

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).

(stretching) du groupe OH libre ou associé font défaut dans le spectre de la dinitro-phénylhydrazone. L'étude spectrométrique dans l'UV. établit que l'insaturation éthylénique n'est conjuguée ni au carbonyle, ni au carboxyle.

La dinitro-2,4-phénylhydrazone du jasmonate de méthyle fond à 43–65°, celle de l'acide jasmonique à 152–154°/157–159° (double fusion); leurs spectres infra-rouges développent une absorption à 1740 cm^{-1} . Ces dérivés sont par ces seuls caractères déjà différents de la dinitro-phénylhydrazone F. 166–166,5°, décrite en 1942.

Il n'est pas exclu que la céto-lactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ soit, comme le jasmonate de méthyle, proche parente de la jasnone qu'elle accompagne dans l'absolue de jasmin italienne. Les quantités de dérivés dont nous disposons *actuellement* ne nous permettent pas d'éprouver les hypothèses que l'on peut formuler à ce sujet.

Partie expérimentale

Les microanalyses sont dues à Mlle D. HOHL, les mesures spectrales à Mlle Y. SCHMIDELY.

Semicarbazone de la céto-lactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Le produit analysé en 1942:

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$	Calc. C 58,85	H 7,22	N 15,84%
(265,31)	Tr. „ 58,90	„ 7,17	„ 15,49%
a été analysé à nouveau:	Tr. „ 59,08; 58,79	„ 7,32; 7,13	„ 15,62; 15,97%

La recherche du groupe OCH_3 a été une nouvelle fois négative. Le spectre IR. sur une pâte dans le nujol est représenté par la Fig. 1. Le spectre UV. de la solution alcoolique montre λ_{max} 229,5 $\text{m}\mu$ avec ϵ 16000.

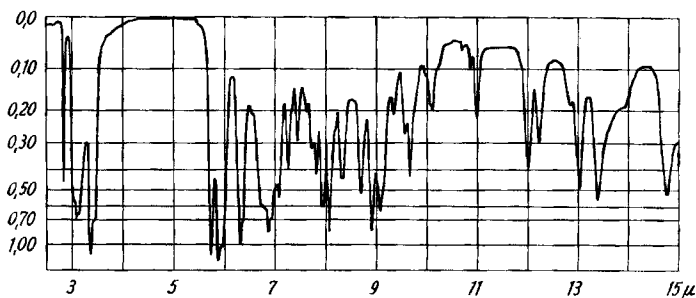


Fig. 1. Spectre IR. de la semicarbazone de la céto-lactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$

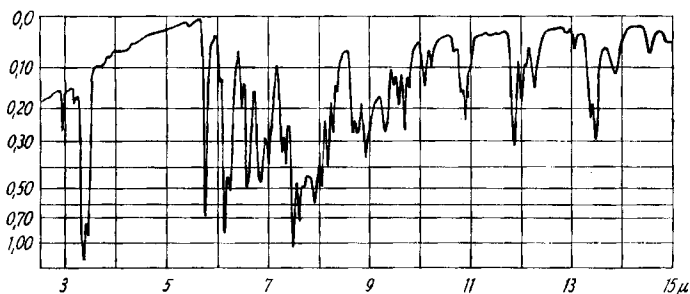


Fig. 2. Spectre IR. de la dinitro-2,4-phénylhydrazone de la céto-lactone $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$

Dinitro-2,4-phénylhydrazone de la céto-lactone $C_{12}H_{16}O_3$. Le produit analysé en 1942:

$C_{18}H_{20}O_6N_4$	Calc. C 55,66	H 5,19	N 14,42%
(388,37)	Tr. „ 55,82	„ 5,04	„ 14,76%
a été analysé à nouveau:	Tr. „ 55,85; 55,78	„ 5,01; 5,30	„ 14,25; 14,39%

La recherche du groupe OCH_3 a été une nouvelle fois négative. Le spectre IR. sur une pâte dans le nujol est représenté par la Fig. 2. Le spectre UV. de la solution alcoolique montre λ_{max} 359,0 $m\mu$ avec ϵ 23 500.

SUMMARY

The «keto-lactone» obtained twenty years ago by NAVES and GRAMPOLOFF from Italian jasmin absolute is quite different from the methyl jasmonate described by DEMOLE, LEDERER and MERCIER, and not an impure preparation of this ester, as advocated by these authors.

Laboratoires de recherches de GIVAUDAN Société Anonyme
Vernier-Genève

139. Über chelatbildende α -Aminocarbonsäure-thioamide

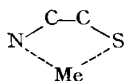
von J. Jenni, H. Kühne und B. Prijs

(26. III. 62)

Chelatkomplexe besitzen sowohl für die rein stereochemisch orientierte Koordinationschemie als auch für die analytische Chemie und insbesondere für die Biochemie grosses Interesse.

Während nun fast alle Ionen der Metalle des periodischen Systems Chelate bilden können, können als basische Haftstellen nur die nichtmetallischen Elemente der V. und VI. Gruppe fungieren. Von diesen sind Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel die wichtigsten.

Das Koordinationsvermögen der verschiedenen Metallionen gegenüber N-, O-, S- und P-Atome tragenden basischen Haftstellen wurde von SIDGWICK¹⁾ vergleichend untersucht. Als Beitrag zu diesem Problem schien es von Interesse, die Stabilität der Chelatkomplexe mit Verbindungen folgender allgemeiner Struktur zu untersuchen:



Diese Konfiguration ist z. B. im Cysteamin, $HS-CH_2CH_2-NH_2$, das als Strahlenschutzmittel sehr wirksam ist, vorhanden. Wir interessieren uns nun für die Eigenschaften der ebenfalls diese komplexbildende Struktur aufweisenden²⁾ α -Aminocarbonsäure-thioamide $R-CH(NH_2)-CSNH_2$.

1) N. V. SIDGWICK, *The Electronic Theory of Valency*, London 1927; *J. chem. Soc.* 1941, 433; vgl. auch J. KLEINBERG, W. J. ARGERSINGER & E. GRISWOLD, *Inorganic Chemistry*, Boston 1960, p. 260ff.

2) Hinweise darauf, dass das S- und nicht das N-Atom der Thioamidgruppe als basische Haftstelle bei der Chelatkomplexbildung fungiert, sind z. B. aus den Befunden von N. V. SIDGWICK¹⁾ und P. C. RÅY³⁾ zu entnehmen.

3) P. C. RÅY, *J. chem. Soc.* 115, 871 (1919).