

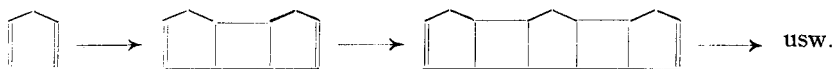
Die Zusammenhänge zwischen der Zähigkeit eines Produktes und dessen Molekülgröße, die die Autoren bei ihren Produkten beobachteten, sind schon viel früher gerade am Beispiel der Poly-styrole und anderer Produkte⁴⁷⁾ festgestellt worden. Hemi-kolloide Poly-styrole sind pulverige Produkte; mit wachsendem Molekulargewicht nimmt die Zähigkeit und Elastizität zu. Über diesen Zusammenhang zwischen Kettenlänge und wichtigen physikalischen Eigenschaften der hochmolekularen Stoffe, wie ihrer Zähigkeit, Härte, Elastizität, Quellbarkeit und der kolloiden Natur ihrer Lösungen, liegt bereits ein großes Erfahrungs-Material an den polymer-homologen Reihen sowohl der synthetischen Produkte wie auch der Naturprodukte Kautschuk und Cellulose vor⁴⁷⁾.

21. Josef Pirsch: Konstitutions-Ermittlung durch Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung (Zur Konstitution der Polymeren des Cyclopentadiens).

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Universitäts-Laborat. in Wien.]

(Eingegangen am 16. Dezember 1933.)

Die polymeren Produkte des Cyclopentadiens waren schon mehrmals Gegenstand eingehender Untersuchungen. Die von Krämer und Spilker¹⁾ aufgestellte Art der Bildung von Di-cyclopentadien wurde von H. Staudinger für die höheren Polymeren des Cyclopentadiens im gleichen Sinne weiterlaufend angenommen:



Dabei führten H. Staudinger und seine Mitarbeiter²⁾ die leichte Rückspaltung des Di-cyclopentadiens zum Monomeren auf das Vorhandensein eines Vierer-Ringes zurück, dem Äthylen-Bindungen benachbart sind, und suchten in der allyl-ähnlich gebauten Struktur die überaus leichte Aufspaltung des Vierer-Ringes zu erklären.

Auch H. Wieland und F. Bergel³⁾ gaben für die Dimerisierung von Cyclopentadien der beiderseitigen 1,2-Addition den Vorzug. Durch partielle Reduktion und folgende oxydative Aufspaltung der verbleibenden Lücken-Bindung, sowie andererseits durch oxydative Aufspaltung der leichter hydrierbaren Doppelbindung und nachträgliche Reduktion der zweiten Doppelbindung konnten aus Di-cyclopentadien zwei verschiedene Dicarbonsäuren erhalten werden, die H. Wieland als *cis-trans*-Isomere auffaßte. In weiterer Untersuchung haben F. Bergel und E. Widmann⁴⁾ nach der von W. Hückel und E. Goth⁵⁾ beschriebenen Methode der Umlagerung der Ester mit Natriumäthylat die eine Säure zum Teil in die diastereomere Säure über-

⁴⁷⁾ vergl. z. B. B. 62, 252, 2922 [1929], 63, 921 [1930]; Helv. chim. Acta 13, 1331 [1930]; Kolloid-Ztschr. 60, 296 [1932]; Buch, S. 123 usw.

¹⁾ Krämer u. Spilker, B. 29, 558 [1896].

²⁾ Helv. chim. Acta 7, 23 [1924]; A. 447, 97, 110 [1926], 467, 73 [1928].

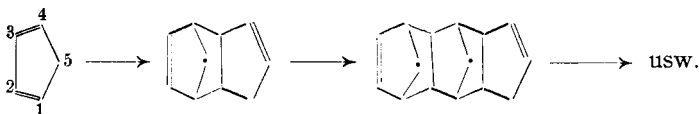
³⁾ H. Wieland u. F. Bergel, A. 446, 13 [1926].

⁴⁾ A. 467, 76 [1928].

⁵⁾ B. 58, 447 [1925].

geführt und hielten aus diesem Grunde die Krämersche Formulierung für das Di-cyclopentadien der Struktur nach als sichergestellt.

Ebenso hat J. Hengstenberg⁶⁾ nach röntgenographischen Beobachtungen bei den Polymeren des Cyclopentadiens die Formulierung von Krämer und Staudinger als richtig angenommen. Doch erwies sich nach späteren Untersuchungen von K. Alder und G. Stein⁷⁾ die von F. Bergel und E. Widmann beschriebene Säure als ein Gemenge von *cis*-Pentalan-1.3-dicarbon-säure und 3.6-Endomethylen-hexahydro-homophthalsäure. Wie bei den von O. Diels⁸⁾ beschriebenen „Dien“-Synthesen geht auch die Polymerisation von Cyclopentadien unter 1.4-Addition vor sich nach dem Schema:



Als weitere Stütze hierfür erbrachten K. Alder und G. Stein⁹⁾ den Nachweis, daß die Polymeren des Cyclopentadiens mit derselben Leichtigkeit Phenylazid addieren, mit der nur die Doppelbindung im gespannten Ring-system vom Typus 1.4-Endomethylen-cyclohexan mit Phenylazid reagiert. Über die strukturelle Beweisführung hinaus haben in letzter Zeit K. Alder und G. Stein¹⁰⁾ in umfassender Untersuchung die Existenz zweier Raum-isomere des Di-cyclopentadiens sichergestellt.

Es ist aber trotzdem von Interesse, die Diels-Aldersche Auffassung über den Polymerisations-Verlauf des Cyclopentadiens durch Anwendung eines neuen physikalischen Hilfsmittels zu bestätigen. Es war verlockend, beim Di-cyclopentadien und seinen hydrierten Produkten aus der Größe der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung auf die Konstitution dieser Verbindungen rückzuschließen. Wie ich in mehreren Abhandlungen¹¹⁾ nachweisen konnte, geben alle Verbindungen bicyclischer Struktur, deren Molekülbau in räumlicher Anordnung nach allen drei Raum-Richtungen fast gleich stark entwickelt ist, besonders hohe molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen (30–80, Benzol = 5.1). Würde für die Konstitution des Di-cyclopentadiens und seiner Hydrierungsprodukte die Krämer-Staudinger-Formulierung zutreffen, so wären zumindest bei der *trans*-Angliederung der Ringe als molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen Werte zwischen 8–12 zu erwarten, d. h. Werte, wie sie als üblicher Durchschnitt bei ähnlich gebauten organischen Verbindungen vorzufinden sind. Wenn hingegen die Polymerisation zum Di-cyclopentadien im Sinne von O. Diels und K. Alder unter halbseitiger 1.4-Addition verläuft, so würde ganz besonders das eine Raum-Isomere, das α -Di-cyclopentadien, in der räumlichen Ausdehnung des Moleküls sich sehr stark der Kugelform nähern. In diesem Falle müßten für das α -Di-cyclopentadien und seine Hydrierungsprodukte molare Schmelzpunkts-Erniedrigungen zwischen 30–50 zu erhalten sein.

Sterisch käme dem α -Di-cyclopentadien und den entsprechenden hydrierten Verbindungen der Kohlenwasserstoff Iso-camphan am nächsten,

⁶⁾ A. 467, 91 [1928].

⁷⁾ A. 485, 232 [1931].

⁸⁾ A. 443, 245 [1925], 460, 113 [1928].

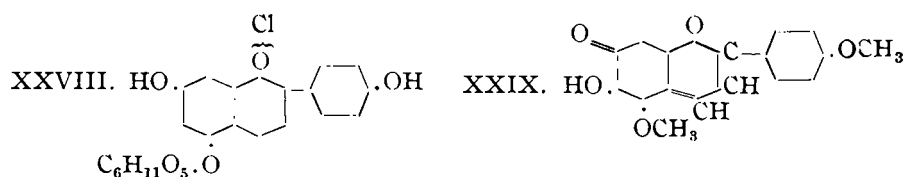
⁹⁾ A. 485, 218 [1931].

¹⁰⁾ K. Alder u. G. Stein, A. 504, 219 [1933].

¹¹⁾ J. Pirsch, B. 65, 1227, 1839 [1932], 66, 349, 815, 1694 [1933].

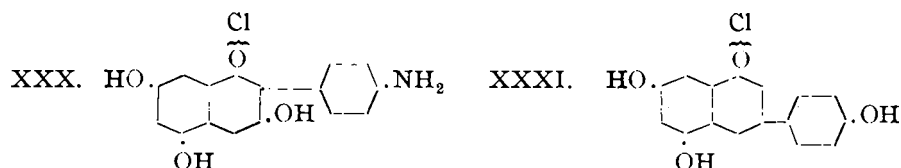
2) Anzeichen für die Existenz von Anthocyaninen, die bis jetzt noch nicht in Substanz isoliert worden sind. So kommt unter anderem das Pelargonidin-3-rhamnoglykosid allgemein verbreitet vor; es färbt zum Beispiel die scharlachrote Gloxinie. Gleichermassen ist das Pelargonidin-3-biosid, in welchem 2 Hexosen miteinander vereinigt sind, häufiger festgestellt worden; auch die orangerote Kresse enthält diesen Farbstoff. Noch viele andere Typen sind beobachtet worden, so nimmt bei den leuchtenden Cinerarien-Hybriden einer der Zucker-Reste möglicherweise eine ungewöhnliche Stellung ein (vermutlich 3'-).

3) Mehr von Nutzen für die Synthese ist die Beobachtung, daß die orangeroten Blüten von *Gesnera fulgens* Gesnerinchlorid enthalten, das als Apigeninidin-5-glucosid (XXVIII) identifiziert wurde. Dieses Salz ist nach der allgemeinen Methode synthetisch dargestellt worden; seine Lösungen haben dieselben Eigenschaften wie die des Gesnerins⁶²⁾.



Dieses Vorkommen eines Flavylumsalzes, das eher zu einem Flavon, als zu einem Flavonol in Beziehung steht, erinnert an das Carajurin (XXIX), das aus einem kosmetischen Farbstoff isoliert wurde, den die Einwohner des Orinoco-Beckens benutzen. Bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure liefert Carajurin Carajuretinjodid, das durch Synthese als Scutellareinidinjodid⁶³⁾ identifiziert wurde. Dies sind Ausnahmen, die jedoch nur die Pelargonidin-Cyanidin-Delphinidin-Regel bestätigen.

4) Mehrere neue Vorkommen von Pigmenten des Betanin-Typus sind bekannt geworden, von denen das interessanteste das in *Bougainvillea* ist. Die Synthese einiger Amino-flavylumsalze ist ausgeführt worden; eines von ihnen, nämlich 4'-Amino-3.5.7-trioxy-flavylumchlorid (XXX) ist in seinem allgemeinen Verhalten dem Betanidin sehr ähnlich, jedoch nicht identisch mit ihm⁶⁴⁾.



5) Willstätter und Weil berichten über das Vorkommen eines gelben Anthocyanins in den Blüten von *Papaver alpinum*. Die gelben Blüten von *Papaver nudicaule* enthalten dieselbe oder eine ähnliche Substanz (unveröffentlichte Arbeit mit Fr. R. Scott-Moncrieff), aber alle Be-

⁶²⁾ Robinson, Robinson u. Todd, Journ. chem. Soc. London, 1934 (im Druck).

⁶³⁾ Chapman, Perkin u. Robinson, Journ. chem. Soc. London, 1927, 3015.

⁶⁴⁾ Robinson u. Robinson, Journ. chem. Soc. London, 1932, 1439, 1933, 25.

Bei der totalen Hydrierung des α -Di-cyclopentadiens bei Gegenwart von 5-proz. Palladium-Bariumsulfat war Tetrahydro- α -dicyclopentadien vom Schmp. 77° zu erhalten.

Der Bildungsvorgang von Tri-cyclopentadien ist ebenfalls durch K. Alder und G. Stein¹⁵⁾ strukturell wie teilweise auch sterisch aufgeklärt und verläuft nach dem Schema der „Dien“-Synthese. Auf jeden Fall tritt bei der Addition des dritten Cyclopentadien-Moleküls Verlängerung des Moleküls nach einer Richtung ein, wie schon J. Hengstenberg¹⁶⁾ röntgenographisch feststellen konnte, daß beim Übergang von Tri- zu Tetra-cyclopentadien ein Anwachsen des Moleküls nur in einer Richtung um 2.8 Å erfolgt.

Da der Molekül-Bau des Tri-cyclopentadiens und seiner hydrierten Produkte daher schon sehr von der Kugelform abweicht, zeigen auch die molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen dieser Verbindungen dementsprechend kleine Werte. Im folgenden sind nur die Mittelwerte der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen angeführt.

α -Tri-cyclopentadien wurde nach einer von K. Alder und G. Stein verbesserten Vorschrift von H. Staudinger dargestellt (Schmp. 68°), und hat die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung $E = 8.9$.

Dihydro- α -tricyclopentadien erhielt ich durch partielle Reduktion bei Gegenwart von 0.1 g 5-proz. Palladium-Bariumsulfat aus 6 g α -Tri-cyclopentadien in Äthanol-Lösung. Für die molare Schmelzpunkts-Erniedrigung dieser Verbindung fand ich $E = 10.4$.

Tetrahydro- α -tricyclopentadien, das vollständig hydrierte Produkt mit Schmp. 50° (Alder und Stein: 49°, Staudinger und Bruson: 43°) ergab bei der Bestimmung der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung den Wert $E = 8.1$.

Viele Verbindungen, die nach der „Dien“-Synthese zu erhalten sind, werden infolge ihrer hohen molaren Schmelzpunkts-Erniedrigungen sehr geeignete Lösungsmittel für die Praxis der Mikro-Molekulargewichts-Bestimmung nach der Methode der molaren Schmelzpunkts-Erniedrigung darstellen. Im besonderen werden sich z. B. die Ketone 2.5-Endomethylen-cyclohexanon, Tetrahydro- α -dicyclopentadienon-(3), der bisher noch nicht bekannte Alkohol Tetrahydro- α -dicyclopentadienol-(3) durch die sehr erwünschte Schmelzpunkts-Lage zwischen 70–100° voraussichtlich recht brauchbar erweisen. Die Untersuchung in dieser Richtung behalte ich mir vor.

¹⁵⁾ K. Alder u. G. Stein, A. **496**, 204 [1932], **504**, 216 [1933].

¹⁶⁾ a. a. O.