

d. Th.) β -[*p*-Methoxy-phenyl]-äthylbromid erhalten. Sdp._{12—16} 140° bis 150° (Literatur-Angabe: Sdp.₁₂ 130—131°¹³).

30 g des Bromides wurden mit 38.8 g eines Gemisches aus einem Mol Phthalimid mit 0.5 Mol. Kaliumcarbonat¹⁶) 14 Std. am Rückfluß erhitzt, bis sich im Kühlrohr keine Flüssigkeit mehr kondensierte. Das noch unumgesetzte Bromid wurde mit Wasserdampf übergetrieben, der Phthalimid-Körper abgesogen und in 400 ccm heißem Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 15 g Hydrazin-Hydrat schied sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade nach 8 Min. ein voluminöser Niederschlag aus. Das Gemisch wurde darauf mit konz. Salzsäure versetzt, worauf sich das gebildete Amin-Hydrochlorid löste, das Phthalyl-hydrazid aber ungelöst blieb und abgesogen wurde. Das alkalisch gemachte Filtrat wurde ausgeäthert und in die getrocknete Äther-Lösung gasförmige Salzsäure eingeleitet, wobei das Hydrochlorid des β -[*p*-Methoxy-phenyl]-äthylamins ausfiel. Aus Alkohol: glänzende Blättchen. Ausbeute 2.5 g (= 11.8% d. Th.). Schmp. 211° (Literatur-Angabe: 206°¹³).

2. Erfolglose Grignardierungs-Versuche: In 110 g Veratrol, das aus 110 g Brenzcatechin gewonnen und in 500 ccm Eisessig gelöst war, wurden unter Kühlung 130 g Brom-Dampf mit Hilfe eines kräftigen Luft-Stromes eingeleitet. Nach 1/2 Stde. war die Umsetzung beendet, und das nur schwach gelb gefärbte Produkt wurde in 4 l Wasser gegossen. Das abgeschiedene 4-Brom-veratrol wurde abgetrennt, getrocknet und destilliert: Sdp.₁₂ 140°. (Literatur-Angabe: Sdp. 254.5—256°⁶⁴). Ausbeute 135 g (= 71.2% d. Th.).

4-Brom-veratrol, *p*-Brom-phenol (Sdp.₁₂ 128°), *p*-Brom-phenol-acetat ergaben ebensowenig wie *o*- und *p*-Nitro-brom-benzol und *o*-Dichlor-benzol mit Magnesium weder in Äthyl-, noch in Isoamyläther oder sonstwie^{9, 10}) die Grignard-Verbindungen.

Wir danken der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft aufs herzlichste für die Unterstützung unserer Arbeit mit Chemikalien und Apparaten.

468. Yasuhiko Asahina und Masatosi Watanabe: Untersuchungen über Flechtenstoffe, VI.: Über Gyrophorsäure.

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

(Eingegangen am 18. Oktober 1930.)

Früher hielt O. Hesse¹) die Gyrophorsäure und die Lecanorsäure für isomer. Im Jahre 1914 haben dann E. Fischer und H. Fischer²) die beiden theoretisch möglichen Diorsellinsäuren synthetisch dargestellt und gezeigt, daß die *p*-Säure mit der Lecanorsäure identisch, die *o*-Säure aber nicht identisch mit der Gyrophorsäure ist. Hierauf wiederholte Hesse³) die Molekulargewichts-Bestimmung der letzteren; da er bei der ebullioskopischen Bestimmung in Aceton-Lösung die Zahlen 654 und 634 fand, so glaubte er bewiesen zu haben, daß die alte Formel der Gyrophorsäure verdoppelt werden müßte. Um dies nachzuprüfen, haben Asahina und Kunitani⁴) statt der Gyrophorsäure deren Methyläther-methylester, der

⁶⁴) A. de Gaspari, Atti R. Accad. Lincei (Roma) 5, I 396 [1896]; C. 1896, II 154.

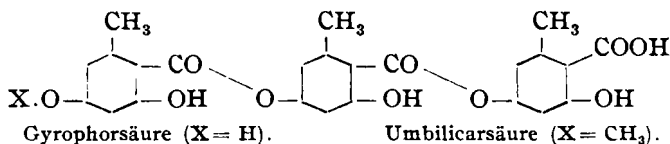
¹) Journ. prakt. Chem. [2] 62, 463 [1900]. ²) B. 46, 1142 [1913], 47, 505 [1914].

³) Journ. prakt. Chem. [2] 92, 466 [1915].

⁴) Journ. Pharm. Soc. Jap. No. 519, Mai 1925; C. 1925, II 1765.

viel beständiger und leichter löslich ist, näher untersucht und gezeigt, daß die Gyrophorsäure wohl ein Tridepsid der Orsellinsäure sein dürfte. In der vorliegenden Untersuchung bestätigen und ergänzen wir diese Schlußfolgerung.

Anfangs haben wir die rohe Gyrophorsäure nach der Literatur-Angabe so oft umkrystallisiert, bis sie den Schmp. 202—203° zeigte. Gelegentlich der Darstellung von Gyrophorsäure aus einem Exemplar der Flechte *Gyrophora esculenta* Miyoshi gewannen wir jedoch ein Präparat, das auch oberhalb 202° beständig war und erst gegen 220° unter Zersetzung schmolz. Offenbar war demnach der bisher gültige Schmp. 202—203° durch Spuren von Verunreinigungen bedingt, denn der Schmelz- resp. Zersetzungs-Punkt eines jeden niedriger schmelzenden Präparates konnte durch wiederholtes Umkrystallisieren der betr. Probe auf 220° gesteigert werden. Auch die Acetyl-derivate aus beiden Präparaten erwiesen sich als vollkommen identisch miteinander. Der Schmelzpunkt der Gyrophorsäure von anderer Provenienz (z. B. aus der Lungen-Flechte, *Lobaria pulmonaria* Hoffm.) steigt bei geeigneter Reinigung ebenfalls auf 220°. Die Gyrophorsäure läßt sich in Aceton-Lösung mittels $\frac{1}{10}$ -Normallauge unter Anwendung einer Feinburette (Indicator: Bromthymolblau) bequem titrieren und ergibt Zahlen, die sich mit der Tridepsid-Formel in Einklang bringen lassen. Ein Parallelversuch mit Lecanorsäure zeigte gleichfalls die Brauchbarkeit dieser Methode. Von den Acylderivaten haben wir das Tetra-acetat und Tetra-chloracetat dargestellt. Als beständiges Salz wurde das Chininsalz untersucht. Der Schmelzpunkt des Tetramethyläther-methylesters wurde etwas höher als früher (187°), nämlich bei 196—197°, gefunden. Da nach Hesse⁵⁾ die Umbilicarsäure, $C_{24}H_{16}O_9 \cdot OCH_3$, die sich ebenfalls in manchen Gyrophora-Arten (*G. vellea*, *G. polyphylla* usw.) neben Gyrophorsäure findet, bei der Einwirkung von Baryt-Lösung in Kohlensäure, Orcin und die mit der Evernsäure isomere Umbilicarsäure übergeführt wird, so scheint die Beziehung der Gyrophorsäure zur Umbilicarsäure dieselbe zu sein, wie die der Lecanorsäure zur Evernsäure; z. B.:



Beschreibung der Versuche.

Gyrophorsäure.

Wir extrahierten 6.2 kg *Gyrophora esculenta* zunächst mit Äther und dann mit Aceton. Aus der ätherischen Lösung wurden ca. 50 g Roh-Gyrophorsäure und aus dem Aceton-Auszug ein Gemisch von Gyrophorsäure mit Lecanorsäure gewonnen, aus welchem sich durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Aceton weitere 35 g Gyrophorsäure abtrennen ließen. Die Ausbeute betrug im ganzen 1.4%. Beim Verarbeiten eines zweiten Exemplares (3 kg) von derselben Flechte haben wir mit fast der gleichen Ausbeute ein Gyrophorsäure-Präparat erhalten, welches aber erst gegen 220° unt. Zers. schmolz.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 58, 478 [1899], 63, 545 [1901].

Hierauf wiederholten wir das Umkrystallisieren des niedriger schmelzenden Präparates aus Aceton, und schließlich gelang es uns, den Schmelzpunkt auch dieser Substanz auf 220° zu steigern.

0.0850 g Subst. (exsiccator-trocken): 0.0032 g H_2O -Verlust (im Toluol-Bade). — 0.0371 g Subst. (wasser-frei): 0.0834 g CO_2 , 0.0161 g H_2O . — 0.0535 g Subst. (wasser-frei): 0.1206 g CO_2 , 0.0228 g H_2O .

$C_{24}H_{20}O_{10} + H_2O$. Ber. H_2O 3.71. Gef. H_2O 3.76.

$C_{24}H_{20}O_{10}$. Ber. C 61.54, H 4.31. Gef. C 61.31, 61.48, H 4.88, 4.77.

Zur Titration der Gyrophorsäure lösten wir die gewogene Substanz in 20—30 ccm Aceton unter gelindem Erwärmen und unter Zusatz von 3 Tropfen Bromthymolblau-Lösung (0.1% in 50-proz. Alkohol). 0.1539 g Subst. (wasser-haltig) neutralisierten 3.22 ccm n_{10} -KOH. — 0.1547 g Subst. (wasser-haltig) neutralisierten 3.24 ccm n_{10} -KOH.

$C_{24}H_{20}O_{10} + H_2O$. Ber. Mol.-Gew. 488.2. Gef. Mol.-Gew. 478.9, 477.5.

0.1227 g Lecanorsäure (luft-trocken) neutralisierten 3.60 ccm n_{10} -KOH.

$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$. Ber. Mol.-Gew. 336.1. Gef. Mol.-Gew. 340.1.

Tetraacetyl-gyrophorsäure: 2 g Gyrophorsäure werden in 20 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur geschüttelt; hierbei löst sich die Gyrophorsäure zunächst fast klar auf, und dann scheidet sich das Acetat vollständig aus. Es wird mit Wasser gewaschen und aus heißem Aceton umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 228° . Seine alkohol. Lösung wird weder durch Eisenchlorid-, noch durch Chlorkalk-Lösung gefärbt. Das Acetat ist in Äther und Benzol fast unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton etwas löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

0.0765 g Subst.: 0.1687 g CO_2 , 0.0306 g H_2O . — 0.0458 g Subst.: 0.1016 g CO_2 , 0.0185 g H_2O .

$C_{24}H_{16}O_{10}(CO.CH_3)_4$. Ber. C 60.36, H 4.44. Gef. C 60.04, 60.50, H 4.48, 4.52.

Die Titration wurde mittels n_{20} -KOH, im übrigen aber wie bei der Gyrophorsäure ausgeführt. 0.1154 g Subst. neutralisierten 3.60 ccm n_{20} -KOH. — 0.0975 g Subst. neutralisierten 3.11 ccm n_{20} -KOH.

$C_{32}H_{28}O_{14}$. Ber. Mol.-Gew. 636.2. Gef. Mol.-Gew. 641.1, 626.6.

Acetyl-Bestimmung nach Wenzel: 0.1339 g Subst.: 8.24 ccm n_{10} -KOH. — 0.1020 g Subst.: 6.30 ccm n_{10} -KOH.

$C_{24}H_{16}O_{10}(CO.CH_3)_4$. Ber. $CH_3.CO$ 27.04. Gef. $CH_3.CO$ 26.46, 26.66.

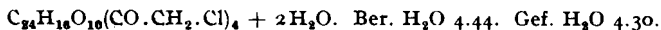
Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.1325 g Subst. in 0.6130 g Campher: $\Delta = 14^{\circ}$. — 0.0677 g Subst. in 0.3058 g Campher: $\Delta = 14^{\circ}$. — 0.0107 g Subst. in 0.1358 g Campher: $\Delta = 5^{\circ}$.

$C_{32}H_{28}O_{14}$. Ber. Mol.-Gew. 636.2. Gef. Mol.-Gew. 617, 632, 630.

Tetra-[chlor-acetyl]-gyrophorsäure: Man fügt zu einer Lösung von 0.3 g Gyrophorsäure in 2 ccm Pyridin 3 g Monochlor-essigsäure, kühlt das Gemisch mit Eis und tröpfelt abwechselnd je 1 ccm Pyridin und Monochlor-acetylchlorid in kleinen Portionen ein. Die so erhaltene rotbraune, dicke Flüssigkeit gießt man in viel Wasser ein und saugt den flockigen Niederschlag ab. Derselbe wird dann in wenig Aceton gelöst und die Lösung durch Zusatz von lauwarmem Wasser gefällt. Zur Reinigung wird das Produkt wiederholt in Aceton aufgenommen und mit lauwarmem Wasser wieder ausgefällt, bis es die unten beschriebenen Eigenschaften zeigt. Die so gereinigte Substanz bildet ein fast farbloses, krystallinisches Pulver vom

Schmp. 163—164°, ist in Äther unlöslich, in Alkohol schwer, aber in Aceton sehr leicht löslich. Die wäßrig-acetonische Lösung wird weder durch Eisenchlorid-, noch durch Chlorkalk-Lösung gefärbt.

Zur Wassergehalts-Bestimmung wurde über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet: 0.0675 g exsiccator-trockne Sbst. verloren 0.0029 g Wasser.



0.0566 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0986 g CO₂, 0.0184 g H₂O. — 0.0615 g Sbst. (wasser-haltig): 0.1072 g CO₂, 0.0178 g H₂O. — 0.1581 g Sbst. (wasser-haltig): 0.1130 g AgCl (nach Carius). — 0.1114 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0794 g AgCl (nach Carius).

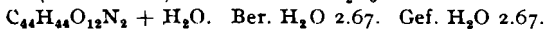


Ber. C 47.41, H 3.48, Cl 17.51. Gef. C 47.51, 47.54, H 3.63, 3.24, Cl 17.68, 17.63.

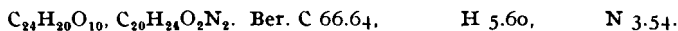
| Ebullioskopie: | Sbst. | Volumen des Lösungsmittels (Aceton) | Δ | Mol.-Gew. |
|----------------|---------------|-------------------------------------|--------------------|------------|
| | (wasser-frei) | | | (ber. 774) |
| | 0.2828 g | 20 ccm | 0.04 ⁰ | 797.2 |
| | 0.5091 g | 21 „ | 0.067 ⁰ | 815.9 |
| | 0.6696 g | 27.5 „ | 0.078 ⁰ | 704.0 |

Gyrophorsäures Chinin: 1 g Gyrophorsäure und 0.7 g wasser-freies Chinin werden in 20 ccm Aceton unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Salz aus, welches nach dem Umlösen aus Aceton ein schwach gelbliches, krystallinisches Pulver (0.5 g) vom Schmp. 162° bildet.

0.0635 g Sbst. (luft-trocken) verloren über P₂O₅ im Toluol-Bad 0.0017 g Wasser.



Zur Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung wurde die getrocknete Substanz verwendet. 0.0548 g Sbst.: 0.1330 g CO₂, 0.0294 g H₂O. — 0.0618 g Sbst.: 0.1494 g CO₂, 0.0323 g H₂O. — 0.0764 g Sbst.: 2.6 ccm N (23°, 760 mm). — 0.0707 g Sbst.: 2.2 ccm N (18.5°, 754 mm).

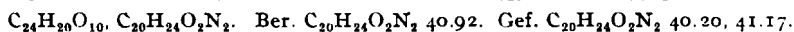


Gef. „ 66.20, 66.06, „ 6.00, 5.85, „ 3.81, 3.55.

| Ebullioskopie: | Sbst. | Volumen des Lösungsmittels (Aceton) | Δ | Mol.-Gew. |
|----------------|----------|-------------------------------------|--------------------|--------------|
| | | | | (ber. 792.4) |
| | 0.3333 g | 21.8 ccm | 0.045 ⁰ | 766.2 |
| | 0.5428 g | 31.0 „ | 0.050 ⁰ | 789.7 |

Zur Chinin-Bestimmung wird eine gewogene Menge des Salzes mit etwas Kalilauge einige Zeit geschüttelt und dann mit Äther extrahiert. Der Äther wird nach 1-maligem Waschen mit wenig Wasser abgetrennt und verdampft, der Rückstand in 20 ccm heißem Alkohol gelöst, die Lösung mit 10 ccm Wasser verdünnt, zunächst mit n/10-HCl bis zur Rotbraun-Färbung versetzt und dann unter Zusatz von 50 ccm Wasser bis zur gelben Farbe titriert.

0.1734 g Sbst. (wasser-frei) neutralisierten 2.15 ccm n/10-HCl (0.0697 g Chinin). — 0.2071 g Sbst. (wasser-frei) neutralisierten 2.63 ccm n/10-HCl (0.0853 g Chinin).



Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester.

1 g Gyrophorsäure wird in 50 ccm Äther suspendiert, mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Der hierbei ausgeschiedene, flockige Niederschlag (0.9 g) wird zunächst aus Aceton, dann aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 196—197° (Ausbeute 0.6 g). Sie ist in Äther schwer, in

Alkohol ziemlich gut, am leichtesten aber in Aceton löslich. In Soda ist sie unlöslich. Die alkohol. Lösung wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Chlorkalk gefärbt. Die Substanz enthält kein Krystallwasser.

0.0728 g Sbst.: 0.1716 g CO₂, 0.0373 g H₂O. — 0.0484 g Sbst.: 0.1142 g CO₂, 0.0257 g H₂O.

C₂₉H₃₀O₁₀. Ber. C 64.66, H 5.63. Gef. C 64.38, 64.35, H 5.74, 5.94.

Kryoskopie: 0.2022 g Sbst. in 11.5806 g Lösungsmittel (Phenol): Δ = 0.26°.

C₂₉H₃₀O₁₀. Ber. Mol.-Gew. 538.2. Gef. Mol.-Gew. 510.4.

Methoxyl-Bestimmung: 0.0258 g Sbst.: 0.0552 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0287 g Sbst.: 0.0611 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₁₅O₅(OCH₃)₅. Ber. CH₃O 28.81. Gef. CH₃O 28.27, 28.13.

469. Edward de Barry Barnett und Norman Frederick Goodway: Beiträge zur Kenntnis der Anthracen-Derivate (II. Mittel.).

[Aus d. Sir John Cass Technical Institute, London.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1930.)

Zu dem Zweck, uns weiteren Aufschluß über den Einfluß von Substituenten in den seitlichen Ringen auf die Reaktionen der Atome und Gruppen in *meso*-Stellung zu verschaffen, wurden Versuche angestellt, 1.5-Dimethoxy-anthrachinon zu dem entsprechenden Anthron zu reduzieren. Diese waren nicht von Erfolg begleitet, da trotz zahlreicher Ansätze sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung weder 1.5-Dimethoxy-anthron, noch 1.5-Dimethoxy-anthracen erhalten werden konnte. Wir wandten uns darauf dem jetzt technisch hergestellten und dementsprechend leicht zugänglichen 1.5-Diphenoxy-anthrachinon zu. Hier stießen wir wiederum auf unerwartete Schwierigkeiten bei der Reduktion, und das Anthron konnte weder nach der üblichen Zinn-Salzsäure-Methode, noch nach der Aluminiumpulver-konz.-Schwefelsäure-Methode gewonnen werden. Bei letzterer resultierte ein in Wasser völlig lösliches Produkt, das wahrscheinlich ein Cöroxoniumsalz ist. Das Anthron wurde indessen in befriedigender Ausbeute durch Reduktion mit Stannochlorid und Salzsäure in Eisessig erhalten. Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid und Benzylmagnesiumchlorid wurde es unverändert wiedergewonnen; die reichliche Gasentwicklung, die im ersteren Fall erfolgte, ließ eher die Anthranol- (II) als die Anthron-Struktur vermuten. Versuche, ein Mono- oder ein Dibenzyl-anthron durch Kochen mit Benzylchlorid und Ätznatron zu gewinnen, ergaben nur harzige Produkte und unverändertes Ausgangsmaterial.

1.5-Diphenoxy-anthron läßt sich leicht bromieren, das so gewonnene Brom-anthron (III) gleicht dem 1.5-Dichlor-brom-anthron¹⁾ mehr, als dem Brom-anthron selbst²⁾. Es liefert leicht das Äthoxy-anthron IV, und durch Einwirkung von Piperidin, Anilin, Monomethyl- und Di-

¹⁾ Barnett, Cook u. Matthews, B. 58, 976 [1925].

²⁾ Barnett, Cook u. Grainger, Journ. chem. Soc. London 121, 2059 [1922].