

über, aus dem sich nach Zusatz von 500 ccm Wasser feine, reinweiße Krystalle abscheiden. Zur Analyse wird aus Benzol oder wäbr. Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 144° (Zers.); Ausb. 60–65% d.Theorie.

$C_{13}H_{13}O_3N_3S$ (291.3) Ber. C 53.59 H 4.49 N 14.39 Gef. C 53.31 H 4.70 N 14.84.

2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) (II): 29.1 g (0.1 Mol) 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-benzolsulfohydrazid werden in 150 ccm wasserfreiem Glycerin in einem 2l-Kolben langsam auf 160° erhitzt. Dann setzt man zur Lösung 5.3 g Natriumcarbonat ($\frac{1}{20}$ Mol) zu, wobei unter stürmischer Stickstoff- und Kohlendioxyd-Entwicklung starkes Aufschäumen auftritt. Nach wenigen Minuten wird das Reaktionsgemisch gekühlt und mit etwa 300 ccm Wasser versetzt. Man sättigt mit Natriumcarbonat und extrahiert mehrmals mit Chloroform. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wird i.Vak. destilliert. Sdp.₁₂ 94°; Ausb. 31% d.Theorie.

2 Methyl-pyridin-aldehyd-(3) ist eine unangenehm stechend riechende Flüssigkeit, die sich in Wasser, Äther und Chloroform löst und mit Wasserdampf leicht flüchtig ist. Schon nach kurzem Stehen bildet er durch Kondensation mit einem zweiten Molekül einen festen Stoff vom Schmp. 197°.

$C_{14}H_{12}ON_2$ (224.3) Ber. N 12.49 Gef. N 12.53.

Der Aldehyd enthält daher immer mehr oder weniger des bei der Kondensation entstehenden Wassers, welches die Analysenwerte beeinflusst.

C_7H_7ON (121.1) Ber. N 11.56 Gef. N 10.24.

Semicarbazon: Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 209°.

$C_8H_8ON_4$ (178.2) Ber. C 53.91 H 5.66 N 31.55 Gef. C 53.57 H 5.66 N 31.44.

Nach dem Abdestillieren des 2-Methyl-pyridin-aldehyds-(3) hinterbleibt ein Rückstand, der aus wäbr. Alkohol (1 Tl. Alkohol + 10 Tle. Wasser) in farblosen Nadeln vom Schmp. 208–208.5° krystallisiert. Er erwies sich als das Kondensationsprodukt III aus Aldehyd und 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydrazid und konnte auch durch kurzes Erhitzen der Komponenten auf 160–170° erhalten werden. Der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Erniedrigung.

$C_{14}H_{14}N_4O$ (254.3) Ber. C 66.12 H 5.55 N 22.03 Gef. C 66.25 H 5.48 N 22.02.

β -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-acrylsäure: 2.4 g (0.02 Mol) 2-Methyl-pyridin-aldehyd-(3) werden mit 2.1 g (0.02 Mol) Malonsäure in 1.6 g Pyridin nach Zusatz von wenig Piperidin 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei unter Kohlendioxyd-Entwicklung ein dicker Krystallbrei entsteht. Durch Zugabe von Wasser wird das freie Acrylsäure-Derivat erhalten, das zur Analyse aus Methanol umkrystallisiert wird. Schmp. 214°; Ausb. 50% d.Theorie.

β -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-propionsäure: 1.63 g (0.01 Mol) β -[2-Methyl-pyridyl-(3)]-acrylsäure werden in 100 ccm Wasser nach Zusatz von 0.25 g Platinoxyd unter Atmosphären-Druck hydriert; die erforderliche Wasserstoffmenge ist nach 2 Stdn. aufgenommen. Durch Einengen der Lösung wird die Säure in 100-proz. Ausbeute mit dem Schmp. 147.5–148° (aus Alkohol) erhalten.

$C_9H_{11}O_2N$ (165.2) Ber. C 65.44 H 6.71 N 8.48 Gef. C 65.38 H 6.87 N 8.79.

44. Wilhelm Treibs und Harry Schmidt: Über das polymere Pinocarvon.

[Aus den wissenschaftlichen Laboratorien von Dr. W. Treibs und von Schimmel in Miltitz.]

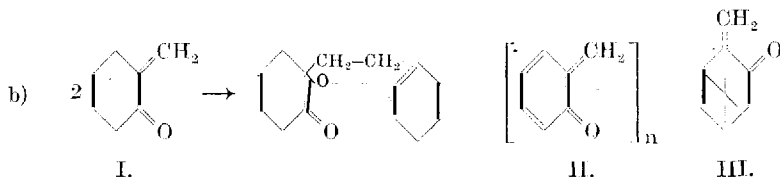
(Eingegangen am 26. Dezember 1948.)

Das Terpenketon Pinocarvon verwandelt sich allmählich spontan in ein durchsichtiges Harz und läßt sich thermisch oder katalytisch in ein festes Polymeres überführen. Die Polymerisation erfolgt als Kettenreaktion völlig analog der Molekülvervielfachung von Vinylverbindungen mit aktivierter Doppelbindung.

Bekanntlich wird die Vinylgruppe durch benachbarte aktivierende Atomgruppen (z. B. CO, CO₂H, C₆H₅) zur Molekülvervielfachung befähigt, eine Kettenreaktion, welche eine der wichtigsten Grundlagen der modernen Polymerisationstechnik bildet:



Ein abweichendes Verhalten zeigt nach G. Mannich¹⁾ das zur gleichen Klasse gehörende einfachste cyclische *o*-Methylen-keton, das 2-Methylen-cyclohexanon (I), welches monomer äußerst unbeständig ist und sich spontan und exotherm zu einem flüssigen Ätheroxyd-keton dimerisiert, wobei sich die Reaktion nicht auf die Vinyliden-gruppe beschränkt, sondern eigentümlicherweise nach Art einer Diensynthese erfolgt:



Die analog gebauten Chinonmethide (II) sind in monomerer Form überhaupt nicht mehr beständig²⁾.

Vom bicyclischen Terpenketon Pinocarvon C₁₀H₁₄O (III), das ebenfalls zur Verbindungsklasse der *o*-Methylen-ketone gehört, von O. Wallach³⁾ zuerst unter der Bezeichnung Carvopinon dargestellt und von H. Schmidt⁴⁾ aus dem ätherischen Öl von *Eucalyptus globulus* in reichlicher Menge erhalten und chemisch genau beschrieben wurde, sollte man das gleiche Verhalten erwarten wie vom 2-Methylen-cyclohexanon (I). Das Keton ist aber in monomerer Form bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig beständig, läßt sich im Vakuum unverändert destillieren, wobei allerdings häufig partielle Polymerisation erfolgt, und verwandelt sich beim Sieden unter Atmosphärendruck plötzlich in eine feste Masse. Im Hinblick auf die oben erwähnten analogen, wissenschaftlich und technisch wichtigen Polymerisationsprozesse schien uns eine genauere Untersuchung des Ablaufs der Polymerisation des Pinocarvons und der chemischen Natur des entstehenden Polymeren von Interesse.

Das im Vakuum unter Stickstoff destillierte und eingeschmolzene Pinocarvon bleibt im Dunkeln lange Zeit unverändert, hinterläßt aber auch dann nach mehreren Monaten einen geringen zähen Destillationsrückstand. Häufig polymerisiert es sich ohne erkennbare Ursache bei der Vakuumdestillation. In einem Falle trat beim Eindampfen der Ätherlösung des frisch aus der Sulfatlösung regenerierten Ketons eine äußerst heftige Reaktion zu einem aufgeblähten Polymerisat ein, wobei der Kolbeninhalt teilweise herausgeschleudert wurde. Auch in einer gut verschlossenen Glasstöpselflasche verwandelte sich das monomere Keton am Tageslicht nach einem halben Jahr unter schwacher Gelbfärbung in einen völlig durchsichtigen, festen Harzblock; durch Zusatz geringer Mengen von Antioxydantien, z.B. von Brenzcatechin, ließ sich diese Veränderung stark verzögern. Die alkoholische Lösung des Pinocarvons ist bei Zimmertemperatur beständiger als das unverdünnte Keton; bei vielstündigem Sieden an der Luft, nicht aber unter Stickstoff, scheidet sie ein weißes, pulverförmiges Polymerisat ab. In siedender Anisollösung erfolgt die gleiche Abscheidung schnell und quantitativ. Ein Zusatz von Peroxyden oder Zinn(IV)-chlorid be-

¹⁾ B. 74, 554 [1941].

²⁾ K. Fries u. E. Brandes, A. 542, 48 [1939]; K. Hultsch, Journ. prakt. Chem. [2] 159, 155 [1941]; Angew. Chem. 60 [A], 179 [1948].

³⁾ A. 268, 207 [1892]; 346, 222 [1906]. ⁴⁾ Schimmels Ber. 1941, 56.

wirkt augenblickliche Polymerisation sowohl unverdünnt wie in Lösung, häufig unter heftigem Aufsieden. Auch Mineralsäuren wirken polymerisierend. Im Pflanzenöl ist das Keton viel beständiger als nach der Herausarbeitung, wohl infolge der Gegenwart natürlicher Antioxydantien. Alle beschriebenen Kennzeichen des Polymerisationsablaufs des Pinocarvons deuten also auf eine Kettenreaktion hin, die spontan durch Sauerstoff, thermisch oder katalytisch ausgelöst werden kann, wobei Reaktionsprodukte verschiedener Molekülgröße zu erwarten sind.

Das durch langsame freiwillige Polymerisation bei Zimmertemperatur am Tageslicht dick gewordene Pinocarvon ließ sich nach Abtrennung des unveränderten Ketons und der niederen Polymerisationsstufen mittels Wasserdampf durch erschöpfende Extraktion, zunächst mit Äther, dann mit Benzol, in drei Anteile zerlegen: 1.) ein ätherlösliches, klebriges, gelbes Harz, 2.) einen festen, spröden, weißgelben in Äther unlöslichen, in Eisessig und Benzol löslichen Anteil und 3.) als überwiegende Hauptmenge einen festen, weißen, hochmolekularen Stoff, der bei der thermischen und katalytischen Polymerisation des monomeren Pinocarvons ausschließlich entstand.

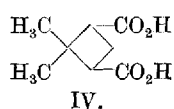
Das hochmolekulare Polypinocarvon ist spröde, pulverisierbar, unerschmelzbar, in Lösungsmitteln unlöslich und kaum quellbar, also ein einaggregatisches Polymerisat. Bei sehr starkem Erhitzen gibt es unter Zersetzung ein sehr zähes, hochsiedendes Destillat. Infolge der völligen Unlöslichkeit des Polypinocarvons ist es unmöglich, mit den gebräuchlichen physikalischen und chemischen Methoden einen Einblick in seine Molekülgröße und seinen chemischen Bau zu gewinnen. Lösliche Produkte konnten daraus einerseits durch Druckhydrierung, andererseits durch Ozonabbau, zweifellos stets unter Molekülzerkleinerung, erhalten werden.

Nach 8-stdg. Hydrierung bei 125° und 100 Atm. Wasserstoffdruck in Gegenwart eines neutralen Nickelkatalysators hatte sich das feingepulverte Polypinocarvon völlig in Toluol gelöst, bei 200° fand außerdem reichliche Wasserabspaltung statt. Das Hydrierungsprodukt hielt das Lösungsmittel äußerst fest und zeigte in Benzollösung ein Mol.-Gew. 1300–1500, bestand also aus mindestens 8–10 Grundmolekülen. Im Hydrierungsprodukt, das bei 125° erhalten worden war, waren je Grundmolekül 0.37 Ketogruppen und 0.65 Oxygruppen nachweisbar, in dem bei 200° gewonnenen Hydrierungsprodukt 0.42 Carbonyl- und nur 0.15 Hydroxyläquivalente. Bei starkem Erhitzen vercrackte es zu einem zähen Destillat vom 2- bis 3-fachen Mol.-Gewicht des Grundmoleküls. Im Polypinocarvon ist also nach der Hydrierung noch mindestens die Hälfte der Ketogruppen des monomeren Ketons vorhanden.

Bei der Ozonbehandlung in Eisessigsuspension ging das feingepulverte Polypinocarvon langsam in Lösung. Da Formaldehyd als Spaltprodukt nur spurenweise feststellbar war, mußte die Methylengruppe des monomeren Ketons durch die Polymerisation völlig verbraucht sein. Eine Öffnung des Vierings, die ebenfalls zu einer als Formaldehyd abspaltbaren Methylengruppe oder als Aceton nachweisbaren Isopropylidengruppe hätte führen müssen, hatte nicht stattgefunden. Mit fortschreitender Ozonbehandlung wurde das

Reaktionsprodukt zunächst in Natriumcarbonat-Lösung, dann in Wasser löslich, wobei sein Mol.-Gewicht zuletzt noch mindestens 5 Grundmolekülen entsprach. Hierbei nahm der Gehalt an Ketogruppen ab, der an Carboxylgruppen zu und zwar derart, daß auf jede verschwindende CO-Gruppe etwa 2 CO₂H-Gruppen gebildet wurden. Z.B. waren im durch kurzen Abbau gewonnenen sodalöslichen, wasserunlöslichen Produkt je Grundmolekül 0.67 CO-Gruppen und 0.72 CO₂H-Gruppen, im durch längeren Abbau gewonnenen wasserlöslichen Abbauprodukt 0.42 CO-Gruppen und 1.23 CO₂H-Gruppen nachweisbar. Nach 3-tägiger Ozonbehandlung war das Oxydationsprodukt völlig wasserlöslich und enthielt je Grundmolekül (ber. als C₁₀H₁₄O₄ = 198) rund 2 Carboxy- aber keine Ketogruppen.

Wie bereits oben erwähnt, schließt das Ergebnis der Ozonisierung, die weder Formaldehyd noch Aceton als Abbauprodukte ergab, die Möglichkeit der Aufspaltung des Vierrings bei der Polymerisation des Pinocarvons aus. Der positive Beweis, daß im Polymeren noch die Pinanstruktur des Ausgangsketons



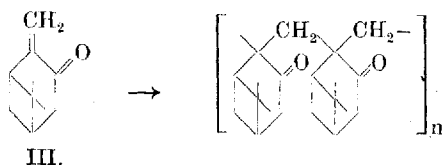
vorhanden ist, konnte durch starken alkalischen Permanganatabbau der Säuren der Ozonbehandlung erbracht werden: Als Spaltstücke wurden über die Methylester die *asymm.* Dimethylbernsteinsäure HO₂C·C(CH₃)₂·CH₂·CO₂H

und vor allem die *trans*-Norpinsäure (IV) vom Schmp. 173⁰ isoliert und identifiziert.

Im benzollöslichen, ätherunlöslichen, schwach autoxydierten und mengenmäßig sehr geringen Anteil der freiwilligen Polymerisation des Pinocarvons war die Carbonylgruppe des Ausgangsketons durch Titration fast völlig nachweisbar. Dieses niedrigmolekulare Produkt verhielt sich gegenüber Ozon genau so wie das unlösliche Polypinocarvon, indem für jede verschwindende Ketogruppe etwa 2 Carboxygruppen entstanden. Jedoch war hier Formaldehyd in geringer Menge als Spaltprodukt nachweisbar. Die Methylengruppe des Ausgangsketons war also überwiegend, aber nicht völlig durch die Polymerisation verbraucht worden und wohl noch als Endgruppe vorhanden.

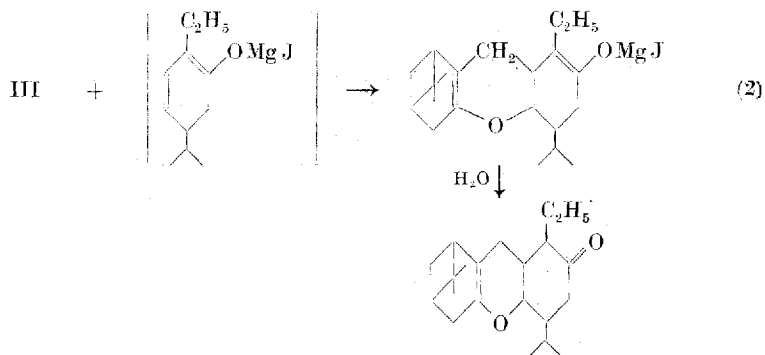
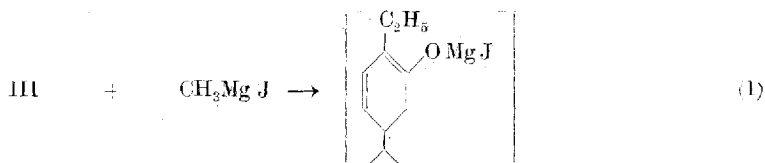
Durch Hydrierung und Ozonabbau dürfte damit der einwandfreie Beweis erbracht sein, daß die als Kettenreaktion verlaufende Polymerisation des Pinocarvons genau so nach dem Schema (a) (s. o.) verläuft wie die des Styrols und der Acrylsäure, wobei Kettenabbruch beim einaggreatischen Polymerisat möglicherweise durch Entstehung eines polycyclischen Ringes erfolgt.

Bei der angenäherten Kugelsymmetrie des Pinanrestes dürfte aus sterischen Gründen wohl nur Kopf-Schwanz-Polymerisation stattfinden:



Es sei noch eine interessante Dimerisierung des Pinocarvons erwähnt, die als Nebenreaktion wechselnden Umfangs (bis 30%) bei der von dem einen

von uns⁵⁾ eingehend untersuchten 1.4-Addition von Grignard-Reagens an Pinocarvon stattfindet. Bei der Umsetzung des Ketons mit Methylmagnesiumjodid wurde eine Verbindung der Bruttoformel $C_{21}H_{32}O_2$ erhalten, die eine Ketogruppe, aber kein Hydroxyl enthielt; das 2. Sauerstoffatom muß in oxydischer Form vorliegen. Offenbar reagiert ein Pinocarvonmolekül normal unter 1.4-Anlagerung mit einem Mol. Methylmagnesiumjodid (1) und lagert sich dann unter Öffnung des Vierringes als dienophiler Partner an das Diensystem eines zweiten Pinocarvonmoleküls an (2).



In Pflanzenölen wurden bisher außer dem Pinocarvon keine *o*-Methylenketone nachgewiesen. Ebensovienig gelang ihre Synthese durch Oxydation von Methylen-Kohlenwasserstoffen, z.B. β -Phellandren oder Sabinen, oder von *o*-Methylen-alkoholen, z.B. Sabinol. Nach den Erfahrungen am 2-Methylen-cyclohexanon, am Pinocarvon und den Chinonmethiden steht ihrer Darstellung bzw. Isolierung ihre starke Polymerisationsneigung im Wege, so daß trotzdem mit der Möglichkeit ihres Vorkommens in monomerer Form in Pflanzenölen unter dem Schutz natürlicher Antioxydantien zu rechnen ist. Die teilweise Beständigkeit des monomeren Pinocarvons und die Möglichkeit seiner Darstellung aus Pinocarveol durch Oxydation dürfte in der verhältnismäßig ausgeprägten Kugelsymmetrie seines Molekülbaus und der dadurch bewirkten Verminderung zwischenmolekularer Kräfte zu suchen sein.

Für die Unterstützung der Arbeit danken wir der Firma Schimmel in Miltitz. Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. Kautz, Freiburg i. Breisgau ausgeführt.

Beschreibung der Versuche.

Thermische Polymerisation des Pinocarvons: Als 10 g reines Pinocarvon in 200 cm Anisol zum Sieden erhitzt wurden, trat bereits nach kurzer Zeit eine milchige

⁵⁾ W. Treibs, B. 77-79, 572 [1944-46]; A. 558, 136 [1947].

Trübung auf. Da beim Versuch zu filtrieren jedes Filter verstopft wurde, wurde das Anisol abgedampft, wobei eine weiße, voluminöse, stärkeartige, in allen Lösungsmitteln unlösliche Masse hinterblieb, die bei der Elementaranalyse sehr schwer verbrannte.

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 80.05 H 9.31 Gef. C 79.85 H 9.41.

Spontane Polymerisation des Pinocarvons: a) In einer Glasstöpselflasche befindliches Pinocarvon war nach einem Jahre zu einer durchsichtigen Masse erstarrt, die nach dem Zerschlagen der Flasche einen festen, harzartigen Block bildete.

b) 250 g Pinocarvon, das nach 2-monatiger Aufbewahrung gelb und sehr zäh geworden war, wurde erschöpft mit Wasserdampf destilliert. Der getrocknete und gepulverte nichtflüchtige Anteil (175 g) wurde im Soxhlet-Apparat zunächst mit Äther, dann mit Benzol extrahiert.

1.) Ätherextrakt: Sehr zähe Masse.

2.) Benzolextrakt: Feste, spröde Masse.

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 80.05 H 9.31 Gef. C 78.92 H 8.72.

Durchschnitts-Mol.-Gew. (Benzol) 1700.

3.) Festes, unlösliches Polymerisat (145 g).

$C_{10}H_{14}O$ (150.2) Ber. C 80.05 H 9.31 Gef. C 79.52 H 8.73.

Druckhydrierung des unlöslichen Polypinocarvons: a) 20 g feingepulvertes Polypinocarvon in 80 ccm wasserfreiem Toluol suspendiert nahmen i. Ggw. von 10 g neutralem Nickelkatalysator bei 125° und 100 Atm. Wasserstoffdruck in 6 Stdn. etwa 1.2 Mol. Wasserstoff je Grundmolekül auf und gingen vollständig in Lösung. Das Hydrierungsprodukt hielt das Lösungsmittel sehr fest und bildete nach 1-stdg. Erhitzen i. Vak. über Diphosphorpentoxid eine feste, blasige Masse, die unsmelzbar war und sich bei starkem Erhitzen zersetzt, wobei ein Teil bei 240–250°/8 Torr als zähe Masse destillierte⁶⁾.

Mol.-Gew. 1508 (Kryoskop. in Benzol); (X) 0.37 Äquiv./Grundmol.; OH (Zerewitinoff) 0.65 Äquiv./Grundmolekül.

b) Als derselbe Versuch bei 200° durchgeführt wurde, trat starke Wasserabspaltung ein, wobei, wohl infolge sterischer Abschirmung, noch viel unveränderte Carbonylgruppen vorhanden waren. Der Rückstand war ein sprödes Harz. CO 0.42 Äquiv./Grundmol.; OH 0.15 Äquiv./Grundmolekül.

Ozonisation des unlöslichen Pinocarvons: Je 10 g feinst gepulvertes, durch thermische Behandlung des Monomeren dargestelltes Polypinocarvon in 80 ccm Eisessig suspendiert waren nach 24-stdg. Ozonbehandlung bei 10° völlig gelöst. Formaldehyd konnte in einer dahintergeschalteten Waschflasche mit Wasser und bei der Hydrolyse des Ozonids nur spurenelemente mittels Dimedons nachgewiesen werden. Die Probe auf Aceton mittels Dinitrophenylhydrazins verlief negativ. Flüchtige Anteile waren nicht entstanden. Nach dem Verkochen war ein Teil in Wasser unlöslich und spröde, aber völlig löslich in Natriumcarbonat-Lösung (A). Der in Wasser lösliche Teil blieb nach dem Abdampfen als spröde, gelbe Masse zurück (B).

Mit verlängerter Dauer der Ozonbehandlung nahm die Menge an A ab, an B zu. Nach 2-tägiger Ozonisation war das gesamte Reaktionsprodukt wasserlöslich (Ergebnis der Bestimmung des Oxims und des aktiven Wasserstoffs s. im allgemeinen Teil).

Permanganatabbau des Reaktionsproduktes der Ozonisation: 18.3 g eines Gemisches der bei der Ozonisation erhaltenen, in Wasser unlöslichen und löslichen Säuren wurden mit 530 ccm 5-proz. Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert. Der trockene Salzkückstand des Filtrats wurde unter wasserfreiem Methanol mit gasförmiger trockener Salzsäure in die Methyl ester übergeführt, die nach Versetzen mit Wasser, Äthern und Ausschütteln der Ätherlösung mit Wasser und Natriumcarbonat-Lösung bei 7 Torr in 2 Hauptfraktionen zerlegt werden konnten:

1.) 95–105°: d_4^{20} 1.0602; $\alpha_D^{20} + 2^\circ 15'$; n_D^{20} 1.4282; Äquiv.-Gew. 98

2.) 163–175°: d_4^{20} 1.126; $\alpha_D^{20} + 1^\circ 83'$; n_D^{20} 1.4501; Äquiv.-Gew. 108.

Die freien Säuren beider verzeifter Esterfraktionen erstarrten zu Kristallen, die auf Ton abgepreßt und 2 mal aus Ätherlösung mit Petroläther vorsichtig gefüllt wurden.

1.) Schmp. 142°: $C_8H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.31 H 6.90 Gef. C 49.71 H 6.96.

2.) Schmp. 173°: $C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.80 H 7.03 Gef. C 55.51 H 6.96.

(Die *asymm.* Dimethylbernsteinsäure schmilzt bei 139–142°, die *trans*-Norpin-säure bei 173°).

⁶⁾ Der aktive Wasserstoff wurde nach Zerewitinoff in Dioxan, der Carbonylgehalt durch Titration mit Hydroxylamin (Indicator Bromphenolblau) bestimmt.

Dimere Verbindung aus Pinocarvon und Methylmagnesiumjodid: Das Reaktionsprodukt aus Methylmagnesiumjodid und Pinocarvon⁷⁾ ergab bei der Wasserdampfdestillation wechselnde Mengen eines nichtflüchtigen Anteils, der bei 220°/7 Torr konstant als sehr viscoses Öl destillierte.

$C_{21}H_{32}O_2$ (316.5) Ber. C 79.79 H 10.18 CO 1.0 Äquiv.
Gef. C 79.66, 79.68 H 10.31, 10.37 CO 1.02 Äquiv.

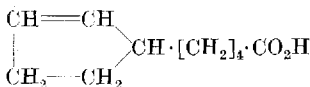
Die Substanz enthielt keinen aktiven Wasserstoff.

45. Karl Burschkies und Josef Scholl: Synthese der ε - Δ^2 -Cyclopentyl-capronsäure.

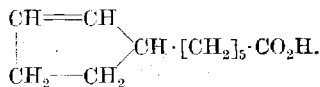
(Eingegangen aus Frankfurt a. M. am 26. Dezember 1948.)

Aus β - Δ^2 -Cyclopentenyl-äthylbromid wurde durch Malonester-synthese die γ - Δ^2 -Cyclopentenyl-buttersäure, aus δ - Δ^2 -Cyclopentenyl-butylbromid die ε - Δ^2 -Cyclopentenyl-capronsäure gewonnen.

Im Jahre 1866 hat T. Peckolt¹⁾ im südamerikanischen Sapucainhaöl (von *Carpotroche brasiliensis*) neben zwei optisch nicht aktiven Säuren, der Carpotrocholeinsäure von bisher nicht näher bekannter Konstitution und der Palmitinsäure, zwei optisch aktive ungesättigte Fettsäuren, die er als Carpotrocha- und als Carpotrochinsäure bezeichnete, sowie ein mit dem Namen Carpotrochin belegtes Alkaloid festgestellt. A. Machado²⁾ will die Carpotrochinsäure (*Acidum carpotrochinicum*), $C_{10}H_{16}O_2$, und die Carpotrochasäure (*Acidum carpotrochicum*), $C_{11}H_{18}O_2$, in reiner Form dargestellt haben. Die beiden Säuren sollen derselben Reihe wie die Hydnocarpus- und die Chaulmoograsäure angehören, aber nur 4 bzw. 5 CH_2 -Gruppen in der geraden Kette aufweisen, entsprechend den Formeln I bzw. II.



I.



II.

R. A. Dias da Silva³⁾ steht nun im Gegensatz zu Machado auf Grund seiner Untersuchungen auf dem Standpunkt, daß es sich bei den von Peckolt beschriebenen Fettsäuren keineswegs um einheitliche Stoffe, sondern um Fettsäuregemische von verschiedener Zusammensetzung handelt, in denen vorwiegend Hydnocarpus- und Chaulmoograsäure in wechselnden Mengen enthalten sind. Die Angaben von Dias da Silva wurden dann später noch von O. Rothe u. D. Surerus⁴⁾, die aus dem Öl von *Carpotroche brasiliensis* beträchtliche Mengen von Chaulmoograsäure isolieren konnten, deren Identität mit der Carpotrochasäure von Peckolt sie für wahrscheinlich halten, sowie von T. Kariyone u. Y. Hasagawa⁵⁾ und von H. Paget und Mitarbeitern⁶⁾ bestätigt.

Verbindungen der Konstitution I und II, wie sie den beiden so stark umstrittenen Säuren zugeschrieben wurden, dürften nun von chemotherapeuti-

⁷⁾ W. Treibs, B. 77-79, 576 [1944-1946].

¹⁾ Ztschr. d. österr. Apothekervereins 4, 100, 141 [1866]; Arch. Pharmaz. 3, 43, 73, 162, 222, 326 [1899].

²⁾ Brazil Medico 40, 1, 275 [1926]; Ann. Soc. med. e cir. do Rio de Janeiro 40, 189 [1926]; Em torno da terapeutica da lepra, Minas Leopoldina 1931; Rev. de Leprol. de S. Paulo 1, 130 [1934].

³⁾ Rev. brasileira Med. e Pharm. 2, 399, 627 [1926].

⁴⁾ Rev. Soc. brasileira chim. 2, 358 [1931].

⁵⁾ Jagugaku Zasshi (Journ. pharm. Soc. Japan) 54, 28 [1934].

⁶⁾ H. Paget, J. W. Trevan u. A. M. P. Attwood, Internat. J. Leprosy 2, 149 [1934]; H. Paget, Journ. chem. Soc. London 1937, 955.