

172. Etudes sur les composés organométalliques V [1]**Action de la pyridine sur les organomagnésiens**par **George Jon Dubsy** et **André Jacot-Guillarmod**

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

(13 VI 69)

Summary. By the action of pyridine on various Grignard reagents at room temperature, new diorganomagnesium complexes $R_2Mg \cdot 2pyridine$ ($R=Ph, n-Bu, t-Bu$ and Et) were prepared and analyzed. Anomalous results were obtained with methyl- or benzylmagnesium reagents.

Bien que le problème de la constitution d'une solution étherée de réactif de GRIGNARD ne soit pas encore complètement résolu, on admet [2] qu'il s'agit d'un système à trois constituants pouvant s'associer de diverses manières: le solvant, l'halogénure MgX_2 et le magnésien symétrique MgR_2 . L'équilibre de dissociation, suggéré primitivement par SCHLENK [3], doit inclure différents dimères ou des polymères; on aurait notamment:



La précipitation sélective de certains composants présents a surtout été réalisée à l'aide de dioxanne; peu d'études ont été rapportées sur l'emploi d'autres agents. En 1938, COPE [4] avait montré que, dans le cas du bromure de phénylmagnésium en solution étherée, la pyridine pouvait aussi être employée comme un précipitant des halogénures, avec un effet très différent de celui du dioxanne. Ainsi, avec un maximum de 1,6 mole de pyridine par ion-gramme de bromure, seuls les composants « $PhMgBr$ » et $MgBr_2$ sont précipités; l'adjonction d'une plus grande quantité de pyridine précipite aussi Ph_2Mg .

L'effet de la pyridine sur diverses réactions des organomagnésiens, notamment avec les cétones, a également fait l'objet d'études [5]–[7], dont les conclusions sont souvent contradictoires; un fait semble être certain: la présence de pyridine a non seulement tendance à ralentir l'addition 1,2 sur les cétones, mais aussi à accroître leur réduction.

Dans l'ensemble, on n'a toutefois pas recherché à déterminer l'influence de la pyridine sur la nature des espèces présentes dans la solution de GRIGNARD; ainsi, COPE n'a pas envisagé la formation d'un complexe entre le diphenylmagnésium précipité et la pyridine¹⁾. Notre travail a consisté à reprendre l'étude de COPE en l'étendant à d'autres organomagnésiens.

1. *Bromure de phénylmagnésium.* Un excès de pyridine (essai 2, tableau 1) précipite la majeure partie des constituants de la solution étherée de l'organomagnésien²⁾; les

¹⁾ ASHBY [8] a obtenu un complexe entre le diéthylmagnésium et la triéthylamine en faisant réagir du bromure d'éthyle et du magnésium dans de la triéthylamine.

²⁾ La précipitation est plus complète si la pyridine est en solution dans de la ligroïne (essai 8, tableau 2) au lieu d'être en solution étherée (essai 2, tableau 1).

observations faites lors de l'adjonction de quantités croissantes de cet agent (essais 3–7, tableau 1), tout en confirmant dans une grande mesure les résultats de COPE, indiquent qu'il n'est pas possible d'aboutir à une précipitation sélective des composants.

Le dioxanne³⁾ a la propriété de solubiliser la majeure partie de la pyridine et du diphenylmagnésium présents dans le précipité (essai 8, tableau 2); une fois redissous, le diphenylmagnésium reste en solution, même après adjonction d'une grande quantité de ligroïne. Ce fait peut être interprété par un échange de ligands, le complexe diphenylmagnésium-dioxanne étant soluble dans la ligroïne, même en présence de pyridine⁴⁾.

En vue d'obtenir une solution de diphenylmagnésium non-complexé avec le dioxanne, nous avons ajouté à la solution de GRIGNARD la quantité minimum de

Tableau 1. *Addition de quantités variables de pyridine à une solution étherée de 18,8 m-équ. de bromure de phénylmagnésium*

Analyses des filtrats après hydrolyse; résultats exprimés en ions-mg ou mmoles

Essai ^{a)} No	Pyridine introduite	Mg ²⁺	Br ⁻	Pyridine	Benzène
1	0	18,8	18,8	–	19,0
2 ^{b)}	60	2,7	0,4	17,0	5,0
3	12	12,2	7,5	0	17,0
4	24	6,8	1,7	0	11,0
5	30	2,8	0,9	0	4,5
6	36	1,0	0,2	0,3	1,7
7	42	1,0	0,2	0,5	1,5

a) La pyridine en solution dans 20 ml d'éther est introduite en 1 min à 20° sous agitation. Après 5 min, on filtre.

b) Addition inverse en 1 min.

Tableau 2. *Action du dioxanne sur le précipité provenant de l'addition d'une solution étherée de bromure de phénylmagnésium à de la pyridine*
(résultats exprimés en ions-mg ou en mmoles)

Essai No 8 ^{a)}	Mg ²⁺	Br ⁻	Pyridine	Benzène
Filtrat initial	0,3	0,1	8,2	0,9
Filtrat après action du dioxanne	7,0	1,0	39,6	14,0
Précipité final restant	11,3	17,6	12,2	3,7

a) Addition en 1 min à 20°, de 19,0 m-équ. du réactif de GRIGNARD dans 20 ml d'éther à 60 mmoles de pyridine dans 50 ml de ligroïne (Eb. 40–65°), sous agitation. Après 30 min, on filtre et lave le précipité à la ligroïne («filtrat initial»). Le précipité est lavé sur le filtre avec 50 ml de dioxanne («filtrat après action du dioxanne»). Les deux filtrats et le «précipité final restant» sont analysés après hydrolyse.

³⁾ Le tétrahydrofurane dissout entièrement le précipité; le tétrachlorure de carbone provoque un fort noircissement.

⁴⁾ Si nous traitons une solution étherée (20 ml) du réactif de GRIGNARD (19,0 m-équ.) avec du dioxanne (55 mmoles) dans l'éther (20 ml), à 20° et si après filtration, nous ajoutons au filtrat 60 mmoles de pyridine dans 50 ml de ligroïne, il n'y a pas formation de précipité; on peut donc présumer que le diphenylmagnésium restant en solution n'est pas complexé avec la pyridine, du fait de la présence de dioxanne.

dioxanne nécessaire à la précipitation complète des ions bromure; cette quantité est égale à 1 mole par ion-gramme de brome initial (essais 9–13, tableau 3)⁵⁾. L'addition de pyridine et de ligroïne à la solution étherée de diphénylmagnésium donne un précipité blanc qui est le complexe $\text{Ph}_2\text{Mg} \cdot 2$ pyridine (essai 14, tableau 4).

Tableau 3. *Addition de quantités croissantes de dioxanne au bromure de phénylmagnésium*
Analyses des filtrats après hydrolyse; résultats exprimés en ions-mg ou mmoles

Essais No ^{a)}	Dioxanne introduit	Filtrat Mg^{2+}	Br^-	Benzène	Dioxanne ^{b)}
9	0	18,8	18,8	18,7	0
10	10	13,0	9,3	16,4	0
11	18	7,7	1,2	15,0	0
12	19	7,1	0,05	14,2	0
13	20	7,1	0,05	14,2	positif

^{a)} Le dioxanne en solution étherée (20 ml) est ajouté en 15 min à 20° sous agitation à 18,8 m-équ. de réactif de GRIGNARD dans 20 ml d'éther. Les mélanges sont agités 2 h à 20°, puis filtrés.

^{b)} Dosé en solution aqueuse par spectrophotométrie à 200–205 nm (voir partie expérimentale).

Tableau 4. *Action de la pyridine sur le diphénylmagnésium*
(résultats exprimés en ions-mg ou mmoles)

Essai 14 ^{a)}	Mg^{2+}	Br^-	Pyridine	Benzène
précipité (5,9 g)	17,5	0,1	34,6	35,0
filtrat	0,2	0,0	25,0	0,5

^{a)} La solution de diphénylmagnésium obtenue à partir de 47 mmoles de réactif de GRIGNARD dans 50 ml d'éther et 47 mmoles de dioxanne (voir essai 12, tableau 3), est ajoutée en 2 min à 60 mmoles de pyridine dans 200 ml de ligroïne à 20°. Après lavage du précipité à la ligroïne, on hydrolyse.

2. *Iodure de méthylmagnésium*. A l'aide de dioxanne, SCHLENK [10] a trouvé que la solution de Grignard dans l'éther diéthylique contenait 6,5% de magnésien symétrique. Toutefois, rappelons qu'il a été démontré que les conclusions relatives aux équilibres: $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$ que l'on a pu tirer de l'addition de dioxanne aux solutions de GRIGNARD, ne sont pas valables [11]. Selon COPE [12], le magnésien symétrique ne représente qu'environ 0,1% dans l'éther dibutylique.

Nous avons observé que le précipité obtenu avec la pyridine contient essentiellement $\text{MgI}_2 \cdot 4$ pyridine⁶⁾. Quant au diméthylmagnésium⁷⁾, il reste en solution étherée; il peut être précipité à son tour par adjonction de ligroïne; fait important, il n'est pas complexé avec la pyridine (essais 15, 16, tableau 5).

La pyridine révèle une dissociation importante de l'iodure de méthylmagnésium: environ 80%, conclusion qui est donc contraire à celle trouvée lors de la mise en jeu de dioxanne [10].

⁵⁾ Les résultats du tableau 3 nous indiquent une dissociation du réactif de GRIGNARD de 75%, valeur indiquée déjà dans des travaux antérieurs [9].

⁶⁾ Dans le cas du dioxanne, le complexe analogue est $\text{MgI}_2 \cdot 2$ dioxanne [13].

⁷⁾ L'adjonction de dioxanne ne provoque pas de précipité, ce qui implique que le complexe $(\text{CH}_3)_2\text{Mg} \cdot \text{dioxanne}$ est soluble dans l'éther. $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ n'est probablement pas complexé avec la pyridine contenue dans la solution. En effet, si l'on ajoute au réactif de GRIGNARD étheré de la pyridine en solution dans de la ligroïne, le diméthylmagnésium précipite; il peut être solubilisé par l'éther sans que ce dernier n'entraîne de la pyridine (essai 16, tableau 5).

Tableau 5. *Addition de la solution étherée de l'iodure de méthylmagnésium à de la pyridine à 20° en solution dans de l'éther (essai 15) ou dans de la ligroïne (essai 16)*

(résultats exprimés en ions-mg ou mmoles)

Essai No	Mg ²⁺	I ⁻	Pyridine	Méthane
15 ^{a)}				
1er précipité	12,0	20,0	43,0	3
2 ^d précipité	7,8	0,1	0,0	16
filtrat (ligroïne)	0,3	0,0	18,5	0
16 ^{b)}				
filtrat (ligroïne)	0,2	0,0	20,0	0
précipité restant	11,8	20,1	42,6	3
filtrat (éther)	8,3	0,0	0,0	16

a) Iodure de méthylmagnésium (20,1 m-équ. dans 20 ml d'éther) ajouté en 1 min sous agitation à 60 mmoles de pyridine dans 20 ml d'éther à 20°. Après 5 min, on filtre et lave le précipité (1er précipité) avec de petites portions d'éther. Ensuite, on ajoute au filtrat 50 ml de ligroïne; le précipité blanc formé (2^d précipité) est filtré et lavé avec de la ligroïne. Les analyses sont effectuées après hydrolyse.

b) Iodure de méthylmagnésium (20,1 m-équ. dans 20 ml d'éther) ajouté en 1 min sous agitation à 60 ml de pyridine dans 50 ml de ligroïne à 20°. Après 5 min, on filtre, lave le précipité avec de la ligroïne et extrait avec 50 ml d'éther. Les analyses sont effectuées après hydrolyse.

3. *Bromure d'éthylmagnésium, chlorure, bromure et iodure de n-butylmagnésium, chlorure de t-butylmagnésium.* Les complexes bis-pyridiniques des diorganomagnésiens correspondants, obtenus par évaporation des filtrats sous pression réduite des essais 17–21 (tableau 6), sont des liquides rouges.

Tableau 6. *Action de solution de GRIGNARD sur la pyridine*

Résultats après hydrolyse exprimés en ions-mg ou mmoles

Essai No ^{a)}	RX	RMgX	pds (g)	Mg ²⁺	X ⁻	Py	RH
17	C ₂ H ₅ Br	20	p	12,1	19,8	40,0	4,0
			r 1,9	7,8	0,2	15,2	15,7
18	n-C ₄ H ₉ Cl	18,1	p	10,3	18,4	18,2	1,0
			r 2,4	8,1	0,1	15,3	15,8
19	t-C ₄ H ₉ Cl	15,2	p	8,2	15,1	15,2	1,0
			r 2,1	7,0	0,1	13,8	13,9
20	t-C ₄ H ₉ Br	17,8	p	10,4	18,6	36,8	0,6
			r 2,3	7,9	0,2	14,9	15,1
21	n-C ₄ H ₉ I	15,8	p	10,6	18,6	37,0	2,1
			r 1,9	6,5	0,1	12,3	13,0

Py = pyridine; p = précipité; r = résidu d'évaporation du filtrat.

a) L'organomagnésien dans 20 ml d'éther est ajouté en 1 min sous agitation à 20° à 60 mmoles de pyridine dans 50 ml de ligroïne. Après 5 min, le précipité est filtré et lavé avec de la ligroïne; le filtrat est évaporé sous 10 Torr pendant 3 h à 20°.

4. *Chlorure de benzylmagnésium.* Le chauffage à reflux pendant 24 h, de pyridine avec un léger excès moléculaire de solution étherée de chlorure de benzylmagnésium conduit à la formation d'un mélange de benzyl-2 et de benzyl-4-pyridine avec un

rendement d'environ 8%, rendement qui atteint 32% si la réaction est conduite en présence de dioxanne [6] [7]⁹⁾.

Nous avons constaté que l'emploi d'un excès¹⁰⁾ de pyridine provoque le même effet que le dioxanne et cela déjà après un temps de réaction plus court (30 min)¹¹⁾. En opérant durant un temps encore plus court: 5 min à 20°, nous ne retrouvons déjà plus de toluène après l'hydrolyse, ce qui implique que la benzylation de la pyridine est très rapide.

Par ailleurs, nous avons aussi étudié, avec des temps de réaction courts (5 min à 20°), l'influence de l'adjonction de quantités croissantes de pyridine au chlorure de benzylmagnésium (essais 22–29, tableau 7).

Tableau 7. *Addition de quantités croissantes de pyridine à 17,8 m-équ. de chlorure de benzylmagnésium dans 20 ml d'éther*

Analyse des filtrats; résultats exprimés en ions-mg ou mmoles

Essai No ^{a)}	Pyridine introduite	Mg ²⁺	Cl ⁻	Pyridine ^{b)}	Toluène
22	10	9,4	1,8	0,7	16,9
23	14	8,7	0,8	2,2	17,5
24	16	8,6	0,7	3,6	17,2
25	18	8,5	0,7	4,9	17,4
26	25	8,5	0,7	9,3	16,4
27	35	8,5	0,7	15,5	11,0
28	45	8,5	0,7	25,7	1,4
29	60	8,5	0,5	34,0	0,0

^{a)} La pyridine, en solution dans 20 ml d'éther, est ajoutée en 1 min sous agitation à 20°. Après 5 min, on filtre et hydrolyse.

^{b)} Dosage global en mmoles par spectrophotomètre UV. de la somme de pyridine plus le mélange des benzyl-2 et benzyl-4-pyridines. En effet, nous avons constaté que les deux benzylpyridines en solution aqueuse à pH 1–2 absorbent à 254 nm. Leur extinction molaire ($5,38 \cdot 10^3$) est égale à celle de l'ion pyridinium, lequel absorbe à 256 nm. Le mélange des ions benzylpyridinium et pyridinium absorbe à 256 nm.

Lorsque la proportion pyridine-organomagnésien ne dépasse pas 1 (essais 22–25), il n'y a guère de benzylation puisque l'hydrolyse du mélange nous fournit pratiquement tout le toluène pouvant résulter de l'organomagnésien de départ. En revanche, l'addition d'une quantité plus importante de pyridine déclenche la réaction de substitution. Certains résultats pourtant témoignent de ce que la formation d'un complexe dibenzylmagnésium-pyridine peut précéder la substitution; dans les essais 26 et 27 (tableau 7), nous trouvons dans le filtrat (après hydrolyse) une forte proportion de toluène et une quantité relativement importante de pyridines. Le complexe dibenzylmagnésium-pyridine peut semble-t-il se former avant que le chlorure de magnésium ne soit lui-même entièrement complexé.

⁹⁾ Dans le cas du bromure de phénylmagnésium et du bromure d'éthylmagnésium, le traitement à l'autoclave avec de la pyridine donne respectivement la phényl-2 et l'éthyl-2-pyridine [6].

¹⁰⁾ Environ trois fois la quantité en équivalent de magnésien RMgX.

¹¹⁾ Avec 0,6 mole de pyridine pour 0,18 équivalent de réactif de GRIGNARD, le rendement a été de 40% (voir partie expérimentale).

Le complexe dibenzylmagnésium-dioxanne¹²⁾ ne réagit pas aussi rapidement avec la pyridine que le dibenzylmagnésium¹³⁾ lui-même; dans le premier cas, après un temps de réaction de 5 min, nous retrouvons encore 58% d'organomagnésien non transformé alors que ce dernier est intégralement consommé dans le second cas.

En conclusion, il apparaît que l'adjonction de dioxanne au réactif de GRIGNARD, avant celle de pyridine, provoque en premier lieu la complexation de l'halogénure de magnésium. En l'absence de dioxanne, c'est donc la pyridine qui sert d'agent complexant; ainsi, si celle-ci est en quantité insuffisante, la réaction de benzylation est peu probable. Rappelons d'ailleurs que d'une manière générale, les amines tertiaires réagissent plus facilement avec les diorganomagnésiens qu'avec les réactifs de GRIGNARD correspondants [7] [14]; cette particularité peut trouver une explication dans les conclusions que nous venons de développer.

5. *Stabilité des complexes $R_2Mg \cdot 2pyridine$ en solution étherée.* En vue d'étudier la réactivité des complexes $R_2Mg \cdot 2pyridine$ avec divers substrats, il nous a paru intéressant d'examiner leur stabilité en solution étherée; notamment, il était important de déterminer leur aptitude à alcoyler la pyridine, aptitude que possède le chlorure de benzylmagnésium.

Nos résultats (essais 31, 35 et 37, tableau 8) montrent que les complexes $R_2Mg \cdot 2pyridine$ ($R = Ph, n-Bu$ ou Et) sont stables pendant au moins 3 jours à 20°. En revanche, si l'on emploie de la quinoléine comme ligand (essai 32) celle-ci semble subir des réactions de substitution (diminution de l'hydrocarbure formé après hydrolyse); remarquons que la présence de dioxanne retarde cette évolution¹⁴⁾ (essai 33).

Tableau 8. *Stabilité des complexes $R_2Mg \cdot 2L$ en solution étherée, à 20°*
(résultats après hydrolyse exprimés en mmoles)

Essais No ^{a)}	R	Ligand L	RH (après 5 min)	RH (après 3 jours)
30	Ph	—	19,0	non dét.
31	Ph	pyridine	18,9	18,2
32	Ph	quinoléine	18,8	5,9
33	Ph	dioxanne + quinoléine (1:1)	non dét.	10,7
34	<i>n</i> -Bu	—	16,0	15,8
35	<i>n</i> -Bu	pyridine	15,9	15,6
36	Et	—	20,0	20,0
37	Et	pyridine	19,9	19,7

^{a)} On verse 20 ml de solution contenant 20 m-équ. du bromure d'organomagnésien dans 60 mmoles de ligand et 20 ml d'éther; après 5 min ou 3 jours d'agitation à 20°, on hydrolyse le mélange et dose RH. Les essais 30, 34 et 36 servent de témoins.

Conclusions. - La pyridine est un agent efficace de précipitation des composés halogénés, contenus dans une solution étherée du réactif de GRIGNARD. Grâce à

¹²⁾ Préparé par adjonction de dioxanne (55 mmoles) au chlorure de benzylmagnésium (17,5 m-équ.). Le filtrat étheré a été traité avec 60 mmoles de pyridine à 20°.

¹³⁾ Préparé selon ¹²⁾ sauf utilisation de 17,5 mmoles de dioxanne, au lieu de 55 mmoles.

¹⁴⁾ Nous avons observé un cas similaire avec le complexe dibenzylmagnésium-dioxanne¹²⁾, lequel ne réagit pas aussi rapidement avec la pyridine que le dibenzylmagnésium¹³⁾.

l'emploi de la pyridine, nous avons pu préparer les complexes bis-pyridiniques des diéthyl-, di-*n*-butyl-, di-*t*-butyl- et diphényl-magnésium.

Dans le cas de la solution étherée du chlorure de benzylmagnésium, la pyridine conduit à la formation des benzyl-2 et benzyl-4-pyridines. Le complexe diméthylmagnésium-pyridine n'a pas pu être préparé, probablement en raison de la nature de polymère du diméthylmagnésium [15].

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE de l'aide financière qu'il a bien voulu nous accorder pour ce travail.

Partie expérimentale. – Nous avons travaillé à l'abri de l'humidité sous atmosphère d'azote.

1. *Solvants et produits de départ*: l'éther, la ligroïne (Eb. 40–65°), le tétrachlorure de carbone, le dioxanne et la pyridine ont été séchés selon les méthodes usuelles [16], puis distillés. Tous les autres corps organiques de départ étaient des produits FLUKA, distillés avant l'emploi.

2. *Organomagnésiens*: ils ont été préparés de façon habituelle par addition lente de l'halogénure d'alcoyle ou d'aryle (en solution étherée) au magnésium. Après réaction, la solution a été chauffée 1 h à reflux sous agitation, puis filtrée. La titration d'un aliquot par HCl (0,1N) indique un rendement d'environ 90% pour chaque réactif de GRIGNARD, sauf dans le cas du chlorure de *t*-butylmagnésium où le rendement est de 75%.

3. *Réaction avec la pyridine*: le mode opératoire est indiqué dans les différents tableaux groupant les résultats obtenus.

3.1. *Cas du chlorure de benzylmagnésium* (essai mentionné dans la note 11, p. 1739). Après addition de 0,6 mole de pyridine à 0,18 équivalent de magnésien, le mélange a été chauffé 30 min à ébullition puis refroidi et enfin hydrolysé à l'aide d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'ammonium. L'émulsion qui en est résultée a été brisée par action de H₂SO₄ à 5%. Nous avons obtenu un précipité rouge non identifié (22 g): soluble dans le méthanol, le tétrahydrofurane, l'éther et le benzène, F. 200–225° (décomposition).

La phase aqueuse, lavée à l'éther et rendue alcaline par adjonction de NaOH, a été extraite à l'éther. Le résidu d'évaporation (12,5 g) a été distillé sous pression réduite. Obtenu 11 g Eb. 149,5°–150° 13 Torr. Calculé pour benzylpyridine C₁₂H₁₁N C: 85,17% H: 6,55% N: 8,28%. Trouvé C: 85,20% H: 6,77% N: 8,33%. L'analyse par chromatographie en phase vapeur indique la présence de deux constituants: probablement benzyl-2 et benzyl-4 pyridines.

4. *Dosages*: effectués sur une quantité aliquote, à partir respectivement de la couche aqueuse pour Mg²⁺, Cl⁻, Br⁻, J⁻, la pyridine et ses dérivés et le dioxanne, et de la couche étherée pour les hydrocarbures.

4.1. *Magnésium*: par complexométrie selon MILES *et al.* [17].

4.2. *Halogènes*: par argentométrie (titrage potentiométrique) avec pH- et mV-mètres METROHM modèle E 353; électrode de référence au calomel placée dans KNO₃ saturé; électrode d'argent, pont agar-agar/KNO₃.

4.3. *Pyridine*: par spectrophotométrie UV. à 256 nm [18] d'une quantité aliquote de la couche aqueuse, acidulée à pH 1 (spectrophotomètre UNICAM SP 800).

4.4. *Dioxanne*: détection et évaluation dans une quantité aliquote de la couche aqueuse, par spectrophotométrie à 200–205 nm (sensibilité 30 mmoles/l).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Partie IV: *Helv.* 51, 293 (1968).
 [2] A. KIRRMANN, R. HAMELIN & S. HAYES, *Bull. Soc. chim. France*, 1963, 1395; R. M. SALINGER, «Survey of Progress in Chemistry», Vol. 1, p. 301, Academic Press, New York 1963; B. J. WAKEFIELD, *Organomet. Chemistry Rev.* 1, 131 (1966).
 [3] W. SCHLENK & W. SCHLENK, jun., *Ber. deutsch. chem. Ges.* 62 B, 920 (1929).
 [4] A. C. COPE, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 2215 (1938).
 [5] R. N. LEWIS & J. R. WRIGHT, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 1253 (1952); G. F. WRIGHT *et coll.*, *ibid.* 61, 865 (1939); F. DRAHOWZAL & H. KÖNIG, *Monatsh.* 85, 659 (1954); F. DRAHOWZAL, *ibid.* 82, 794 (1951); M. S. KHARASCH & S. WEINHOUSE, *J. org. Chemistry* 1, 209 (1936).

- [6] F. W. BERGSTROM & S. H. McALLISTER, J. Amer. chem. Soc. *52*, 2845 (1930).
 [7] E. BERGMANN & W. ROSENTHAL, J. prakt. Chem. *135*, 267 (1932); W. VEER & ST. GOLDSCHMIDT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *65*, 793 (1946); R. BENKESER & D. HOLTEN, J. Amer. chem. Soc. *73*, 5861 (1951).
 [8] E. C. ASHBY, J. Amer. chem. Soc. *87*, 2509 (1965).
 [9] S. J. STORFER & E. I. BECKER, J. org. Chemistry *27*, 1868 (1962); A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. *57*, 2238 (1935); H. O. HOUSE & D. D. TRAFICANTE, J. org. Chemistry *28*, 355 (1963).
 [10] W. SCHLENK, Ber. deutsch. chem. Ges. *64* B, 734 (1931).
 [11] W. V. EVANS & R. PEARSON, J. Amer. chem. Soc. *64*, 2865 (1942); R. STEWART & A. R. UBBELOHDE, J. chem. Soc. *1949*, 2649; W. ZEIL, Z. Elektrochem. *56*, 789 (1952).
 [12] A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. *56*, 1578 (1934).
 [13] R. KULLMANN, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. *231*, 866 (1950); H. RHEINOLDT, J. prakt. Chem. *149*, 30 (1937).
 [14] H. GILMAN & G. C. GAINER, J. Amer. chem. Soc. *71*, 2327 (1949).
 [15] G. E. COATES, «Composés organométalliques», p. 38, Dunod, Paris 1960.
 [16] A. I. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», p. 163, Longmans, Londres 1958.
 [17] M. J. MILES, W. J. MESIMER & MAE ATKIN, Analyt. Chemistry *30*, 361 (1958).
 [18] V. ZANNER & W. SCHMID, Chem. Ber. *90*, 2253 (1957).

173. Das biologische Verhalten von Fettsäuren mit Dreifachbindung

IV. Der Abbau der Crepissäure (9-Octadecen-12-insäure) im Tierkörper

von **Karl Bernhard** und **Ekkehard Kaempff**

Physiologisch-chemisches Institut der Universität Basel

(12. VII. 69)

Summary. Crepenynic acid (9-octadecen-12-ynoic acid) fed to rats as naturally occurring triglyceride is not incorporated into brain and liver lipids, and into the depot fat only to a small amount. As a metabolite the previously unknown 4-decynedioic acid was isolated from the urine.

In früheren Arbeiten [1] wurde gezeigt, dass Fettsäuren mit Dreifachbindung – natürliche Komponenten von Fetten und Ölen aus zahlreichen pflanzlichen Samen – im tierischen Organismus nicht völlig abgebaut werden, vielmehr zu zur Ausscheidung gelangenden Metaboliten führen.

Die 9-Octadecen-12-insäure $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ wurde 1964 von MIKOLAJCZAK und Mit. [2] aus dem Samenöl von *Crepis foetida* (*Compositae*) isoliert und 1967 von BRADSHAW und Mit. [3] synthetisch hergestellt. Kürzlich bewiesen HAIGH und Mit. [4] ihre Biosynthese aus $1\text{-}^{14}\text{C}$ -Ölsäure in *Crepis rubra*.

Die Frage nach dem Verhalten der Crepissäure im Stoffwechsel schien uns unter verschiedenen Aspekten interessant. Diese Säure ist strukturell verwandt mit der Linolsäure (*cis-cis*-9,12-Octadecadiensäure), von der BERNHARD & SCHÖNHEIMER [5] zeigten, dass sie im Tierkörper nicht aufgebaut werden kann.

Wir haben daher an Ratten Samen von *Crepis rubra* und daraus erhaltenes Öl verfüttert. Nachdem es keine weitere Acetylenfettsäure enthält, konnte auf eine Isolierung der Crepissäure verzichtet und ihre leicht mögliche Autoxydation vermieden werden.