gemisch von 10 g Zinkstaub, 1 g HgCl₂, 12,5 cm³ H₂O, 0,5 cm³ konz. HCl wurde 5 Min. geschüttelt und die wässrige Lösung dekantiert. Dann wurden 2,5 g XIV in 14 cm³ Äthanol zugegeben und anschliessend 14 cm³ konz. HCl. Das Gemisch wurde 11 Std. unter Rückfluss gekocht und dabei mit weiteren 14 cm³ konz. HCl portionenweise versetzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und die verbleibende Lösung mit insgesamt 150 cm³ Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden dreimal mit je 30 cm³ 2-n. KHCO₃-Lösung und dann mit H₂O gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand destillierte bei 0,1 Torr ohne Vor- und Nachlauf bei 92,5—93° (1,1 g). Im Kolben blieb als Rückstand trotz Erhöhen der Badtemperatur auf 210° ein gelbes, dickes Öl. Das Destillat war ein farbloses, stark duftendes Öl, das eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff nicht entfärbte.

4,353 mg Subst. gaben 11,916 mg CO₂ und 4,717 mg H₂O

6,124 mg Subst. gaben 0,346 cm³ N₂ (25°, 737 Torr)

C₁₄H₂₇ON Ber. C 74,61 H 12,18 N 6,22%

(225,37) Gef. „ 74,70 „ 12,13 „ 6,28%

Versuch zur Herstellung von 2,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(2)-on-(4)-carbonsäure-(1)-diäthylamid (XIII). 7 g Diäthylamin und 16,3 g XII wurden 3 Tage unter Rückfluss gekocht und anschliessend destilliert. Dabei wurde XII fast quantitativ zurückgewonnen. Das Produkt war N-frei und lieferte das 2,4-Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 135°.

In einem zweiten Versuch wurde das Diäthylamin mit XII im Bombenrohr auf 145° erhitzt. Auch hier liessen sich nur die Ausgangsstoffe gewinnen.

Die Analysen wurden in unserem Mikrolabor (Leitung: E. Thommen) ausgeführt. Die UV.-Spektren wurden von Dr. P. Zoller aufgenommen.

Zusammenfassung.

Acetessigsäure-diäthylamid gab bei der kondensierenden *Michael*-Addition mit Mesityloxyd 4,6,6-Trimethyl-cyclohexen-(3)-on-(2)-carbonsäure-(1)-diäthylamid (XIV). Dieses reagierte mit Hydrazin zu 4,4,6-Trimethyl-4,5-dihydro-indazol-3-ylon-(3) (XIX) und wurde durch Reduktion nach *Clemmensen* in 2,2,4-Trimethyl-cyclohexancarbonsäure-(1)-diäthylamid (XVIII) übergeführt.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

172. Recherches sur les spectres d'absorption infrarouge des ozonides.

IV. Spectres d'absorption infrarouge de produits d'ozonation de corps organiques à triple liaison: diphénylacétylène et heptyne-carboxylate de méthyle

par E. Dallwigk, H. Paillard et E. Briner.

(28 IV 52)

Récemment ont été publiés les premiers résultats obtenus dans l'étude des spectres d'absorption infrarouge d'ozonides de divers dérivés à double liaison, et une description de la technique employée pour ces recherches¹⁾.

Les observations faites autorisent à attribuer aux ozonides examinés une bande d'absorption caractéristique, de fréquence comprise entre 1680 et 1780 cm^{-1} ²⁾; on note également l'apparition de bandes dans le domaine spectral 1050–1175 cm^{-1} pouvant se rapporter au groupement $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ et la diminution progressive de la bande de la double liaison $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{=}\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{—}$ au fur et à mesure des progrès de l'ozonation. Une interprétation plus complète de ces résultats

¹⁾ E. Briner, B. Susz & E. Dallwigk, *Helv.* **35**, 340 (1952); B. Susz, E. Dallwigk & E. Briner, *Helv.* **35**, 345 (1952); E. Dallwigk, B. Susz & E. Briner, *Helv.* **35**, 353 (1952).

²⁾ Après l'envoi de ce mémoire à la rédaction des *Helv.*, nous avons pris connaissance d'un travail publié dans le numéro d'avril 1952 d'*Analytical Chemistry*, p. 630, sous le titre "Ozone Deterioration of Elastomeric Materials". Les auteurs A. R. Allison & I. J. Stanley ont déterminé les spectres d'absorption infrarouge des produits d'ozonation de différents élastomères (caoutchoucs naturels ou artificiels). Ils ont reconnu dans tous ces produits une bande de longueur d'onde 5,8 μ soit de fréquence 1724 cm^{-1} . D'après les résultats de nos recherches sur les spectres d'absorption infrarouge des ozonides de dérivés éthyléniques (*Helv. loc. cit.*) cette bande est caractéristique des ozonides. En fait, dans une mesure sur le produit d'ozonation d'un caoutchouc naturel nous avons constaté (mémoire III, p. 358) une forte bande précisément à cette fréquence; celle-ci caractérise ainsi un ozonide de caoutchouc. Il est à noter que dans leur publication les auteurs précités ne parlent nulle part d'ozonide.