

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).

C₁₀H₁₃O₂Br. Ber. C 48.98, H 5.35, Br 32.62.
Gef. „, 48.82, „, 5.50, „, 32.26.

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.

C₁₉H₂₄O₄. Ber. C 72.13, H 7.69. Gef. C 71.86, H 7.67.

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 Flechtenäure 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.

Wie wir unten zeigen werden, besitzt die aus japanischer *Parmelia caperata* nach Entfernung von äther-löslichen Bestandteilen (unt. ander. Caperatsäure) mit Aceton extrahierte Säure dieselbe Zusammensetzung (C 57.61, H 3.77), sowie dieselben Eigenschaften und Reaktionen wie die Caprarsäure, so daß an der Identität der beiden Substanzen kaum zu zweifeln ist. Es hat sich nun gezeigt, daß die Säure bei der katalytischen Reduktion in Hypo-protocetrarsäure³⁾, $C_{18}H_{16}O_7$, übergeht, die durch die Bildung des Trimethyllderivats (Schmp. 170°) sichergestellt wird. Ferner wird die Caprarsäure durch längeres Kochen mit Äthylalkohol in Cetrarsäure, $C_{20}H_{18}O_9$, übergeführt, wodurch die Identität der Caprarsäure mit Proto-cetrarsäure, $C_{18}H_{14}O_9$, weiter gesichert erscheint.

Wird dagegen die Caprarsäure längere Zeit mit Eisessig gekocht, so wird sie in ein Monoacetyl-derivat verwandelt. Da Proto-cetrarsäure, sowie deren Mono- und Diacetyl-derivate fast den gleichen prozentischen Gehalt an C und H aufweisen, so ist es kein Wunder, daß Hesse bei der Analyse verschiedener Proben dieser Stoffe gleiche Zahlen erhalten hat. Erst durch die Acetylbestimmung läßt sich diese Frage entscheiden. Die Acetylgruppe der Monoacetyl-protocetrarsäure ist sicher an das Carbinol-Hydroxyl herangetreten, weil das phenolische Hydroxyl durch heißen Eisessig nicht verändert wird.

Beschreibung der Versuche.

Caprarsäure aus japanischer *Parmelia caperata* Ach.

Die uns zur Verfügung stehende Caprarsäure hatte uns Hr. M. Asano freundlichst geliefert, der bei der Caperatsäure-Darstellung die Flechte zunächst mit Äther, dann mit Aceton extrahierte. Die aus dem Aceton-Auszug beim Einengen abgeschiedene Substanz bildet nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton fast farblose, mikroskopische Nadeln, die sich gegen 220° verfärbten und gegen 250° verkohlen. Sie enthalten kein Krystallwasser, sind in Äther sehr schwer, in Alkohol und Aceton schwer löslich, in warmem 80-proz. Aceton etwas leichter löslich. Die alkohol. Lösung rötet Lackmus-Papier und färbt sich mit Eisenchlorid purpur. Bicarbonat löst farblos, konz. Alkalilauge mit anfangs gelber, beim Erwärmen braun werdender Farbe. Bei längerem Kochen mit salzsäure-haltigem Alkohol entsteht eine blauviolette Lösung, aus der sich beim Stehen ein blauer Körper ausscheidet.

0.0472 g Sbst.: 0.0997 g CO_2 , 0.0160 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_9$. Ber. C 57.75, H 3.74. Gef. C 57.61, H 3.77.

Reduktion von Caprarsäure: Bildung der Hypo-protocetrarsäure.

1 g Caprarsäure wird unter Zusatz von Palladium-Kohle (aus 7 ccm 1-proz. $PdCl_2$ -Lösung + 1 g Kohle) in Eisessig gelöst und unter Erwärmen mit Wasserdampf in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Im Laufe von 3—4 Stdn. werden 185—200 ccm Wasserstoff (ber. für 3 Mole 180 ccm)

³⁾ vergl. voranstehende Abhandlung von Asahina u. Asano.

verbraucht, worauf die Absorption stillsteht. Beim Absaugen bleibt der Hauptteil des Reduktionsproduktes, mit Kohle gemengt, auf dem Filter; er wird mit Aceton extrahiert. Aus dem essigsäuren Filtrat erhält man beim Verdampfen ebenfalls einen kleinen Bruchteil davon. Aus Eisessig umkristallisiert, bildet die Substanz rein weiße Nadeln, die gegen 220^0 sintern und bei $240-243^0$ zu einer roten Flüssigkeit schmelzen. Das Produkt ist in Äther schwer, in Alkohol und Eisessig etwas leichter, in Aceton ziemlich leicht löslich. Die alkohol. Lösung rötet Lackmus-Papier und färbt sich mit Eisenchlorid blau-violett. Verd. Alkalilauge löst farblos, beim Erwärmen oder längeren Stehen wird die Lösung purpurrot. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, bei vorsichtigem Erwärmen schön blau-grün.

0.0496 g Sbst.: 0.1138 g CO_2 , 0.0200 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. C 62.79, H 4.65. Gef. C 62.57, H 4.51.

Methyl-derivat: 1 g Reduktionsprodukt wird in 20 ccm Aceton gelöst und mit Diazo-methan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Nach 10-stdg. Stehen wird die Lösung verdampft und der Rückstand aus verd. Aceton umkristallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln, die bei 170^0 schmelzen. Sie sind in Äther schwer, in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mäßig konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte farblos, beim Erwärmen mit schön grüner Farbe. Eine Mischprobe mit der Dimethyläther-hypoprotocetrarsäure aus Cetrarsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0481 g Sbst.: 0.1151 g CO_2 , 0.0237 g H_2O . — 0.0281 g Sbst.: 0.0518 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4(\text{OCH}_3)_3$. Ber. C 65.29, H 5.69, CH_3O 24.09.

Gef. „ 65.25, „ 5.51, „ 24.35.

Monoacetyl-caprarsäure: Werden 0.8 g Caprarsäure in 20 ccm Eisessig suspendiert und 20 Min. zu gelindem Sieden erhitzt, so tritt vollständige Auflösung ein. Beim Erkalten der filtrierten Lösung scheiden sich nadelförmige Krystalle (0.5 g) aus, die, aus Eisessig umgelöst, farblose, glänzende Nadeln bilden. Die Substanz verfärbt sich gegen 220^0 und verkohlt gegen 250^0 , ohne zu schmelzen. In Äther ist sie schwer, in Alkohol und Aceton ziemlich löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpur. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, dann braun und endlich dunkelpurpurrot werdender Farbe. Die Lösung in Natriumbicarbonat ist farblos; Alkalilauge löst mit zunächst gelber, später braunroter Farbe.

0.0490 g Sbst.: 0.1037 g CO_2 , 0.0165 g H_2O . — 0.1022 g Sbst.: 2.55 ccm 0.1-n. KOH (Acetyl-Bestimmung nach der Schwefelsäure-Methode).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$. Ber. C 57.69, H 3.85, CH_3O 10.34.

Gef. „ 57.71, „ 3.77, „ 10.75.

Cetrarsäure aus Caprarsäure.

0.5 g Caprarsäure werden in 200 ccm absol. Alkohol eingetragen und unter Abschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbade 15 Stdn. gekocht. Dann wird die Lösung auf 20 ccm eingedampft, filtriert und im Eisschrank stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle (0.4 g) bilden nach dem Umlösen aus Alkohol farblose, glänzende Nadeln, die sich gegen

215° verfärbten und bei 240° verkohlen. Sie sind in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Wärme leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich purpurn. Konz. Schwefelsäure löst mit anfangs gelber, dann rotbrauner Farbe. Alkalilauge löst in der Kälte mit hellgelber, in der Wärme mit hellbrauner Farbe.

0.0517 g Sbst.: 0.1127 g CO₂, 0.0219 g H₂O. — 0.0659 g Sbst.: 0.0396 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₃O₈(OC₂H₅). Ber. C 59.70, H 4.48, C₂H₅O 11.19.
Gef. „, 59.45, „, 4.74, „, 11.53.

256. **Paresh Chandra Dutta: Über Farbstoffe, die sich vom Phenanthrachinon ableiten: Acenaphtheno-phenanthrazine.**

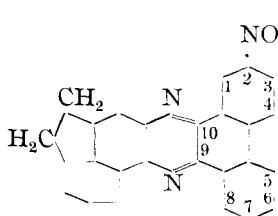
[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

(Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Dutta, Prasad und De haben bei den Fluoreno-phenanthrazinen¹⁾ und Dutta bei den Fluoreno-acenaphthazinen und Fluoreno-indazinen²⁾ gezeigt, daß sich die Farbe der Monoazin-Farbstoffe, wie der Phenanthraphenazine³⁾ und Phenanthranaphthazine⁴⁾, mit zunehmend komplizierterem Molekül bis zu einem gewissen Umfang vertieft. Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, die erwähnten Beobachtungen fortzusetzen: sie handelt von Azin-Farbstoffen, die durch Kondensation verschiedener Phenanthrachinon-Derivate mit 4,5-Diamino-acenaphthen⁵⁾ erhalten wurden.

Die in dieser Mitteilung beschriebenen Verbindungen sind, obwohl heller in der Nuance als die Fluoreno-phenanthrazine, wie erwartet, dunkler als die entsprechenden Phenanthraphenazine und Phenanthranaphthazine und zeigen alle eine schwach grünliche Schattierung. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure gewöhnlich mit blauer Farbe, und aus dieser Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser das Ausgangsprodukt wieder ausgefällt.

Beschreibung der Versuche.



Acenaphtheno-2-nitro-phenanthrazin: Als zu einer Lösung von 0.63 g 2-Nitrophenanthrachinon in 50 ccm Essigsäure 0.46 g 4,5-Diamino-acenaphthen in 10 ccm Essigsäure hinzugefügt wurden, schied sich sofort ein grünlichbrauner Niederschlag aus. Das Gemisch wurde 1/2 Stde. zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und der Rückstand mit Essigsäure und Alkohol ausgewaschen; er krystallisiert aus Pyridin in grünlichbraunen Nadeln, die bei 274° schmelzen. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Wolle aus saurem Bade in gelben Tönen an.

C₂₆H₁₅O₂N₃. Ber. N 10.47. Gef. N 10.41.

¹⁾ Journ. Indian chem. Soc. **9**, 211 [1932]. ²⁾ B. **65**, 1793 [1932].

³⁾ Watson u. Dutt, Journ. chem. Soc. London **119**, 1211 [1921].

⁴⁾ Sircar u. Dutt, Journ. chem. Soc. London **121**, 1944 [1922].

⁵⁾ Sachs u. Mosebach, B. **44**, 2852 [1911].