

137. Butadien-Eisencarbonyl-Verbindungen

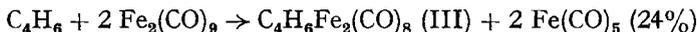
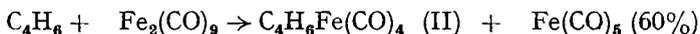
von H. D. Murdoch und E. Weiss

(24. III. 62)

REIHLEN u. Mitarb.¹⁾ untersuchten erstmals die Umsetzung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Metallcarbonylen. Bei Verwendung von konjugierten Dienen und Eisenpentacarbonyl erhielten sie Verbindungen der Zusammensetzung Butadien-eisentricarbonyl (I), Isopren-eisentricarbonyl und 2,3-Dimethyl-butadien-eisentricarbonyl. Die Struktur dieser Verbindungen blieb zunächst ungeklärt, bis HALLAM & PAUSON²⁾ zeigten, dass die Bindung des konjugierten Diens an das Eisenatom durch die vier π -Elektronen des Liganden erfolgt. Letzterer liegt dabei in seiner *cis*-Form vor. Dieser Strukturvorschlag konnte neuerdings durch röntgenographische Untersuchungen an Butadien-eisentricarbonyl bestätigt werden³⁾. Inzwischen wurden zahlreiche andere Dien-eisentricarbonyl-Verbindungen bekannt. Dabei stellte man wiederholt fest, dass bei konjugierten CC-Doppelbindungen die Stabilität der Liganden-Metall-Bindung beträchtlich erhöht wird^{2) 4)}.

Wir berichten über die Darstellung zweier neuer Butadien-eisencarbonyle, *Butadien-eisentetracarbonyl* (II) und *Butadien-dieisen-octacarbonyl* (III). Sie enthalten eine bzw. zwei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen, die jeweils nur durch die beiden π -Elektronen einer CC-Doppelbindung gebunden sind. Insofern entsprechen diese Verbindungen dem kürzlich beschriebenen Acrylnitril-eisentetracarbonyl⁵⁾ bzw. ω,ω -Diphenylfulven-dieisen-octacarbonyl⁶⁾.

Beide Eisentetracarbonyl-Komplexe II und III entstehen nebeneinander beim Einleiten von Butadien in eine Hexan-Suspension von Dieisen-enneacarbonyl in 60- bzw. 24-proz. Ausbeute (bezogen auf $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$). Die Umsetzung erfolgt ohne Kohlenoxid-Entwicklung entsprechend den Reaktionsgleichungen:



Als Nebenprodukt erhält man eine kleine Menge Butadien-eisentricarbonyl (I). Butadien-dieisen-octacarbonyl fällt beim Abkühlen der Reaktionslösung in orangefarbenen Kristallen aus. Butadien-eisentetracarbonyl wird durch fraktionierte Destillation des Filtrates abgetrennt. Da diese Verbindung leicht zersetzlich ist, hat die Destillation bei tiefer Temperatur unter vermindertem Druck zu erfolgen.

Butadien-eisentetracarbonyl (II), eine orange Flüssigkeit, ist mit allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Sie ist thermisch instabil und zersetzt

¹⁾ O. REIHLEN, A. GRUHL, G. HESSLING & O. PFRENGLE, Liebigs Ann. Chem. 482, 161 (1930).

²⁾ B. F. HALLAM & P. L. PAUSON, J. chem. Soc. 1958, 642.

³⁾ O. S. MILLS & G. ROBINSON, Proc. chem. Soc. 1960, 421.

⁴⁾ R. B. KING, T. A. MANUEL & F. G. A. STONE, J. inorg. nucl. Chemistry 16, 233 (1961); J. E. ARNET & R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. 83, 2954 (1961).

⁵⁾ F. S. KETTLE & L. E. ORGEL, Chemistry & Ind. 1960, 49.

⁶⁾ E. WEISS & W. HÜBEL, Angew. Chem. 73, 298 (1961); *idem*, Chem. Ber., im Druck.

sich auch bei Einwirkung von Luft und Licht. Langsame Zersetzung erfolgt sogar bei längerem Aufbewahren in einer Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur. Dabei entstehen Butadien-dieisen-octacarbonyl, Butadien, Eisenpentacarbonyl und Butadien-eisentricarbonyl. Im IR.-Spektrum zeigt die Verbindung drei starke Banden im Gebiet der CO-Valenzschwingungen (ca. 2000 cm^{-1}). Eine Bande mittlerer Intensität bei 1620 cm^{-1} wird der nicht koordinierten CC-Doppelbindung zugeordnet. Ihre Frequenz liegt somit zwischen der von Butadien (1592 cm^{-1}) und Buten-(1) (1645 cm^{-1}) und zeigt eine Verminderung der Konjugation im komplexgebundenen Butadien-Liganden an. Während freies Butadien bei 20° vorwiegend in der *trans*-Konfiguration vorliegt⁷⁾, hat man nach diesem Befund anzunehmen, dass die freie Drehbarkeit um die mittlere C...C-Bindung im Butadien-eisentetracarbonyl weniger eingeschränkt ist und die Isomerisierung der beiden Strukturen IIa und IIb (Fig. 1) leichter erfolgt. Sofern in der Komplexverbindung nicht andere Faktoren eine der beiden Strukturen mit koplanaren Liganden stabilisieren, darf man wohl eine ziemlich ungehinderte Drehbarkeit der beiden Butadien-Hälften gegeneinander erwarten.

Butadien-dieisen-octacarbonyl (III) ist im festen Zustand ziemlich luft- und lichtbeständig, zersetzt sich jedoch leicht in Lösung. Im IR.-Spektrum findet man gleichfalls nur drei intensive Banden der CO-Valenzschwingungen. Dagegen sind – ähnlich wie bei Butadien-eisentricarbonyl – keine C=C-Valenzschwingungen im Gebiet von 1600 cm^{-1} festzustellen, was darauf hinweist, dass beide CC-Doppelbindungen an π -Bindungen zum Eisen beteiligt sind.

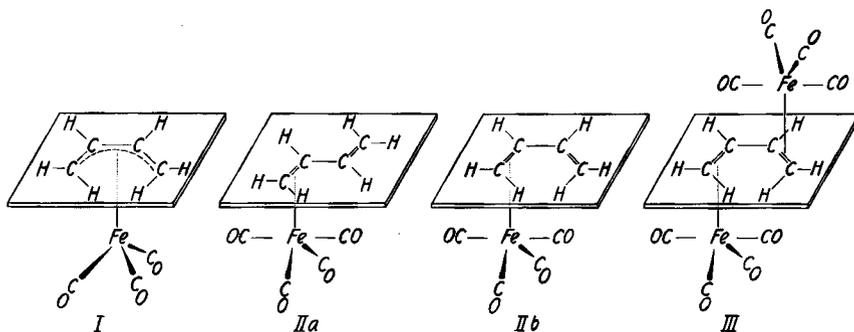


Fig. 1

Auf Grund von Dipolmomentmessungen können Strukturen, in denen beide $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen auf der gleichen Seite des etwa koplanar gedachten Butadien-Systems angeordnet sind, ausgeschlossen werden. Das Dipolmoment von III ($\mu_D < 1\text{ D}$) ist nämlich deutlich kleiner als dasjenige von II ($\mu_D = 1,94 \pm 0,05\text{ D}$). Die geringe Löslichkeit von Butadien-dieisen-octacarbonyl gestattete jedoch keine hinreichend genaue Bestimmung des Dipolmoments. Daher kann nicht zwischen der *cis*- und *trans*-Struktur (ähnlich wie bei IIb und IIa) unterschieden werden, für die sich als Momente 0 D bzw. $< 1\text{ D}$ erwarten lassen. (In Fig. 1, III, ist nur die *cis*-Verbindung abgebildet.)

⁷⁾ a) C. M. RICHARDS & J. R. NIELSEN, J. opt. Soc. America 40, 439 (1950); b) J. ASTON, G. SZASZ, H. W. WOOLEY & F. G. BRICKWEDDE, J. chem. Physics 14, 67 (1946); c) A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN & M. TRÆTTEBERG, Acta chem. scand. 12, 1221 (1958).

Reaktionen des Butadien-eisentetracarbonyls (II). In der Absicht, ein stabileres Derivat der Butadien-eisencarbonyl-Verbindung II darzustellen, wurde diese mit *Triphenylphosphin* bei 40° umgesetzt. Dabei tritt jedoch keine CO-Substitution durch Phosphin ein, sondern es bildet sich Triphenylphosphin-eisentetracarbonyl. Das Phosphin verdrängt also den schwächeren Komplexliganden Butadien aus seiner Verbindung.

Trockener *Chlorwasserstoff* reagiert mit II in Hexan oder Tetrachlorkohlenstoff bei 0° sofort unter Bildung eines gelben Niederschlages, dem allen Eigenschaften nach die Zusammensetzung $[C_4H_7Fe(CO)_4]Cl$ (IV) zukommt. Die Verbindung kann allerdings auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Sie zersetzt sich zum Teil bereits während der Darstellung und in stärkerem Masse beim Trocknen i. Vak., wobei eine deutliche Farbaufhellung eintritt. Der ionogene Charakter dieser Verbindung steht mit ihrer geringen Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln sowie mit der beobachteten Verschiebung der IR.-aktiven CO-Valenzschwingungen zu höheren Frequenzen in Übereinstimmung. Mit polaren Solventien, wie Aceton, Methanol oder Wasser, erhält man gelbe Lösungen, in denen Chlorid-Ionen nachzuweisen sind. Nach kurzer Zeit zersetzen sich diese Lösungen unter lebhafter Gasentwicklung, und es hinterbleiben π -Methallyl-eisentricarbonyl-chlorid, $C_4H_7Fe(CO)_3Cl$ (V), sowie Eisen(II)-chlorid. $C_4H_7Fe(CO)_3Cl$ ist identisch mit dem auch aus Butadien-eisentricarbonyl und HCl erhaltlichen Produkt und wird daher als *anti*-Isomeres (Fig. 2, V) formuliert⁸⁾.

Der Zerfall von trockenem IV erfolgt, wie bereits erwähnt, schon langsam bei Raumtemperatur und Normaldruck. Er wird durch Erwärmen oder Anlegen eines Vakuums stark beschleunigt. Als gasförmige Zersetzungsprodukte lassen sich CO und wenig Buten-(1) sowie HCl identifizieren. Auch hier enthält der Rückstand schliesslich π -Methallyl-eisentricarbonyl-chlorid und $FeCl_2$.

Die Bildung von IV und V aus II erfolgt offensichtlich auf folgende Weise (Fig. 2):

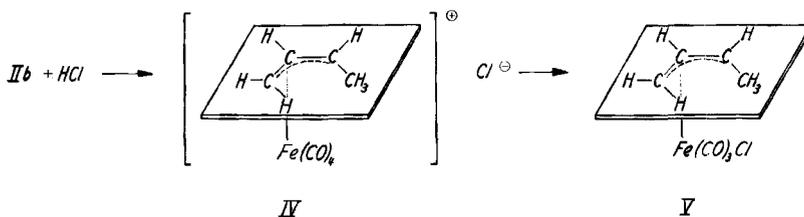
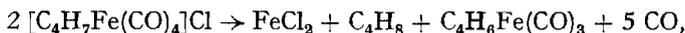


Fig. 2

Um die Bildung des *anti*-Isomeren von V zu erklären, hat man die Anlagerung eines Protons an *cis*-Butadien-eisentetracarbonyl anzunehmen. Es erscheint möglich, dass diesem Reaktionsschritt zunächst eine Protonierung des Eisenatoms in II vorausgeht und das primär gebildete $[C_4H_6FeH(CO)_4]^+$ sich dann erst in IV umlagert. Das Vorliegen einer Fe-H-Gruppe liess sich durch Untersuchung der kernmagnetischen Resonanz in Acetonlösung jedoch nicht nachweisen. Allerdings kann dieses negative Ergebnis auch durch die rasche Zersetzung des Primärproduktes bedingt sein. Ferner ist zu bedenken, dass die unvermeidliche Anwesenheit paramagnetischer Verbindungen ($FeCl_2$) die Messung der Protonenresonanz stark stört.

⁸⁾ F. J. IMPASTATO & K. G. IHRMAN, J. Amer. chem. Soc. 83, 3726 (1961).

Die bei der Zersetzung von IV beobachtete Bildung von FeCl_2 und Buten kann formal wie folgt formuliert werden:



der Reaktionsmechanismus ist jedoch unbekannt. Interessanterweise entsteht hierbei Buten-(1), wogegen IMPASTATO & IHRMAN⁸⁾ bei der Zersetzung von V in siedendem Benzol ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Buten-(2) erhielten, was auf einen andersartigen Reaktionsmechanismus hinweist.

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Reinigung der Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und hellem Tageslicht. Die Smp. und Sdp. sind nicht korrigiert. IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Instrument mit Gitter-Prismen-Austauscheinheit, Mod. 221, aufgenommen.

a) Darstellung von Butadien-eisentetracarbonyl und Butadien-dieisen-octacarbonyl.

– Butadien wurde unter Rühren in eine Suspension von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (72,3 g = 0,2 Mol) in *n*-Hexan (100 ml) bis zur Sättigung eingeleitet und dann das Gemisch auf 40° erwärmt. Unter weiterer Gasabsorption setzte sich das Dieisen-eneacarbonyl im Verlauf von 2–3 Std. quantitativ um. Aus der noch warm filtrierten, gelbbraunen Lösung kristallisierten beim Abkühlen auf 0° 3,0 g gelbes Butadien-dieisen-octacarbonyl (III) aus. Eine zweite Fraktion (2,3 g) wurde nach Abziehen von Lösungsmittel und Eisenpentacarbonyl (Abzug!) im Rotationsverdampfer erhalten. Das Filtrat wurde über eine kleine VIGREUX-Kolonnen bei verm. Druck destilliert und die Fraktionen in gekühlten Vorlagen (ca. –40°) aufgefangen. Nach einem Vorlauf von Eisenpentacarbonyl (ca. 7 g) ging Butadien-eisentetracarbonyl (II, 26,8 g = 60,3%) bei 28,2°/1,5 Torr über. Es enthielt allerdings kleine Mengen Butadien-eisentricarbonyl (I, Sdp. 45°/0,8 Torr), das sich auch durch erneute Destillation nicht entfernen liess, da es zum Teil bei der Destillation durch Zersetzung von II gebildet wird. Eine weitere Reinigung wurde durch frakt. Auskristallisation der Verunreinigung bei –78° erzielt, wie aus der Intensitätsabnahme der für I charakteristischen IR.-Absorptionsbande bei 2054 cm^{-1} (in CCl_4) ersichtlich war.

Als Destillationsrückstand erhielt man dunkelbraune Kristalle (7,1 g), die nach Umkristallisation aus Methanol weiteres III (4,0 g) lieferten, so dass dessen Gesamtausbeute 9,3 g = 23,9% d. Th. betrug.

Butadien-eisentetracarbonyl (II). $n_D^{25} = 1,5738$, $d_4^{25} = 1,3269$, Molrefr. $R_D = 55,2 \text{ cm}^3$.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{Fe}$ (221,99) Ber. C 43,28 H 2,72 Fe 25,16% Gef. C 43,15 H 2,90 Fe 25,12%

IR.-Absorptionsspektrum (in cm^{-1}) in Tetrachlorkohlenstoff: 3093 m, 3066 m, 3014 m, 2082 vs, 2003 vs, 1980 vs, 1620 s, 1487 m, 1480 sh, 1340 vw, 1289 w, 1202 s, 1015 w, 980 m; in Schwefelkohlenstoff: 920 w, 888 s, 660 w.

Zum Vergleich: *Butadien-eisentricarbonyl* (I). IR.-Absorptionsspektrum (in cm^{-1}) in Tetrachloräthylen: 3078 m, 3063 m, 3019 m, 2934 w, 2053 vs, 1985 vs, 1975 vs, 1479 m, 1473 sh, 1448 w, 1440 sh, 1368 w, 1200 m, 1171 w, 1046 w, 1020 vw, 978 vw, 949 vw; in Schwefelkohlenstoff: 922 w, 892 m, 786 w, 772 vw, 665 m.

Zersetzung bei Raumtemperatur: Eine Probe von II wurde unter Stickstoff in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 20° im Dunkeln aufbewahrt. Nach einigen Tagen kristallisierte durch Zersetzung gebildetes Butadien-dieisen-octacarbonyl aus. Die Mutterlauge enthielt, neben unverändertem Ausgangsprodukt, Butadien (IR.-spektroskopisch nachgewiesen) sowie Eisenpentacarbonyl und Butadien-eisentricarbonyl (durch frakt. Destillation nachgewiesen).

Butadien-dieisen-octacarbonyl (III). Beim Erhitzen in einer stickstoffgefüllten, abgeschmolzenen Kapillare werden die Kristalle ab etwa 82° dunkelbraun und sind bei 87° völlig zersetzt. Butadien-dieisen-octacarbonyl löst sich mässig in Aceton oder Methanol, wenig in Benzol oder Hexan und ist in Wasser unlöslich.

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_8\text{Fe}_2$ (389,88) Ber. C 36,96 H 1,55 Fe 28,65% Gef. C 37,19 H 1,59 Fe 27,90%

IR.-Absorptionsspektrum (in cm^{-1}) in Tetrachloräthylen: 3069 w, 3012 w, 2071 vs, 2004 vs, 1980 vs, 1480 vw, 1470 w, 1200 s, 1188 sh, 1043 w, 1013 vw; in Schwefelkohlenstoff: 924 w, 903 w, 771 w.

b) Umsetzungen von Butadien-eisentetracarbyl (II). – 1. *Mit Triphenylphosphin.*

Eine äquimolare Lösung von II (4,8 g, enth. wenig I) und Triphenylphosphin (5,5 g) in Benzol (25 ml) wurde in einer abgeschmolzenen Ampulle auf 40° erhitzt (6 Std.). Nach mehrtägigem Aufbewahren bei Raumtemperatur kristallisierte gelbes $[(C_6H_5)_3P]_2Fe(CO)_3$ aus (Zers. ca. 260°; 1,6 g = 11%). Aus dem Filtrat liessen sich durch Einengen und fraktionierte Kristallisation $(C_6H_5)_3PFe(CO)_4$ (gelbe Kristalle, Smp. 202° mit Zers.; 4,5 g = 51%) sowie nicht umgesetzte Ausgangsprodukte und wenig Butadien-eisentricarbyl isolieren.

2. *Mit Chlorwasserstoff.* In eine Lösung von II (13,93 g, enth. wenig I) in *n*-Hexan (40 ml) wurde unter Rühren bei 0° trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Ein sofort ausgefallener, feinkristalliner, gelber Niederschlag (IV) wurde nach einer Stunde abfiltriert, mit Hexan gewaschen und möglichst rasch bis zur angenäherten Gewichtskonstanz bei 18°/12 Torr getrocknet (13,31 g). Da bereits während der Darstellung teilweise Zersetzung eintrat, liess sich die Verbindung nicht rein erhalten. Nach den Analysenwerten lag ein Gemisch von ca. 85% IV ($C_8H_7O_4ClFe$) und 15% $FeCl_2$ vor.

Ber. C 31,6 H 2,3 Fe 25,0 Cl 20,0%
Gef. „ 31,2 „ 3,0 „ 23,6 „ 21,0%

Bei längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur, rascher bei Erwärmen, entwickelte IV Gase, und es bildeten sich vom Ausgangsprodukt gut unterscheidbare, gelbe Prismen von π -Methallyl-eisentricarbyl-chlorid (V). Eine bei 55°/760 Torr erhaltene Gasprobe enthielt CO (91%), HCl (3,9%) und Buten-(1) (5,1%, IR.-spektroskopisch nachgewiesen). Weitergehende Zersetzung trat bei reduziertem Druck (20°/1 Torr) ein; das Produkt verlor dabei innerhalb von 9 Std. 42% seines ursprünglichen Gewichts. Von den gasförmigen Zersetzungsprodukten liessen sich bei –195° beträchtliche Mengen HCl und Buten-(1) kondensieren. Die Umwandlung von IV in V wird durch polare Lösungsmittel oder Einbettungsmedien erheblich beschleunigt. So war in den IR.-Spektren von IV in Kaliumbromid stets die Anwesenheit von V (CO: 2090, 2040, 2005 cm^{-1}) festzustellen, während zusätzliche Banden bei 2144, 2100 und 2050 cm^{-1} dem unveränderten Ausgangsprodukt zuzuordnen sind. Zur präparativen Darstellung von V löste man IV (6,05 g) in Aceton (20 ml) und fügte etwas Wasser (1 ml) zu. Nach Beendigung der Gasentwicklung schied sich eine wässrige, $FeCl_2$ -haltige Schicht ab. Aus der überstehenden Aceton-Phase wurde nach Einengen und frakt. Kristallisation aus Hexan V (4,00 g = 93%) erhalten, das nach Smp. (57–58°), Analyse und IR.-Spektrum mit dem aus Butadien-eisentricarbyl und HCl dargestellten Produkt identisch war.

$C_7H_7O_3ClFe$ Ber. C 36,48 H 3,06 Cl 15,39 Fe 24,24%
(230,44) Gef. „ 36,86 „ 3,19 „ 14,8 „ 24,0 %

Dipolmessungen

Substanz	α_2	$\Delta \epsilon_{12}$	Δd_{12}	$\Delta D n_{12}^2$	Weitere Angaben
Butadien-eisentetracarbyl	0,0108	0,0610	0,0092		$P_{2\infty} = 132,4 \pm 3,1 \text{ cm}^3$ $D^{PE} = 55,2 \text{ cm}^3$ *) $\mu_D = 1,94 \pm 0,05 \text{ D}$
	0,0175	0,0945	0,0135		
	0,0222	0,1243	0,0181		
	0,0317	0,170	0,0250		
	0,0337	0,185	0,0266		
Butadien-eisentricarbyl	0,0123	0,0867	0,0096		$P_{2\infty} = 141,4 \pm 3,5 \text{ cm}^3$ $D^{PE} = 46,9 \text{ cm}^3$ **) $\mu_D = 2,15 \pm 0,05 \text{ D}$
	0,0267	0,1826	0,0204		
	0,0364	0,2471	0,0276		
Butadien-dieisen-octacarbyl	0,0019 ₁	0,0045	0,0027	0,0018	$P_{3\infty} = 120 \pm 8 \text{ cm}^3$ $D^{PE} = 100 \pm 4,2 \text{ cm}^3$ μ_D ca. 0,9 D
	0,0019 ₃	0,0043	0,0028	0,0017	
	0,0023 ₇	0,0056	0,0039	0,0022	
*) Aus den Werten der reinen Flüssigkeit $n_D^{25} = 1,5738$ und $d_4^{25} = 1,3244$.					
**) Aus den Werten der reinen Flüssigkeit $n_D^{25} = 1,5761$ und $d_4^{25} = 1,3682$.					

⁹⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 (1956).

¹⁰⁾ G. HEDESTRAND, Z. physikal. Chem., Abt. B2, 428 (1929).

IR.-Absorptionsspektrum in Kaliumbromid (in cm^{-1}): 3089 w, 2980 w, 2959 w, 2913 w, 2893 sh, 2860 w, 2090 vs, 2026 vs, 2000 vs, 1522 w, 1448 w, 1438 s, 1374 w, 1306 w, 1254 vw, 1210 w, 1120 w, 1056 m, 1024 m, 982 w, 938 m, 888 w, 855 m, 781 w.

c) Dipolmoment-Messungen (s. Tabelle). – Die Messungen wurden in Benzollösungen bei $25,0^\circ$ nach der bereits beschriebenen Methode⁹⁾ ausgeführt und nach HEDESTRAND¹⁰⁾ ausgewertet.

Wir danken Herrn Prof. G. BÉNÉ, Physikalisches Institut der Universität Genf, für die KMR-Messungen, Herrn S. LOSI für die Mithilfe bei der Ausführung der praktischen Arbeiten und Herrn Dr. K. NOACK für die IR.-Messungen. Der INTERNATIONAL NICKEL (MOND) COMPANY LTD. sind wir für die Überlassung von Eisenpentacarbonyl zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The preparation of two new π -olefin complexes, butadiene iron tetracarbonyl and butadiene di-iron octacarbonyl, is described and their structures are discussed. Butadiene iron tetracarbonyl adds hydrogen chloride with formation of an unstable cationic complex which decomposes easily, especially in polar solvents, with formation of π -methallyl iron tricarbonyl chloride.

Cyanamid European Research Institute, Cologny-Genf

138. A propos du jasmonate de méthyle et d'une céto-lactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ de l'essence absolue de jasmin

par Yves-René NAVES et Anghel Vladimir GRAMPOLOFF

(24 III 62)

DEMOLE, LEDERER & MERCIER viennent de décrire¹⁾ un constituant jusqu'alors inédit de l'essence absolue de jasmin, le jasmonate de méthyle, (-)-*cis*-pentène-2'-yl-2-oxo-3-cyclopentylacétate de méthyle, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ils ont déclaré à cette occasion qu'«il n'est pas exclu que la «céto-lactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ » isolée d'une essence de jasmin italienne par NAVES & GRAMPOLOFF²⁾ en 1942 soit, en réalité, un échantillon légèrement impur de jasmonate de méthyle».

Or, nous avons déduit la composition $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ des analyses de deux dérivés: la semicarbazone et la dinitro-2,4-phénylhydrazone; de nouvelles analyses ont confirmé les compositions élémentaires précédemment publiées. Nous avons éprouvé, une fois de plus, l'absence du groupe méthoxyle dans ces dérivés. Enfin, nous rappelons que la substance $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$, insoluble dans la solution d'hydrogencarbonate de sodium utilisée pour laver les cétones régénérées de leur combinaison avec le réactif P de GIRARD & SANDULESCO, s'est dissoute par contre aisément dans la solution d'hydroxyde de sodium à 20% d'où elle a été régénérée par dilution et par acidification.

Les spectres d'absorption infrarouge de la semicarbazone et de la dinitro-2,4-phénylhydrazone renferment l'absorption $\nu(\text{C}=\text{O})$ du groupe carboxylique à 1732 cm^{-1} , tandis que les absorptions correspondant aux vibrations de valence

¹⁾ E. DEMOLE, E. LEDERER & D. MERCIER, *Helv.* 45, 675 (1962).

²⁾ Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, *Helv.* 25, 1500 (1942).