

weight which contain a long aliphatic side chain in the α -position.

The mycolic acids are mostly linked up, in the bacilli within acetone-insoluble lipopolysaccharides of high molecular weight. Human virulent strains differ from others by containing three characteristic amino acids in their lipopolysaccharide (alanine, glutamic acid, and

α , ϵ -diamino-pimelic acid) (fig. 1). The percentage of this N-containing lipopolysaccharide seems to be roughly parallel to the virulence of the strains (tables VI, VII).

The last chapter discusses the biological properties of the different lipid fractions. Particular attention is paid to the cord factor of H. BLOCH and to the problem of acid-fastness.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

o-Quinones as Dienophiles

In view of the recent publication¹ concerning the reactions between *o*-quinones and olefines, we would like to state our results. Full details will be published elsewhere.

o-Benzoquinone in ether reacts rapidly with excess *cyclopentadiene* to give a pale yellow, rather unstable adduct of the formula $C_{17}H_{14}O_4$; i. e. two molecules of quinone to one of diene.

Dissolved in dry ether, tetrabrom-*o*-benzoquinone reacts rapidly with *cyclopentadiene* at room temperature, to give 3 products:

(1) This is deposited from the reaction mixture in 26% yield. It is a diketone, m. p. 205° (dec.), giving a quinoxaline m. p. 215° (dec.). This quinoxaline has also been described by HORNER and MERZ¹ (l. c.). The diketone readily adds water to give a colourless, thermally unstable hydrate.

(2) The benzodioxan derivative described by the above authors, m. p. 122° from ethanol; crystallised from benzene it forms solvated crystals, m. p. 96°, which effloresce in air. Yield—30%.

(3) A very small amount of a yellow substance, m. p. 140°, of the same empirical formula as 1, but in contrast to it, containing reactive bromine. On heating above its melting point it rearranges to give 1.

A quantity of tar is formed as well.

In suspension in acetone, 4-acetylamino-*o*-benzoquinone adds *cyclopentadiene* to give a yellow, thermally unstable adduct, m. p. c. 145° (dec.), of formula $C_{13}H_{13}O_3N$. This fails to give a quinoxaline, but is readily converted by dilute alkali to a colourless isomer, m. p. 200° (dec.), which gives the characteristic colour reactions of catechol, and can readily be oxidised to a red substance.

An attempt to add butadiene to tetrabrom-*o*-benzoquinone in ether at 100° gave a very small amount of a colourless, unidentified substance. Attempts to add butadiene to the other two quinones, and an attempt to add furan to *o*-benzoquinone failed.

J. A. BARLTROP and JOHN A. D. JEFFREYS

The Dyson Perrins Laboratory, Oxford, December 30, 1950.

¹ L. HORNER and M. MERZ, Ann. Chem. 570, 89 (1950).

Zusammenfassung

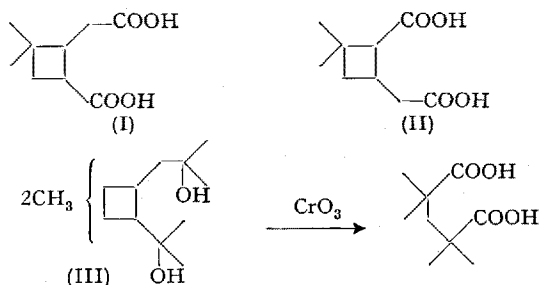
Beim Zusatz von *Cyclopentadien* zu *o*-Benzochinon entsteht eine Verbindung, in welcher zwei Moleküle von Chinon an einem Molekül von Dien gebunden sind. Butadien und Furan werden nicht addiert.

Cyclopentadien gibt mit Tetrabrom-*o*-benzochinon drei Stoffe; ein Diketon, ein Benzdioxan und einen dritten Stoff von unbekannter Bauart. Bei Verwendung von Butadien haben wir nur Spuren eines Produktes gefunden.

4-Acetylamin-*o*-benzochinon addiert *Cyclopentadien* unter Bildung eines Diketones, welches beim Zusatz von Natronlauge sehr glatt in ein Catechol übergeht. Butadien reagiert nicht.

Zur Konstitution der Caryophyllensäure

In der Literatur ist die Ansicht vertreten worden, daß eine Entscheidung zwischen den auf Grund des oxydativen Abbaus¹ für die Caryophyllensäure in Frage kommenden Konstitutionsformeln (I) und (II) nur durch Synthese möglich sei.



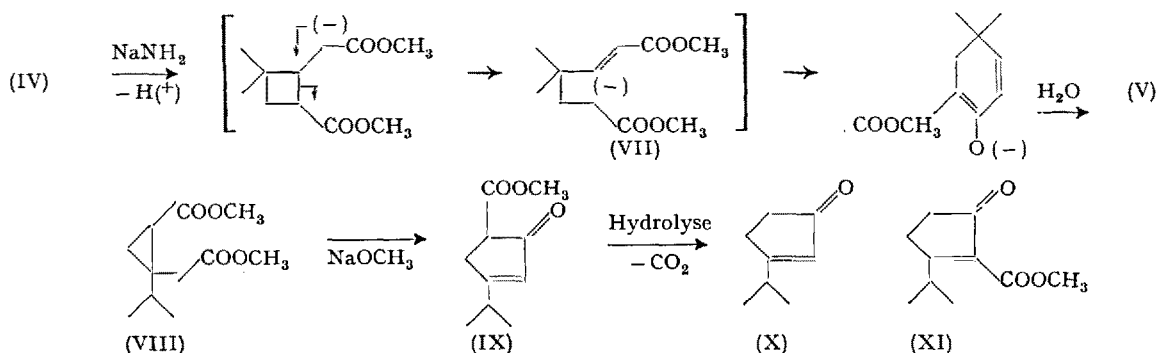
D. H. R. BARTON² hat hingegen kürzlich darauf hingewiesen, daß die Oxydation des Tetramethylglykols III zu $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethylglutarsäure³ für die Caryophyllensäure die Formel (II) ausschließt. In Übereinstimmung damit haben F. L. DAWSON und G. R. RAMAGE⁴ fest-

¹ W. C. EVANS, G. R. RAMAGE und J. L. SIMONSEN, J. Chem. Soc. London 1934, 1806. - L. RUZICKA und W. ZIMMERMANN, Helv. chim. acta 18, 219 (1935).

² D. H. R. BARTON, J. org. Chem. 15, 457 (1950).

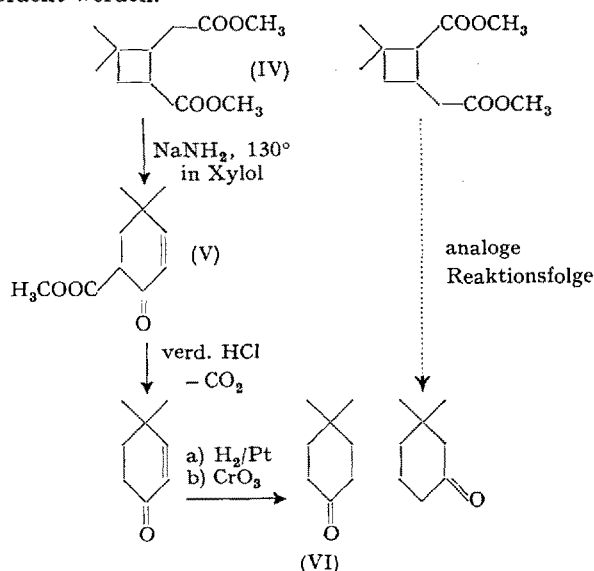
³ L. RUZICKA, J. C. BARDHAN und A. H. WIND, Helv. chim. acta 14, 423 (1931).

⁴ F. L. DAWSON und G. R. RAMAGE, J. Chem. Soc., London 1950, 3523.



gestellt, daß die synthetische (+)-trans-(2-Carboxy-3,3-dimethyl-cyclobutyl)-essigsäure (II) mit der natürlichen (+)-trans-Caryophyllensäure nicht identisch ist.

Auf dem im folgenden Reaktionsschema wiedergegebenen Wege konnte nun für die Konstitution (I) der Caryophyllensäure ein weiterer analytischer Beweis erbracht werden.



Das erhaltene Keton $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ wurde in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons (Schmelzpunkt $146-147^\circ$) durch Mischprobe und Infrarot-Spektrum als VI identifiziert. (Mischschmelzpunkt mit dem bei $147-148^\circ$ schmelzenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon von authentischem 4,4-Dimethyl-cyclohexanon¹; $146-147^\circ$. Die Mischprobe mit dem bei $136-137^\circ$ schmelzenden 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 3,3-Dimethyl-cyclohexanon² schmolz bei $110-115^\circ$.) Dieses Ergebnis schließt für die Caryophyllensäure die Konstitution II aus.

Der Übergang (IV) $\rightarrow$ (V) beruht auf einer umgekehrten Michael-Reaktion, bei der das als primäres Spaltprodukt anzunehmende mesomere Anion VII sekundär einen Ringschluß nach DIECKMANN eingeht. Eine analog zu interpretierende Reaktionsfolge liegt wohl dem von O. WALLACH³ gefundenen Übergang von α -Tanacetondicarbonsäure-dimethylester (VIII) in einen ungesättigten Ketoester zugrunde, welcher bei der Hydrolyse unter Decarboxylierung Tanacetophoron (X) liefert. Diesem

Ketoester, für den O. WALLACH die Strukturformel XI annahm, ist auf Grund des hier angenommenen Reaktionsmechanismus die Konstitution IX zuzuschreiben.

Die Umkehrbarkeit der Michael-Kondensation ist sowohl theoretisch begründet als auch experimentell erwiesen¹. Im Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung von Naturstoffen bzw. deren Abbauprodukten wurde eine solche Spaltung wohl erstmals von R. B. WOODWARD, F. J. BRUTSCHY und H. BAER² zur Erklärung des Überganges von Santonsäure in Santoron-säure angenommen. Die Möglichkeit einer nach dem Schema der umgekehrten Michael-Reaktion unter dem Einfluß starker Basen erfolgenden Spaltung ist bei 1,5-Dicarbonylverbindungen geeigneter Konstitution ganz allgemein in Betracht zu ziehen. Darüber soll noch an anderer Stelle berichtet werden.

A. ESCHENMOSE und A. FÜRST

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, den 31. März 1951.

Summary

Under the influence of sodium amide, caryophyllenic acid dimethylester undergoes an initial splitting which may be regarded as a reversed Michael-reaction. The intermediate then undergoes a cyclization to give an unsaturated β -keto-ester. The latter has been transformed by well-defined reactions into 4,4-dimethyl-cyclohexanone. This result is a further proof that, of the two possible structural formulas (I) and (II) for caryophyllenic acid, formula (I) is the correct one.

¹ CH. K. INGOLD und W. J. POWELL, J. Chem. Soc. London 1921, 1976.

² R. B. WOODWARD, F. J. BRUTSCHY und H. BAER, Amer. Chem. Soc. 70, 4216 (1948).

Substances nouvelles apparentées à l'adrénochrome

L'intérêt croissant que les physiologistes accordent aux amines sympathomimétiques et à leurs produits d'oxydation attire de plus en plus l'attention sur ces substances. On sait que l'oxydation diastatique de l'adrénaline permet à GREEN et RICHTER¹ d'obtenir l'adrénochrome et que la semicarbazone de ce dernier possède la propriété de raccourcir considérablement le temps de saignement pendant plusieurs heures². Peu à peu, d'autres propriétés ont été découvertes à cette semicarbazone, notamment son activité vitaminique P et son action dynamogène.

¹ D. GREEN et D. RICHTER, Bioch. J. 31, 596 (1937).

² J. ROSKAM et G. DEROUAUX, Arch. int. Pharm. Ther. 69, 12 (1943).

¹ R. F. MILLER und R. ADAMS, Amer. Chem. Soc. 58, 787 (1936).

² G. BÜCHI, O. JEGGER und L. RUZICKA, Helv. chim. acta 31, 241 (1948).

³ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 388, 49 (1912).