

- [6] a) R. JOLY, J. WARNANT & J. JOLLY, D.B.P. 1 229 526. – b) *Ibidem*, D.B.P. 1 232 577.
 [7] J. J. BROWN & S. BERNSTEIN, *Steroids* 8, 87 (1966).
 [8] ROUSSEL-UCLAF, Niederländisches Patent 6517141.
 [9] G. NOMINÉ, R. BUCOURT & M. VIGNAU, U.S.P. 3 052 672.
 [10] J. S. MILLS, J. BARRERA, E. OLIVARES & H. GARCÍA, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 5882 (1960).
 [11] Y. KAWAZOE, Y. SATO, M. NATSUME, H. HASEGAWA, T. OKAMOTO & K. TSUDA, *Chem. pharmaceut. Bull. (Japan)*, 10, 338 (1962).
 [12] J. PÉREZ RUCLAS, J. IRIATE, F. A. KINCL & C. DJERASSI, *J. org. Chemistry* 23, 1744 (1958); A. D. CROSS, E. DENOT, R. ACEVEDO, R. URQUIZA & A. BOWERS, *ibid.* 29, 2195 (1964).
 [13] M. MOUSSERON-CANET & J. C. GUILLEUX, *Bull. Soc. chim. France*, 1966, 3858.
 [14] S. G. LEVINE, N. H. EUDY & C. F. LEFFLER, *J. org. Chemistry* 31, 3995 (1966).
 [15] L. VELLUZ, M. LEGRAND & M. GROSJEAN in «Optical Circular Dichroism», Verlag Chemie, Weinheim 1965, p. 128; P. CRABBÉ in «Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry» Holden-Day, San Francisco 1965, p. 210.
 [16] J. KALVODA, CH. KRÄHENBÜHL, P. A. DESAULLES & G. ANNER, *Helv.* 50, 281 (1967).
 [17] H. L. DRYDEN, G. M. WEBBER, R. R. BURTNER & J. A. CELLA, *J. org. Chemistry* 26, 3237 (1961).
 [18] M. PERELMAN, E. FARKAS, E. J. FORNEFELD, R. J. KRAAY & R. T. RAPALA, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 2402 (1960).
 [19] G. NOMINÉ & R. BUCOURT, U.S.P. 3 033 856.

150. Sur les spectres d'absorption infrarouge, entre 2,5 et 16 μ , de semicarbazones

par Yves-René Naves, André Jacot-Guillarmod et Cornélia Rodica Zanesco

(23 V 67)

Les semicarbazones présentent au moins trois régions d'absorption infrarouge hautement caractéristiques: celles des vibrations de valence $\nu(\text{N-H})$, entre 3500 et 3000 cm^{-1} ; celle de la bande dite amide I, entre 1750 et 1650 cm^{-1} , et enfin celle de la bande dite amide II, entre 1600 et 1550 cm^{-1} .

Nous nous sommes bornés, au cours du présent travail, à relier les particularités relevées dans chacune de ces régions d'absorption à la structure du produit étudié à l'état solide, sans chercher à préciser expérimentalement la nature des absorptions. Notre but très immédiat était de créer des moyens de connaître le type structural de l'aldéhyde ou de la cétone, convertis en semicarbazone. L'étude d'un plus grand nombre de semicarbazones (nous en avons examiné cent vingt), l'extension des mesures au proche infrarouge, l'usage de solutions, la deutériation, l'étude de la polarisation d'absorption sont des objectifs dont le présent travail laisse pressentir l'intérêt. Il y a lieu toutefois de noter que la plupart des semicarbazones sont fort peu solubles dans les solvants apolaires dont l'emploi serait nécessaire pour faire varier les associations intermoléculaires.

Les spectres de vingt-cinq semicarbazones ont été étudiés par DAVISON & CHRISTIE [1], ceux de dix par SHAGIDULLIN, SATTAROVA, RAEVSKII, BUDNIKOV & KITAEV [2] sur des dispersions dans l'huile de vaseline [1] [2], ou dans un hydrocarbure perfluoré [2], ou encore avec le chlorure de potassium [1]. Pour notre part, nous avons pastillé les semicarbazones à 0,5% avec le bromure de potassium et nous avons utilisé

un spectromètre PERKIN-ELMER à réseaux, modèle 521, en répétant les enregistrements entre 5,5 et 7 μ avec une expansion d'échelle de 5 et avec un gain réduit de 3,3 à 2,0.

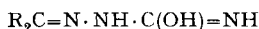
Les résultats de nos mesures diffèrent quelque peu de ceux des auteurs précités (v. tableau). Les différences portent surtout sur la région de 5,5 à 7 μ et nous devons les attribuer à la meilleure précision de nos déterminations.

Bandes d'absorption IR. de semicarbazones dans la région de 1750 cm^{-1} à 1500 cm^{-1}

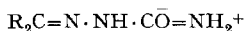
Semicarbazone de	Référence	Fréquences (intensités)			
acétone	[1]	1690 (6)	1650 (2)	1624 (3)	
	[2]	1690 (FF)	1650 (m)	1620 (m)	
	nos mesures	1687 (F); 1677 (FF) 1672 (FF)	1634 (m)	1617 (F); 1613 (F)	
heptanal	[1]	1685 (5)	1650 (6)	1625 (7)	
	nos mesures	1684 (F); 1679 (FF)	1648 (m); 1642 (F)	1624 (m); 1617 (F) 1612 (FF)	
benzaldéhyde	[1]	1700 (6)	1660 (7)	1607 (8)	
	[2]	1698 (F)	1659 (F)	1608 (FF)	
	nos mesures	1687 (FF)	1654 (m); 1648 (m) 1640 (F)	1602 (FF); 1594 (FF)	
acétophénone	[1]	1750 (9)		1590 (9)	
	[2]	1748 (FF)	1674 (ép.)	1614 (ép.)	1584 (FF)
	nos mesures	1732 (FF)	1678 (f)	1602 (f)	1577 (FF)

Nous allons étudier les absorptions par région.

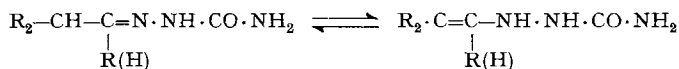
1) *Région de 3500 à 3000 cm^{-1}* . Les absorptions des semicarbazones dans cette région montrent l'absence d'énolisation. Une forme énolique telle que:



paraît exclue car l'absorption due à OH libre ou associé fait défaut. Il est vrai que dans les formes associées, elle peut être réduite en intensité et se trouver alors obscurcie par les absorptions $\nu(\text{N}-\text{H})$ dans la même région. Mais on peut concevoir que des formes de résonance existent sans tautomérie, p. ex.



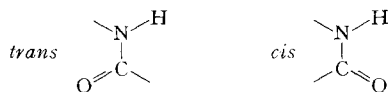
comme aussi, avec certaines semicarbazones, une tautomérie



Les absorptions constatées sont relatives:

– aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique du groupe NH_2 . Elles se situent chez les amides en général, ainsi que l'on sait, autour de 3350 et de 3180 cm^{-1} [3]. Dans les spectres des semicarbazones, $\nu_a(\text{NH}_2)$ est généralement aiguë et presque constante en position, ce qui signifie que le groupe NH_2 est relativement inerte, soit comme donneur, soit comme accepteur d'électrons, pour établir des ponts d'hydrogène et que, dans les associations intermoléculaires, c'est le groupe NH qui intervient comme partenaire du C=O plutôt que NH_2 .

– aux vibrations de valence du groupe NH. Les associations intermoléculaires où intervient le groupe semblent être à l'origine de la multiplicité des absorptions, attribuables en particulier à l'existence d'isomères de rotation:



auxquels correspondraient des formes d'association étendues ou repliées. On admet que les absorptions correspondant à $\nu(\text{N-H})$ se situent respectivement entre 3320 et 3270 cm^{-1} et entre 3180 et 3140 cm^{-1} [4]. La seconde région comporte aussi l'absorption $\nu_s(\text{NH}_2)$.

Le groupe NH amidique peut donner lieu en outre à une faible absorption d'environ 3080 cm^{-1} [5]. Cette absorption est distincte de $\nu(\text{C-H})$ que l'on rencontrerait dans cette région (3095 à 3075 cm^{-1}), et qui pourrait être due à des groupes $\text{CH}_2=\text{CH-}$ ou $\text{CH}_2=\text{C}<$; elle existe en effet en l'absence de ces groupes.

Outre ces absorptions, on se trouve exposé à rencontrer des harmoniques des bandes amide et, dans le cas des semicarbazones aromatiques, d'autres bandes. L'identification de l'origine des absorptions d'intensités moyennes ou faibles est compliquée par l'existence de ces harmoniques aussi bien que par celle de bandes de couplages ou de superpositions.

DAVISON & CHRISTIE ont déduit de leurs mesures pour: $\nu_a(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{NH})$ 3460 \pm 16 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{NH})$ 3370 à 2800 cm^{-1} .

Nos observations sont ainsi résumées:

Semicarbazones de cétones saturées en α , β . – A l'exception de la semicarbazone de l'acétone dont l'absorption est franchement aberrante, toutes montrent des absorptions $\nu(\text{NH}_2)$ intenses entre 3475 et 3445 cm^{-1} et entre 3195 et 3175 cm^{-1} . La seconde d'entre elles est accompagnée d'absorptions généralement mineures, entre 3340 et 3330 cm^{-1} , 3290 et 3250 cm^{-1} et 3150–3135 cm^{-1} . Celle de 3290–3250 cm^{-1} peut être relativement intense, parfois même dans la mesure de la bande $\nu_s(\text{NH}_2)$ (isomenthone: 3290 cm^{-1} ; cyclohexanone: 3252 cm^{-1} ; méthyl-1-cyclohexanone: 3285 cm^{-1} ; dihydro- β -ionone: 3250 cm^{-1} ; tétrahydrovétivone: 3270 cm^{-1}). Nous sommes portés à expliquer ce fait par un accroissement des formes associées engageant les formes *trans* évoquées plus haut. Il convient de souligner que dans le spectre de ces semicarbazones se développe, à côté de la bande 1686 cm^{-1} environ de la région amide I, une bande renforcée située entre 1680 et 1672 cm^{-1} .

Semicarbazones des cétones α , β -insaturées (conjugaison phénylique exclue). Elles donnent lieu aux mêmes remarques que les produits dont il vient d'être question. Mais l'on constate en outre, dans certains cas de ramification sur le carbone α , que l'absorption entre 3150 et 3135 cm^{-1} est intensifiée et dans ces cas, la bande amide I est repoussée vers les hautes fréquences (méthyl-2-phényl-1-butène-1-one-3; méthyl-2-(*p*-anisyl)-1-butène-1-one-3; également avec les alkylidènes- α -cyclopentanones).

Semicarbazones d'acétophénones et d'analogues. L'absorption de 3290 à 3250 cm^{-1} est renforcée pour le dérivé de la *p*-méthyl-butyrophénone et celui de la *p*-méthoxy-acétophénone; simultanément se révèle une puissante absorption de 1678–1676 cm^{-1} . Lorsque l'absorption de 3150–3135 cm^{-1} est intense (acétophénone; *p*-éthyl-acéto-

phénone; *p*-(*t*-butyl)-acétophénone, *p*-(*t*-amyl)-acétophénone), la bande amide I est simultanément déplacée vers les hautes fréquences.

Semicarbazones d'aldéhydes saturés en α . L'absorption $\nu_a(\text{NH}_2)$ peut s'abaisser jusqu'à 3430 cm^{-1} . Elle est accompagnée de trois bandes, le plus souvent d'intensités voisines, situées respectivement entre 3290 et 3280 , 3180 et 3150 , 3055 et 3045 cm^{-1} . La seconde inclut visiblement $\nu_s(\text{NH}_2)$; la première correspondant à $\nu(\text{N-H})$. On observe chez certains dérivés un affaiblissement de la première et, simultanément, un renforcement de la seconde bande et, dans ce cas, l'absorption de 1680 – 1670 cm^{-1} est, elle aussi, renforcée. On peut alors admettre que les structure *cis* sont avantageées. Chez les semicarbazones de *n*-alcénals, la bande située entre 3280 et 3270 cm^{-1} est aussi plus intense.

Semicarbazones d'aldéhydes α,β -insaturés (conjugaison phénylique exclue). Les trois bandes sont situées, respectivement, entre 3295 et 3250 ; 3195 et 3170 ; 3070 et 3050 cm^{-1} . Le dérivé de l'aldéhyde α -amylcinnamique montre une absorption de 3145 cm^{-1} alors que la bande amide I est portée à 1740 cm^{-1} .

Semicarbazones de benzaldéhydes. Les bandes sont entre 3290 et 3275 ; 3195 et 3180 ; 3068 et 3048 cm^{-1} . Chez les dérivés de l'hydroxy-4-diméthoxy-3,5-benzaldéhyde (aldéhyde syringique) et de l'hydroxy-4-méthoxy-3-benzaldéhyde (vanilline) la première est presque effacée. Chez ce dernier et chez celui de l'héliotropine apparaît une absorption entre 3165 et 3160 cm^{-1} qui pourrait être $\nu(\text{N-H})$ dans la structure distinguée cette fois de $\nu_s(\text{NH}_2)$, et chez ces semicarbazones, la bande amide I est portée vers les fréquences élevées.

D'une façon générale, chez toutes ces semicarbazones, les absorptions $\nu_a(\text{NH}_2)$ et $\nu_s(\text{NH}_2)$ varient peu en fréquence. Elles se trouvent, respectivement, entre 3490 et 3430 cm^{-1} et entre 3195 et 3150 cm^{-1} . On ne relève d'anomalie que pour le dérivé du *p*-méthyl-phénylacétaldéhyde avec des absorptions de 3512 et 3395 cm^{-1} , en place d'absorption comprise entre 3490 et 3430 cm^{-1} ; il y a aussi dans ce cas défaut d'absorption entre 3290 et 3280 cm^{-1} .

Nous avons étudié, pour comparaison, plusieurs phényl-4-semicarbazones (acétophénone, nonène-2-al, décène-2-al, dodécène-2-al; méthyl-3-citral *trans*). Les absorptions $\nu(\text{NH}_2)$ font évidemment défaut; celles $\nu(\text{N-H})$ se situent entre 3360 et 3350 cm^{-1} (*F*); 3185 et 3180 cm^{-1} (*m*) et 3100 et 3090 cm^{-1} (*mF*). Elles correspondent bien aux valeurs observées sur les semicarbazones de ces mêmes produits, mais les rapports entre intensités sont évidemment différents.

2) *Région de 1750 à 1570 cm⁻¹*. L'origine de la bande dite amide I demeure fort controversée. Toutefois, SHAGIDULLIN et coll. [2] ont rendu hautement vraisemblable qu'il s'agit de $\nu(\text{C=O})$, ceci en comparant les spectres de semicarbazones avec ceux de thiosemicarbazones. Ils ont constaté que lorsque la substance est dissoute dans CCl_4 , la fréquence est abaissée et qu'après deutériation, l'intensité est affaiblie.

Ainsi qu'on vient de le voir, il existe un rapport entre la position de cette bande et les intensités relatives des absorptions $\nu(\text{N-H})$ selon que NH se trouve en relation *cis* ou *trans* avec C=O. Des liaisons intermoléculaires actives, mettent donc en cause, à la fois, NH et CO. Nous nous écartons ici des vues de SHAGIDULLIN et coll. qui, sans exclure les associations de ce type, jugent favorisées les associations par le groupe NH_2 .

Dans un certain nombre de cas, l'absorption présente un fort maximum entre 1686 et 1682 cm^{-1} , accompagné d'effets plus faibles sommés à 1700, 1695 et 1679 cm^{-1} .

Dans quelques cas déjà mentionnés, ces absorptions sont transférées «en bloc» vers des fréquences élevées; dans d'autres, plus nombreux parmi l'ensemble des observations rapportées ici, il y a renforcement de l'absorption de basse fréquence, dont le maximum se trouve, suivant les cas, entre 1680 et 1665 cm^{-1} .

Plusieurs des absorptions secondaires observées dans cette région peuvent avoir leurs origines dans des vibrations de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$.

DAVISON & CHRISTIE ont envisagé que, chez les semicarbazones des benzaldéhydes et des acétophénonnes substituées, la valeur de $\nu(\text{C}=\text{O})$ pourrait être reliée à la constante de HAMMETT. L'absorption permettrait d'apprécier le sens et l'importance des déplacements électroniques pour autant qu'il y ait transmission d'effets à travers le chaînon hydrazinique $=\text{N}-\text{NH}-$. Mais il est évident que pour ce faire, il faudrait considérer les valeurs $\nu(\text{C}=\text{O})$ mesurées sur des solutions diluées, dans un solvant apolaire, conditions dans lesquelles les forces intermoléculaires, particulièrement puissantes dans l'état cristallisé, deviennent négligeables [6]. Le rapprochement entre les valeurs que nous avons mesurées et les constantes de HAMMETT relatives aux *p*-substitutions [7] des semicarbazones étudiées par nous s'est révélé discordant, ainsi qu'on pouvait le présumer.

Les semicarbazones des aldéhydes saturés montrent un fort déplacement de $\nu(\text{C}=\text{O})$ vers les basses fréquences avec des absorptions intenses à 1684 et 1679 (*n*-C₆ et *n*-C₇), à 1676, 1665 et 1670 (*n*-C₉) et à 1670 et 1664 cm^{-1} (*n*-C₁₂).

L'absorption très forte de 1702–1701 cm^{-1} des semicarbazones des *trans*-nonène-2-al; décène-2-al et dodécène-2-al est accompagnée d'une autre absorption, de 1658–1654 cm^{-1} presque aussi intense. Cette bande fait défaut dans les spectres des phényl-4-semicarbazones correspondantes. Il ne s'agit donc pas d'une absorption $\nu(\text{C}=\text{C})$ renforcée par la conjugaison avec C=N.

3) *Région de 1670 à 1610 cm⁻¹*. Cette région renferme des absorptions qui correspondent aux vibrations de valence $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ et aux vibrations de déformation $\delta(\text{NH}_2)$. L'absorption $\nu(\text{C}=\text{N})$ est généralement faible, au contraire de $\delta(\text{NH}_2)$, et ne peut guère être observée dans des conditions ordinaires. L'influence de la conjugaison entre C=N et C=C est peu marquée. Les absorptions $\nu(\text{C}=\text{C})$ ont, comme on le sait, des intensités fort inégales: on peut s'attendre à voir mis en évidence $>\text{C}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et, à un moindre degré $>\text{C}=\text{CH}-$ et $-\text{CH}=\text{CH}-$, en particulier chez les dérivés de bas poids moléculaire. Les absorptions d'origine aromatique sont bien marquées.

Une systématique relative à $\nu(\text{C}=\text{N})$ et à diverses substances, dont des semicarbazones, a été publiée par FABIAN, LEGRAND & POIRIER [8] et un résumé par PHILLIP [9].

Les spectres de semicarbazones des cétones α -saturées renferment de faibles absorptions vers 1664–1662; 1648–1646 et 1642–1641 cm^{-1} . Il s'y ajoute, dans le cas des cétones insaturées, les absorptions $\nu(\text{C}=\text{C})$, éventuellement renforcées par conjugaison. Chez les semicarbazones des acétophénonnes, une absorption d'origine aromatique se trouve entre 1622 et 1618 cm^{-1} .

On observe, chez les semicarbazones d'aldéhydes α -saturés, des absorptions d'environ 1658–1655, 1648, 1642 et 1632–1624 cm^{-1} . Les suivantes sont relativement intenses: 1642 (*n*-C₆ et *n*-C₇); 1637 (*n*-C₉) et 1626 cm^{-1} (*n*-C₁₂).

Les semicarbazones des benzaldéhydes montrent des absorptions de 1664–1656; 1650–1648 et 1642–1637 cm^{-1} . La bande de 1640 cm^{-1} est relativement forte chez le dérivé du benzaldéhyde, celle de 1637 cm^{-1} chez celui de l'ansaldéhyde. SHAGIDULLIN *et al.* ont noté l'existence d'une bande intense chez le premier des deux: elle n'existe pas pour la thiosemicarbazone.

L'absorption voisine de 1660 cm^{-1} n'apparaît, dans la plupart des cas, que comme un épaulement à la puissante bande amide I, mais dans le cas où celle-ci est portée vers les grandes longueurs d'onde, elle s'en dégage nettement (*p*-tolylaldéhyde et héliotropine: 1664 cm^{-1}).

La complexité de l'absorption dans cette région peut aussi provenir du fait que certaines bandes auraient leur origine dans des vibrations qui ne sont pas localisées dans des groupements restreints d'atomes.

4) *Région de 1610 à 1500 cm^{-1}* . Cette région renferme, à côté éventuellement de puissantes absorptions d'origine aromatique, les fortes absorptions dites *amide II* et, entre 1535 et 1500 cm^{-1} , des bandes plus faibles, qui sont vraisemblablement dues à des couplages entre la vibration de déformation plane $\delta(\text{NH})$ et la vibration de valence $\nu(\text{C-N})$ (amide III, région de 1290 cm^{-1}), la liaison -C-N prenant un caractère de double liaison à cause de sa résonance avec C=O [10].

L'absorption amide II paraît correspondre à une vibration de déformation $\delta(\text{N-H})$ [11] et on la retrouve sensiblement à la même fréquence, à 7 ou 8 cm^{-1} près, chez les phényl-4-semicarbazones [11].

DAVISON & CHRISTIE ont situé cette bande chez les semicarbazones à 1585 \pm 10 cm^{-1} . Ceci est vérifié par nos mesures dans la plupart des cas.

Semicarbazones des cétones saturées α, β . La fréquence est parfois abaissée jusqu'à 1565 cm^{-1} et parfois dédoublée (dihydrocarvone: 1570; tétrahydro-carquéjone: 1570; hexahydro-carquéjone: 1577/1572; dihydro- β -vétivone: 1565 cm^{-1}).

Semicarbazones des cétones insaturées α, β . Il en est de même que dans le cas précédent (carvotanacétone: 1572/1565; pulégone: 1569; β -vétivone: 1564; jasmonate de méthyle: 1565 cm^{-1}).

Semicarbazones d'acétophénones. L'absorption est en général voisine de 1580 cm^{-1} . On trouve parmi les exceptions les dérivés des *p*(-*t*-butyl)-acétophénone: 1556; *p*(-*t*-amyl)-acétophénone: 1565; acétovératrone: 1564/1562 cm^{-1} .

Semicarbazones d'aldéhydes saturés en α . L'absorption est voisine de 1592–1590 cm^{-1} dans la majorité des cas. On la rencontre à 1612–1610 cm^{-1} chez les dérivés de l'hexanal et de l'heptanal. Elle descend parfois jusqu'à 1572 cm^{-1} .

Semicarbazones d'aldéhydes α, β -insaturés. L'absorption se trouve le plus souvent entre 1587 et 1583 cm^{-1} . Chez les dérivés de l'aldéhyde cinnamique et de ses produits de substitution, les bandes aromatiques sont si intenses qu'une attribution devient difficile. Exceptions dans la position de la bande amide II: dérivés des *trans*-citral: 1571; *trans*-méthyl-3-citral: 1595; β -cyclocitral: 1576; isolavandulal: 1591 cm^{-1} .

Semicarbazones des benzaldéhydes. La bande amide II est voisine de bandes aromatiques mais elle est la plus intense. Elle se trouve entre 1596 et 1576 cm^{-1} .

5) *Autres régions*. SHAGIDULLIN *et al.* ont attribué une absorption de semicarbazones d'aldéhydes voisine de 880 cm^{-1} à la vibration de déformation $\delta(\text{C-H})$ dans le groupe

–CH=N–. On sait que chez les aldéhydes, la vibration $\delta(\text{C-H})$ dans –CHO est généralement faible. On l'a située entre 975 et 795 cm^{-1} [12]. Elle est peu appropriée aux corrélations entre spectres et structures.

Les semicarbazones des cétones saturées et des acétophénones ne montrent que des absorptions faibles entre 950 et 850 cm^{-1} ; au contraire des dérivés de cétones α, β -insaturées et d'aldéhydes. Les semicarbazones des *trans*-alcène-2-als ($n\text{-C}_9$, $n\text{-C}_{10}$, $n\text{-C}_{12}$) donnent deux bandes: 894–888 et 860–858 cm^{-1} ; celles des benzaldéhydes: 950–944 et 864–856 cm^{-1} , et celles de la plupart des dérivés des autres aldéhydes entre 950 et 920 et entre 895 et 856 cm^{-1} .

Une vibration gauche $\delta(\text{N-H})$ (amide V) donne lieu à une absorption voisine de 700 cm^{-1} . DAVISON & CHRISTIE la situent vers $767 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$; SHAGIDULLIN *et al.*, fort libéralement, entre 800 et 700 cm^{-1} .

Enfin signalons l'existence, dans les spectres de la plupart des semicarbazones, d'une absorption forte et diffuse, dont le maximum apparaît entre 500 et 450 cm^{-1} . Parmi les exceptions, relevons les cas des dérivés des anisaldéhyde, cuminaldéhyde, phénylacétaldéhyde et *p*-méthylphényl-acétaldéhyde, pour lesquels cette région est transparente et se trouve encadrée par deux fortes absorptions qui peuvent avoir leurs origines dans le noyau aromatique [13]. Cette forte absorption entre 500 et 450 cm^{-1} pourrait être attribuée à $\delta(\text{C-O})$.

Partie expérimentale. – Chacune des semicarbazones étudiées a été authentifiée par sa préparation et par l'analyse élémentaire. Dans le cas où la stéréochimie de la cétone ou de l'aldéhyde est imprécise, le F. (corrige) du dérivé est mentionné. Les semicarbazones ont été soigneusement débarrassés de toute trace de solvant de cristallisation par chauffage sous 1–2 Torr [14].

Semicarbazones de cétones saturées en α, β : d'acétone, $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}_3$; de pentanone-3, $\text{C}_6\text{H}_3\text{ON}_3$; d'octanone-2, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}_3$; d'octanone-3, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de nonanone-2, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; de nonanone-3, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; de décanone-2, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}_3$; d'undécane-2, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de méthyl-2-heptène-2-one-6, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON}_3$; de diméthyl-2,3-heptanone-6, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; de diméthyl-2,3-heptène-2-one-6, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de diméthyl-2,6-octanone-7, $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{ON}_3$; de thuyacétone, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de méthyl-3-octène-3-one-7, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de triméthyl-2,2,3-octène-3-one-7, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}_3$; de géranylacétone, $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de diméthyl-2,6-undécène-2-one-10, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; d'hexahydropseudoionone, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{ON}_3$; d'hexahydrofarnésylacétone, $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{ON}_3$.

– de phényl-1-hexanone-3, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; d'anisylbutanone-3, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$; de curcumone, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; d'acide géronique, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$; d'homoterpényl-méthyl-cétone, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_3$.

– de méthyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_3$; de *n*-butyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de *n*-hexyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ON}_3$; de *n*-heptyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de *n*-octyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; de β -phényléthyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de γ -phénylpropyl-2-cyclopentanone, $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{ON}_3$.

– de cyclohexanone, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_3$; de méthyl-2-cyclohexanone, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$; de *n*-heptyl-2-cyclohexanone, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; d'isomenthone, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; de (–)-dihydrocarvone F. 189–190°, $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$; de (\pm)-hexahydrocarquijone F. 146–148°, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; de (\pm)-hexahydrocarquijone F. 196–197°, $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}_3$; de dihydro- α -ionone, $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de dihydro- β -ionone, $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de dihydro- α -irone F. 172–172,5°, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; de dihydro-méthyl-2- α -irone F. 190,5–191,5°, $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{ON}_3$; de tétrahydro-ionone F. 183–184°, $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; de tétrahydro-irone F. 201–202°, $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ON}_3$; de dihydro- β -vétivone, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de tétrahydro- β -vétivone F. 162–163°, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ON}_3$.

Semicarbazones de cétones α, β -insaturées: de pseudoirone F. 190–190,5°, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{ON}_3$; de méthyl-9-pseudoirone F. 178–178,5°, $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ON}_3$; de farnésylidène-acétone, $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{ON}_3$.

– de phényl-1-pentène-1-one-3, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$; de benzylidène-2-butanone-3, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$; de *p*-toluylidène-acétone, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ON}_3$; d'anisylidène-acétone, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$; d'anisylidène-2-butanone-3, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$.

- d'élsholtziane, $C_{11}H_{17}ON_3$.
- d'isopentylidène-2-cyclopentanone, $C_{11}H_{19}ON_3$; de *n*-hexylidène-2-cyclopentanone, $C_{12}H_{21}ON_3$; de *n*-octylidène-2-cyclopentanone, $C_{14}H_{25}ON_3$; de jasmonate, $C_{12}H_{19}ON_3$; de jasmonate de méthyle, $C_{14}H_{23}O_3N_3$; de β -phényléthylidène-2-cyclopentanone, $C_{14}H_{17}ON_3$.
- de *p*-méthyl-tétrahydro- A_3 -acétophénone, $C_{10}H_{17}ON_3$; de pipéritone, $C_{11}H_{19}ON_3$; de pulégone, $C_{11}H_{19}ON_3$; d'eucarvone, $C_{11}H_{17}ON_3$; de verbénone, $C_{11}H_{17}ON_3$; d'isothuyone de WALLACH, $C_{11}H_{19}ON_3$; de carvotanacétone, $C_{11}H_{19}ON_3$; d'isotétrahydrocarquéjone, $C_{11}H_{19}ON_3$; de ω -acétylcamphène, $C_{13}H_{21}ON_3$.
- de β -ionone, $C_{14}H_{23}ON_3$; de β -irone, $C_{15}H_{25}ON_3$; de méthyl-2- α -ionone, $C_{15}H_{25}ON_3$; de méthyl-2- β -ionone, $C_{15}H_{25}ON_3$; de méthyl-2- α -irone F. 214–216°, $C_{16}H_{27}ON_3$; de β -vétivone, $C_{16}H_{25}ON_3$.
- Semicarbazones d'acétophénones*: d'acétophénone, $C_9H_{11}ON_3$; de *p*-méthyl-acétophénone, $C_{10}H_{13}ON_3$; de *p*-éthyl-acétophénone, $C_{11}H_{15}ON_3$; de *p*-(*t*-butyl)-acétophénone, $C_{13}H_{19}ON_3$; de *p*-(*t*-amyl)-acétophénone, $C_{14}H_{21}ON_3$; de *p*-méthoxy-acétophénone, $C_{10}H_{13}O_2N_3$; d'acétovératrone, $C_{11}H_{15}O_3N_3$; de *p*-tolyl-1-butanone-3, $C_{12}H_{17}ON_3$; de phényl-1-heptanone-1, $C_{14}H_{21}ON_3$.
- Semicarbazones d'aldéhydes saturés en α* : d'hexanal, $C_7H_{15}ON_3$; d'heptanal, $C_8H_{17}ON_3$; de nonanal, $C_{10}H_{21}ON_3$; de dodécanal, $C_{13}H_{27}ON_3$; de lavandulal, $C_{11}H_{19}ON_3$; de dihydrocitronellal, $C_{11}H_{23}ON_3$; de triméthyl-2, 3, 7-octanal, $C_{12}H_{25}ON_3$; de méthyl-2-undécanal, $C_{13}H_{27}ON_3$.
- d'aldéhyde phénylacétique, $C_9H_{11}ON_3$; d'aldéhyde phénoxy-acétique, $C_9H_{11}O_2N_3$; d'aldéhyde *p*-méthylphénylacétique, $C_{10}H_{13}ON_3$; d'aldéhyde hydratropique, $C_{10}H_{13}ON_3$; d'aldéhyde γ -(*p*-méthylphényl)-propionique, $C_{11}H_{15}ON_3$; d'aldéhyde *p*-isopropylphénylacétique, $C_{12}H_{17}ON_3$; d'aldéhyde γ -(*p*-isopropylphényl)- α -méthyl-propionique, $C_{14}H_{21}ON_3$.
- Semicarbazones d'aldéhydes α, β -insaturés*: de *trans*-nonène-2-al, $C_{10}H_{19}ON_3$; de *trans*-décène-2-al, $C_{11}H_{21}ON_3$; de *trans*-dodécène-2-al, $C_{13}H_{25}ON_3$; d'isolavandulal, $C_{11}H_{19}ON_3$; de *trans*- β -citral, $C_{11}H_{19}ON_3$; de β -cyclocitral, $C_{11}H_{19}ON_3$; de *trans*-méthyl-3-citral, $C_{12}H_{21}ON_3$; de farnésal F. 134–135°, $C_{16}H_{27}ON_3$.
- d'aldéhyde périllique, $C_{11}H_{17}ON_3$.
- d'aldéhyde *p*-méthyl- α -méthyl-cinnamique, $C_{12}H_{15}ON_3$; d'aldéhyde α -(*n*-amyl)-cinnamique, $C_{15}H_{21}ON_3$; d'aldéhyde α -(*n*-hexyl)-cinnamique, $C_{16}H_{23}ON_3$; d'aldéhyde *p*-isopropyl- α -méthyl-cinnamique, $C_{14}H_{19}ON_3$.
- Semicarbazones de benzaldéhydes*: de benzaldéhyde, $C_8H_9ON_3$; de *p*-méthylbenzaldéhyde, $C_9H_{11}ON_3$; de cuminaldéhyde, $C_{11}H_{15}ON_3$; d'anisaldéhyde, $C_9H_{11}O_2N_3$; de vanilline, $C_9H_{11}O_3N_3$; d'hydroxy-4-éthoxy-3-benzaldéhyde, $C_{10}H_{13}O_3N_3$; d'héliotropine, $C_9H_9O_3N_3$, de syringaldéhyde, $C_{10}H_{13}O_4N_3$.

Nous remercions les Directions de F. HOFFMANN-LA ROCHE & Co. S.A. (Bâle) et de GIVAUDAN S.A. (Vernier-Genève) des facilités accordées à l'un d'entre nous (Y.R.N.) pour l'exécution de ce travail.

SUMMARY

The spectra of 120 semicarbazones in the solid state have been studied between 2.5 and 16 microns in order to correlate absorptions and structures. We have considered most particularly the absorptions $\nu(N-H)$ and the so-called amid-I and amid-II bands.

The relative intensities of absorptions and the frequencies of the stretching vibrations $\nu_s(NH_2)$ and $\nu_a(NH_2)$ are very similar for all semicarbazones but the relative intensities of absorptions for $\nu(N-H)$ are very different being dependent of rotational isomerism about the CO-NH band. It should be noted that this variability is parallel with a shifting of the amid-I band or with an increase of the intensities of absorptions between 1680 and 1665 cm^{-1} .

It seems that the intermolecular associations concern particularly both CO and NH.

The amid-II band is not very variable in frequency, its shifts do not show evident correlations between absorption and structure.

The semicarbazones of ketones are easily distinguished from aldehyde derivatives in the region of absorptions resulting of vibrations $\nu(\text{N-H})$.

Institut de Chimie
de l'Université, Neuchâtel

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. H. T. DAVISON & R. E. CHRISTIE, *J. chem. Soc.* 1955, 3389.
 [2] R. R. SHAGIDULLIN, F. K. SATTAROVA, O. A. RAEVSKII, G. K. BUDNIKOV & YU. P. KITAEV, *Bull. Acad. Sc. URSS (Chem. Science), English Transl.* 1964, 898 (*Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, No. 6, 960 (1964)).
 [3] J. LECOMTE, dans S. FLÜGGE, «*Handbuch der Physik*», vol. XXVI, 571, Springer Verlag, Berlin 1958.
 [4] L. T. BELLAMY, «*The Infra-red Spectra of Complex Molecules*», 2nd Ed. p. 205, John Wiley & Sons Inc., New York 1958.
 [5] Voir [4] p. 208.
 [6] M. L. JOSIEN & N. FUSON, *Bull. Soc. chim. France* 1952, 393; N. FUSON, M. L. JOSIEN & E. M. SHELTON, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 2531 (1954).
 [7] L. P. HAMMETT, «*Physical Organic Chemistry*», part VII, McGraw Hill, New York 1940; H. H. JAFFE, *J. chem. Physics* 20, 279 (1952); *Chem. Rev.* 53, 191 (1953); L. M. STOCK & H. C. BROWN, «*Advances in Physical Organic Chemistry*», vol. 1, p. 83, Academic Press Inc., London, New York 1963.
 [8] J. FABIAN, M. LEGRAND & P. POIRIER, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 1499.
 [9] J. P. PHILLIP, «*Spectra Structure Correlations*», Academic Press, New York, London 1964.
 [10] Voir [4] p. 217.
 [11] Voir [3] p. 575.
 [12] A. ASHDOWN & T. A. KLETZ, *J. chem. Soc.* 1948, 1954; N. B. COLTHUP, *J. opt. Soc. Amer.* 40, 379 (1950).
 [13] F. F. BENTLEY & F. F. WOHLFARTH, *Spectrochim. Acta* 15, 165 (1959).
 [14] Z. PIASEK & T. URBÁŃSKI, *Bull. Acad. polon. Sc., Série Sciences chimiques* 10, 113 (1962)

151. Isochinoline

1. Mitteilung

Über die Umlagerung von α, α -Dialkylhomophthalimiden zu Derivaten des 1-Chlor-3,4-dialkyl-isochinolins

von F.-H. Marquardt¹⁾ und M. D. Nair

(24. V. 67)

Die Reaktion von α, α -Dimethylhomophthalimid (I) mit Phosphoroxychlorid wurde 1887 von GABRIEL [1] zum ersten Mal beschrieben, wobei jedoch die Struktur- aufklärung des Reaktionsproduktes nur soweit gelang, als dass dieses als ein Derivat des Isochinolins erkannt werden konnte. Erst 70 Jahre später wies ihm JONES [2] auf Grund des Abbaus zum schon bekannten 4-Methylisocarbostryl die Struktur des

¹⁾ Neue Adresse (gilt auch für Anfragen betr. Separata): CIBA PHARMACEUTICAL COMPANY, Summit, New Jersey, USA.