

Eine ausführliche Zusammenstellung der Versuchs-Ergebnisse wird im Russischen chemischen Journal veröffentlicht werden.

Versuch mit Tetraphenylzinn: Ein Gemisch von 3 g Tetraphenylzinn und 8 g Nickel wurde 48 Stdn. auf 200° unter 50 Atm. Druck erhitzt. Erhalten wurden: 1.44 ccm (= 1.6 g, d. h. 72.7 %) Benzol; 85 % ausgeschiedenes Zinn.

Versuch mit Tetraphenylblei: Das Gemisch von 4 g Tetraphenylblei und 10 g Nickel wurde 48 Stdn. auf 200° unter 50 Atm. Druck erhitzt. Erhalten wurden: 1.88 ccm (= 2.1 g, d. h. 87.5 %) Benzol; 100 % ausgeschiedenes Blei.

Die Bestimmungs-Verfahren waren dieselben wie in der I. Mitteilung.

Bei den Versuchen ohne Druck, sowie bei denen mit Alkohol wurde in allen Fällen Diphenyl erhalten, das nach dem Umkristallisieren bei 79—80° schmolz und keine Depression mit reiner Substanz gab.

Das Benzol wurde als *m*-Dinitro-benzol (Schmp. 88°) identifiziert.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung des Stellvertr. Direktors des Laboratoriums für hohe Drucke bei der Akademie der Wissenschaften der UdSSR G. A. Rasuwajew ausgeführt, dem der Verfasser hiermit seinen besten Dank ausspricht.

254. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXIX. Mitteil.: Über Salazinsäure (III.).

Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.
(Eingegangen am 22. Juli 1933.)

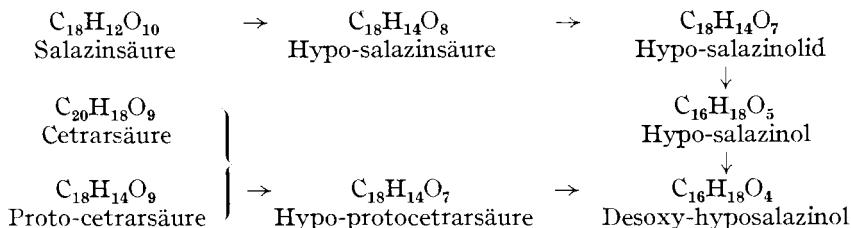
Zur Nomenklatur der Reduktionsprodukte der Salazin- und Cetrarsäure¹⁾: Da die beiden Reduktionsprodukte der Salazinsäure, C₁₈H₁₄O₈ und C₁₈H₁₄O₇, insbesondere deren Methylderivate, beim Identifizieren der Salazinsäure-Abkömmlinge eine wichtige Rolle spielen, so erscheint es uns zweckmäßig, ihnen Trivialnamen zu geben; wir schlagen daher vor, das erste Reduktionsprodukt der Salazinsäure C₁₈H₁₄O₈ Hypo-salazinsäure, das zweite C₁₈H₁₄O₇ Hypo-salazinolid zu nennen. Das Trimethylderivat (Schmp. 165°) des ersten ist dann als Dimethyläther-hyposalazinsäure-methylester und das Dimethylderivat (Schmp. 283°) des zweiten als Dimethyläther-hyposalazinolid zu bezeichnen. Dementsprechend heißt das erste Reduktionsprodukt (C₁₉H₁₆O₈) der Stictinsäure²⁾, einer Monomethyläther-desoxy-salazinsäure, Monomethyläther-hyposalazinsäure und das zweite Reduktionsprodukt (C₁₉H₁₆O₇) derselben Säure Monomethyläther-hyposalazinolid. In ähnlicher Weise nennen wir das Reduktionsprodukt C₁₈H₁₆O₇ der Cetrarsäure, welches auch aus Proto-cetrarsäure gebildet wird, Hypo-protocetrarsäure. Das Trimethylderivat (Schmp. 170°)³⁾ der letzteren ist zum Identifizieren sehr geeignet.

¹⁾ B. 66, 689, 700, 893 [1933].

²⁾ B. 66, 943 [1933].

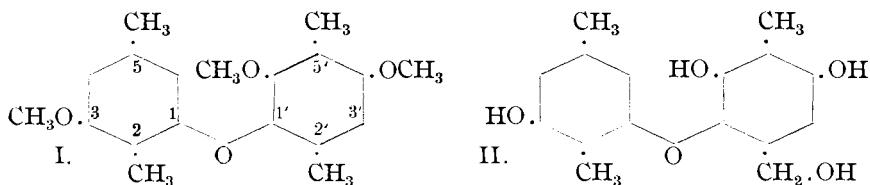
³⁾ B. 66, 703 [1933].

Das aus Hypo-salazinolid durch Decarboxylieren entstandene Hypo-salazinol wird bei weiterem Reduzieren in Desoxy-hyposalazinol übergeführt. Das letztere entsteht auch aus Hypo-protocetrarsäure, wodurch die nahe Verwandschaft der Salazin- und Cetrarsäure experimentell bewiesen ist:



Synthese des Desoxy-hyposalazinols.

Die kürzlich von uns aufgestellten Konstitutionsformeln für Salazinsäure und Cetrarsäure stützen sich auf die Idee, daß sie aus Depsiden des Thamnolsäure-Typus durch Äther-Bildung hervorgegangen sind. Das Desoxy-hyposalazinol, das Skelett dieser Säuren, muß daher durch Vereinigung von 2 Molen β -Orcin gebildet worden sein. Den Beweis dafür haben wir nunmehr durch die Synthese erbracht. Läßt man nämlich Monobrom- β -orcin-dimethyläther auf Monomethyläther- β -orcin-Kalium einwirken, so erhält man, allerdings mit sehr schlechter Ausbeute, ein Diphenyläther-Derivat (I), daß sich als identisch mit Trimethyläther-desoxy-hyposalazinol erwies. Für das Hypo-salazinol bleibt demnach nur die Konstitution II übrig. Da das Hypo-salazinol bei der Kalischmelze β -Orcin und 3,5-Dioxy-*p*-toluylsäure liefert, so erleidet es bei dieser Reaktion keine Hydrolyse, sondern eine Art reduktiver Spaltung. Damit ist unsere Ableitung der Konstitutionsformeln für die Salazin- und Cetrarsäure gut vereinbar, denn es ist nur denkbar, daß die beiden Carboxyle in den Stellungen 2 und 3' haften.



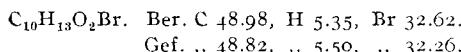
Beschreibung der Versuche.

Monobrom- β -orcin-dimethyläther.

8.3 g β -Orcin-dimethyläther werden in 50 ccm Eisessig gelöst, unter Eiskühlung mit 50 ccm 2-n. Brom-Eisessig tropfenweise versetzt und 1 Stde. stehen gelassen. Dann wird das Produkt mit viel Wasser verdünnt, mittels Natronlauge neutralisiert und mit Äther extrahiert. Das beim Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl siedet beim Rektifizieren zwischen 160—165° (25 mm). Beim nochmaligen Destillieren bildet es eine

hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp.₂₅ 165°. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit dunkelrotbrauner Farbe.

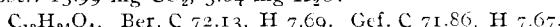
9.14 mg Sbst.: 16.36 mg CO₂, 4.49 mg H₂O. — 0.1207 g Sbst.: 0.0915 g AgJ (nach Carius).



**2.5.2'.5'-Tetramethyl-3.4'.6'-trimethoxy-diphenyläther:
Desoxy-hyposalazinol-trimethyläther.**

Das aus 1.6 g β-Orcin-monomethyläther und 0.4 g Kalium in Methanol-Lösung erhaltene Kaliumsalz wird mit 2.5 g Monobrom-β-orcin-dimethyläther unter Zusatz von je 0.1 g Kupferbronze und Kupferacetat unter 50 mm Druck in einer Wasserstoff-Atmosphäre 8 Stdn. auf 200°, dann unter gewöhnlichem Druck 2 Stdn. auf 250° erhitzt. Das so erhaltene Produkt wird mit Aceton extrahiert und der Verdampfungs-Rückstand des Aceton-Auszuges mit Wasserdampf destilliert. Zunächst geht die unangegriffene Brom-Verbindung, später ganz langsam der Diphenyläther über, der daran erkennbar ist, daß sich eine mit Äther extrahierte Probe mit warmer konz. Schwefelsäure grün färbt. Das letztere Destillat, das etwa 1 l beträgt, wird ausgesalzen und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein öliges Produkt zurück, welches mit Spuren Desoxy-hyposalazinol-trimethyläther geimpft, teilweise krystallisiert. Nach Entfernen der anhängenden Mutterlauge auf Ton wird es aus verd. Alkohol umgelöst. Die Substanz (10 mg) bildet farblose Prismen vom Schmp. 95° und zeigt, gemischt mit Desoxy-hyposalazinol-trimethyläther, keine Schmelzpunkts-Depression.

5.31 mg Sbst.: 13.99 mg CO₂, 3.64 mg H₂O.



255. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXX. Mitteil.: Über Caprarsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 22. Juli 1933.)

O. Hesse¹⁾ hat eine gegen 260° verkohlende Flechtenäsüre aus Parmelia caperata Ach. Caprarsäure genannt. Er analysierte das aus Eisessig umkrystallisierte Präparat, erhielt die Zahlen C 57.88, H 4.00 und stellte die Bruttoformel C₂₄H₂₀O₁₂ auf. In neuerer Zeit haben Koller und Passler²⁾ dieselbe Säure nochmals untersucht, wobei sie sich hauptsächlich mit dem aus Eisessig umkrystallisierten, schon dadurch acetylierten Material beschäftigten. Die letztgenannten Forscher bestätigten die Hessesche Zusammensetzung, bezeichneten aber die acetylierte Säure als Caprarsäure und wunderten sich, „wieso O. Hesse für die aus Eisessig und Aceton gewonnenen, verschiedenen Säuren gleiche Analysen-Zahlen erhielt“. Um eine Komplikation der Nomenklatur zu vermeiden, müssen wir von diesem Vorschlage, die acetylierte Substanz Caprarsäure zu nennen, abraten, da mit dem Namen von Hesse selbstverständlich der native Bestandteil zu bezeichnen ist.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 57, 414, 423.

²⁾ Monatsh. Chem. 58, 209 - 212.