

Um die abgespaltenen Produkte möglichst vollständig abzutrennen, wurde unter vermindertem Druck erhitzt, bis ein Teil des Chinolins abdestillierte. Als dieses an Salzsäure gebunden war, blieb ein Öl (0.3 g) zurück, das sich durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure in *p*-Nitrochlor-benzol (Schmp. 83<sup>0</sup>) überführen ließ. Hierdurch wurde das ursprüngliche Produkt als Chlor-benzol identifiziert. Der bei der Vakuum-Destillation verbliebene Rückstand wurde mit Äther überschichtet und zunächst mit kaltem Wasser und dann mit Salzsäure zersetzt. Die in Äther gelösten Produkte wurden mit konz. Salzsäure unter Zusatz von Alkohol gekocht, um die Acetalgruppen zu verseifen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit alkohol. Kalilauge gekocht, wodurch vorhandene Estergruppen verseift wurden. Nach dem Abdampfen des Alkohols wurde mit Wasser behandelt und ausgeäthert, während die wäßrige Lösung nach dem Ansäuern gleichfalls ausgeäthert wurde. Dieser saure Anteil wog 3.3 g. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurden 3.0 g erhalten vom Schmp. 144<sup>0</sup>. Der saure Anteil bestand also aus Diphenyl-essigsäure. Der neutrale Anteil (2.8 g) wurde unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei wurden 1.5 g vom Schmp. 128<sup>0</sup>/12 mm erhalten. Das in der gekühlten Vorlage krystallinisch erstarrende, viscose Öl wurde analysiert.

4.929 mg Sbst.: 16.540 mg CO<sub>2</sub>, 3.160 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{13}H_{12}$  (168.1). Ber. C 92.80, H 7.20.  
 Gef. „ 91.52, „ 7.16.

Es handelt sich also um das Diphenyl-methan, mit dem das erhaltene Produkt auch in dem charakteristischen Geruch übereinstimmte. Seine Menge entspricht 35.7 % der theoretisch möglichen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

---

**299. S. I. Kanewskaja, M. M. Schemiakin und  
 E. M. Bamdass - Schemiakina: Über die thermische Zer-  
 setzung der Silbersalze von Carbonsäuren (Vorläuf. Mitteil.).**

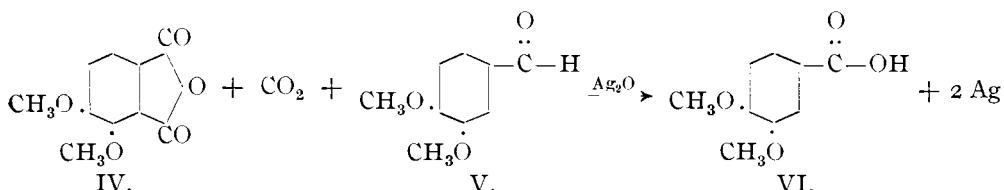
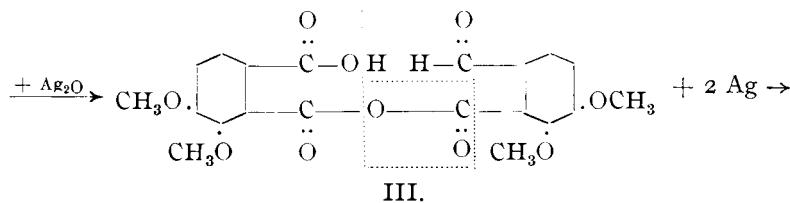
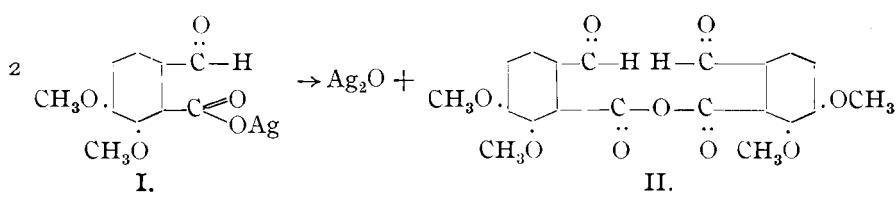
[Aus d. Chemischen Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts, Moskau.]  
 (Eingegangen am 27. Juli 1934.)

Bei Versuchen, aus dem Silbersalz der Opiansäure durch Decarboxylierung den Veratrumaldehyd herzustellen, haben wir einen ungewöhnlichen Verlauf dieses Prozesses feststellen können, der, unseres Wissens, bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben ist. Wir haben nämlich anstatt des erwarteten Veratrumaldehyds (der sich hier in derselben Art, wie beim Erwärmen des Natriumsalzes der Opiansäure mit Natronkalk bilden mußte)<sup>1)</sup> ein krystallinisches Gemisch von Zersetzungprodukten erhalten, die, wider Erwarten, in Äther nur schwer löslich sind, und es zeigte sich dabei, daß der in Äther unlösliche Teil (lange, gelbe Nadeln) einen bedeutend höheren Schmelzpunkt (158–160<sup>0</sup>) als der Veratrumaldehyd besitzt. Der Rückstand nach der Zerlegung besteht aus der fast theoretischen Menge von reinem

<sup>1)</sup> Beckett u. Wright, Journ. chem. Soc. London **29**, 283 [1876].

glänzenden metallischen Silber. Bei einer näheren Untersuchung der bei der Zersetzung erhaltenen Produkte zeigte es sich, daß das Gemisch neben einer ziemlich geringen Menge Veratrumaldehyd (etwa 30 %), 40 % Hemipinsäure-anhydrid und 10 % Veratrumsäure enthielt; dieses Verhältnis blieb unberührt davon, ob kleinere oder größere Mengen Silbersalz der Zersetzung unterworfen wurden.

Aus den erhaltenen Versuchs-Ergebnissen geht hervor, daß bei der Zersetzung, gleichzeitig mit einer gewöhnlichen Decarboxylierung, noch ein Oxydationsprozeß stattfindet, der einerseits zur Bildung einer zweiten Carboxylgruppe im Opiansäure-Molekül führt, und andererseits den Veratrumaldehyd in die Veratrumsäure überführt. Den komplizierten Verlauf der von uns beobachteten Zersetzung kann man sich in folgender Weise vorstellen: Zu Beginn der Reaktion verbinden sich 2 Mol. des Silbersalzes der Opiansäure (I) in der Weise, daß Opiansäure-anhydrid (II) und 1 Mol. Silberoxyd entstehen. Das Silberoxyd, das bei der Reaktions-Temperatur unbeständig ist, oxydiert eine der Aldehydgruppen des Opiansäure-anhydrids und wird gleichzeitig bis zu metallischem Silber reduziert, und das bei der Oxydation entstandene zusammengesetzte Anhydrid der Opian- und Hemipinsäure (III) zerfällt dann beim weiteren Erwärmen in Hemipinsäure-anhydrid (IV) und Veratrumaldehyd (V); die Aldehydgruppe dieser letzteren Verbindung wird dabei teilweise von dem im Gemisch noch vorhandenen Silberoxyd bis zur Carboxylgruppe oxydiert, und daher entstehen bei der Zersetzung geringe Mengen von Veratrumsäure (VI):



Das von uns gebrachte Schema gibt, unserer Meinung nach, eine gute Erklärung des Reaktionsverlaufes und ist auch dadurch bestätigt, daß bei der Zersetzung fast keine Verharzung eintritt und das Silber in der reinen

Form, die gewöhnlich auch das reduzierte Metall besitzt, erhalten wird. Es ist möglich, daß überhaupt bei der Decarboxylierung der Silbersalze der Carbonsäuren immer eine Bildung von Säure-anhydriden und Silberoxyd stattfindet; um die Richtigkeit dieser Voraussetzung und des von uns vorgeschlagenen Schemas zu bestätigen, haben wir jetzt eine eingehende Untersuchung der Decarboxylierungs-Prozesse bei den Aldehydo-säuren<sup>2)</sup> und auch anderen Carbonsäuren unternommen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Thermische Zersetzung des Ag-Salzes der Opiansäure.

15 g Ag-Salz<sup>3)</sup> (im Vakuum über Phosphorsäure-anhydrid getrocknet und die theoretische Menge Silber enthaltend) werden sorgfältig mit 30 g fein zerriebenem Sand gemischt, in einem kupfernen Schiffchen in ein weites Glasrohr gestellt und im Vakuum, unter Durchleiten von Kohlensäure, langsam erwärmt. Die Zersetzung, die von einem Aufblähen der Reaktionsmasse begleitet wird, beginnt bei 110—120° und ist bei 150—190° beendet. Die während der Zerlegung sublimierten Reaktionsprodukte kondensieren sich an kalten Teilen des Rohres in Form von langen, hellgelben Nadeln, und im Schiffchen bleibt glänzendes, metallisches Silber zurück. Um die, mit dem Kohlensäure-Strom fortgerissenen Reaktionsprodukte festzuhalten, ist es zweckmäßig, am Ende des Glasrohres einen Wattepropfen einzusetzen. Am Ende der Reaktion, das man daran erkennt, daß im Schiffchen nur reines Silber zurückgeblieben ist, hört man mit dem Erwärmen auf und kühlte das Rohr im Kohlensäure-Strom ab.

Das Gewicht des im Schiffchen zurückgebliebenen Silbers beträgt 5.3 g (103 % der theoret. Menge). Die von den Rohrwänden gesammelten Krystalle werden zerrieben, einige Male mit heißem Äther extrahiert und die ätherische Lösung von den ungelösten Anteilen abfiltriert. Das Gewicht des ungelösten Niederschlages beträgt 3.5 g; Schmp. 158—160°.

Das im Schiffchen zurückgebliebene Gemisch aus metallischem Silber und Sand und der Wattepropfen werden jeder für sich zuerst mit heißem Äther und dann mit Benzol extrahiert; die auf diese Weise erhaltenen Äther-Auszüge werden mit der ersten Äther-Lösung vermischt, aber die Benzol-Auszüge dampft man jeden für sich zur Trockne. Die erste dieser Benzol-Lösungen (die beim Extrahieren der Watte erhalten war) hinterläßt nach dem Eindampfen 0.25 g hellgelber Krystalle mit dem Schmp. 158—160°; beim Eindampfen des Benzol-Auszuges aus dem Gemisch von metallischem Silber und Sand erhält man unbedeutende Mengen eines harzigen, nur langsam krystallisierenden Produktes, das nach einiger Zeit vom Harz abfiltriert wird. Die Krystalle wurden aus Benzol umgelöst; ihr Gewicht betrug 0.05 g; Schmp. 152—160°.

Die vereinigten Äther-Lösungen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dann bis auf 40—50 ccm eingedampft. Nach längerem Stehen scheidet sich

<sup>2)</sup> Unseres Wissens ist in der Literatur nur die Zersetzung der Ag-Salze der 4- und der 6-Nitro-benzaldehyd-2-carbonsäure beschrieben; dabei wurde nur die Bildung von *p*- und *o*-Nitro-benzaldehyd festgestellt (Wegscheider u. Mitarb., Monatsh. Chem. 24, 811, 820 [1903].

<sup>3)</sup> Das Ag-Salz wurde durch Neutralisieren einer kochenden, gesättigten Lösung von Opiansäure mit kohlensaurem Silber oder aus dem Ammoniumsalz der Opiansäure hergestellt.

aus der konzentrierten Lösung ein krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert und mit etwas Äther abgespült wird. Ausbeute 0.15 g. Schmp. 152—160°.

a) Identifizierung des Hemipinsäure-anhydrids: Das Gesamtgewicht des auf diese Weise gewonnenen krystallinischen Produktes vom Schmp. 152—160° beträgt 3.95 g. Beim Umkristallisieren aus Benzol erhält man lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 164—165°. Außerdem kann dieses Produkt auch gut sublimiert werden; die sublimierten Krystalle (lange, weiße Nadeln) schmelzen ebenfalls bei 164—165° (unkorr.) (nach Beckett liegt der Schmp. des Hemipinsäure-anhydrids bei 166—167°, korrig.<sup>4)</sup>). Die Krystalle lösen sich langsam in heißen Alkalien und scheiden sich beim Erkalten der Lösung nicht mehr aus. Eine Mischprobe mit Hemipinsäure-anhydrid gibt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung (164—165°).

0.2007 g Sbst.: 0.4258 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.69, H 3.85. Gef. C 57.86, H 4.05.

Titration: 0.5740 g Sbst. wurden 1 Stde. mit einer titrierten Alkalilösung gekocht und der Überschuß dann mit Säure zurücktitriert; verbraucht 11.01 ccm n/2-NaOH, für C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> berechnet 11.04 ccm.

Das erhaltene Produkt vom Schmp. 164—165° ist mithin Hemipinsäure-anhydrid, das bei der Zersetzung mit einer Ausbeute von 40.14 % gebildet wird.

b) Abscheidung und Identifizierung des Veratrumaldehyds: Zu der bis auf 40—50 ccm eingedampften und von den ausgeschiedenen Hemipinsäure-anhydrid-Krystallen abfiltrierten ätherischen Lösung wird ein Überschuß 40-proz. Bisulfit-Lösung hinzugegeben, wobei sich sofort reichliche Mengen einer Bisulfit-Verbindung ausscheiden. Man schüttelt das Gemisch noch 2—3 Std., filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Alkohol und löst die Krystalle in Wasser. Die Mutterlauge und die Lösung der Bisulfit-Verbindung werden mit Äther extrahiert; die Äther-Lösungen enthalten aber nur geringe Mengen eines nur zum geringen Teil krystallisierenden Harzes. Die mit Äther extrahierten wäßrigen Lösungen der Bisulfit-Verbindung zersetzt man mit 20-proz. Schwefelsäure und extrahiert wieder mit Äther. Die so erhaltenen Äther-Lösungen werden einige Male mit 3-proz. Lauge durchgeschüttelt, dann über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus der Lösung der Bisulfit-Verbindung erhält man 1.6 g weißer, langer Nadeln vom Schmp. 43—45° und aus der Mutterlauge 0.8 g Krystalle vom Schmp. 42—44°. Die gesamte Ausbeute beträgt 2.4 g (30.6%). Eine Mischprobe des Produktes mit Veratrumaldehyd schmilzt bei 44—46° [nach F. Juliusberg<sup>5)</sup>] liegt der Schmp. des Veratrumaldehyds bei 47°. Um den Aldehyd ganz sicher zu identifizieren, wurde noch sein Semicarbazone nach Béhal und Tiffeneau<sup>6)</sup> hergestellt. Das aus unserem Aldehyd erhaltene Semicarbazone schmolz bei 177°. Nach Béhal und Tiffeneau liegt der Schmp. des Veratrumaldehyd-Semicarbazons ebenfalls bei 177°, eine Mischprobe gab keine Schmelzpunkts-Erniedrigung. Das von uns erhaltene Produkt vom Schmp. 42—45° ist demnach mit Veratrumaldehyd identisch.

<sup>4)</sup> Jahresber. Fortschr. Chem. 1876, 807.

<sup>5)</sup> B. 40, 119 [1907].

<sup>6)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] 3, 309 [1908].

Die beim Durchschütteln der ätherischen Veratrumaldehyd-Lösung erhaltenen alkalische Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man 0.5 g ziemlich stark verharzter, gelblicher Nadeln vom Schmp. 125—140°. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol und gleichzeitiger Reinigung mit Tierkohle wurden gelbliche, in Soda lösliche Krystalle vom Schmp. 160 bis 170° erhalten. Da der Schmp. dieser Säure dem der Veratrumsäure sehr nahe lag, haben wir für ihre Abscheidung einen besonderen Versuch angestellt.

c) Ausscheidung und Identifizierung der Veratrumsäure: 53 g Ag-Salz der Opiansäure wurden in der oben beschriebenen Weise zersetzt und die erhaltenen ätherischen Lösungen der Reaktionsprodukte einige Male mit 3-proz. Lauge extrahiert. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Schwefelsäure schieden sich aus ihr schwach gelbe Nadeln ab. Das Gewicht des abfiltrierten Niederschlages betrug 1.0 g; sie begannen bei 165 bis 175° weich zu werden und schmolzen bei 175—178°. Die Mutterlauge wurde mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man 1.25 g eines bei 160—175° weich werdenden und bei 175—178° schmelzenden Produktes. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle schmolzen die Krystalle (weiße Nadeln) bei 179—180°. Nach Graebe und Martz<sup>7)</sup> liegt der Schmp. der Veratrumsäure bei 179.5°. Eine Mischprobe des erhaltenen Produktes mit Veratrumsäure schnötz bei 179—180°. Ausbeute 7.4%. Die Krystalle waren in Soda leicht löslich und gaben mit Eisenchlorid eine hellblaue, für die Veratrumsäure charakteristische Färbung<sup>8)</sup>.

Titration: 0.1546 g Sbst. verbraucht. 8.60 ccm  $1/10\text{-}n.$  NaOH; für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$  berechnet 8.50 ccm.

Das erhaltene Produkt vom Schmp. 179—180° ist also mit Veratrumsäure identisch.

### 300. Mitizo Asano und Yukio Kameda: Über die Konstitution der Pinastrinsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]  
(Eingegangen am 3. August 1934.)

Die in Cetraria pinastri und Cetraria juniperina vorkommende Pinastrinsäure,  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , wurde analytisch von Koller und Pfeiffer<sup>2)</sup> und gleichzeitig synthetisch von uns<sup>1)</sup> konstitutionell aufgeklärt. Dann haben auch Koller und Klein<sup>3)</sup> diese Flechtsäure synthetisiert. Sie ist eine *p*-Monomethoxy-vulpinsäure, der die Konstitutionsformel I oder II zukommt.

Um die Lage des Methoxyls gegenüber dem Carbonsäure-methylester-Rest festzustellen, haben wir nunmehr den *p*-Methoxyphenyl-cyanbrenztraubensäure-ester mit Benzylcyanid(+ Natriumäthylat) zum *p*-Monomethoxy-diphenyl-ketipinsäuredinitril, (*p*) $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , kondensiert. Das aus diesem Nitril durch

<sup>1)</sup> A. 340, 217 [1905]. <sup>8)</sup> Wegscheider, Monatsh. Chem. 16, 100 [1895].

<sup>2)</sup> vergl. Journ. pharmac. Soc. Japan 53, 67—70; C. 1933, II 722.

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 62, 169—171 [1933].

<sup>3)</sup> Monatsh. Chem. 63, 213—215 [1933].