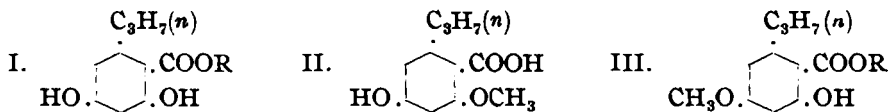


284. Adolf Sonn: Synthese der Divaricatsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 8. Juni 1931.)

Die Divaricatsäure, welche O. Hesse<sup>2)</sup> aus der Flechtenart *Evernia divaricata* bzw. *Evernia illyrica* isolierte, erwies sich als ein Didepsid aus der Divarsäure (I; R = H) und deren Monomethyläther (Divaricatsäure). Hesse<sup>2)</sup> erteilte der Äther-säure die Formel II. Bei partieller Methylierung von synthetisch gewonnenem Divarsäure-äthylester (I; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) mittels Diazo-methans erhielt ich einen Monomethyläther, dem zweifellos Formel III (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) zukommt; er müßte danach mit dem von Hesse dargestellten Äthylester aus natürlicher Divaricatsäure isomer sein. Nach Schmelzpunkt, Löslichkeits-Verhältnissen und Farbreaktion mit Eisenchlorid erwies sich der Ester aber als identisch mit der von Hesse beschriebenen Verbindung. Auch die durch Verseifung des Esters erhaltene Säure hatte alle Eigenschaften, welche von Hesse für die natürliche Divaricatsäure angegeben waren. Formel III (R = H) für die Divaricatsäure ist damit bewiesen.

**Beschreibung der Versuche.**Divarsäure-äthylester (I; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Die zur Darstellung des *n*-Propyl-dihydro-resorcin-carbonsäure-äthylesters benötigte  $\alpha, \beta$ -*n*-Hexen- $\alpha$ -carbonsäure wurde aus *n*-Butyraldehyd und Malonsäure gewonnen und mit Alkohol und Schwefelsäure verestert.

Aus Ligroin scheidet sich der Dihydro-resorcin-carbonsäure-ester in Form derber, vielflächiger, würfelartiger Krystalle als Kruste an der Gefäßwand ab. Schmp. 87°.

0.2290 g Sbst.: 0.8364 g CO<sub>2</sub>, 0.1660 g H<sub>2</sub>O.C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (226). Ber. C 63.73, H 8.0. Gef. C 63.88, H 8.11.

Zur Dehydrierung kann man die bei Kondensation erhaltene Natrium-Verbindung direkt verwenden. Man übergießt z. B. 32 g Natrium-Verbindung mit etwa 80 ccm Eisessig und läßt dazu 50 g Brom, das durch 100 ccm Eisessig verdünnt ist, zutropfen. Nach dem Verschwinden des Broms gießt man die Lösung in viel Wasser. Der als Öl ausgeschiedene Dibrom-*n*-propyl-resorcin-carbonsäure-äthylester wird nach dem Impfen rasch fest.

Durch Schütteln dieses Dibrom-esters in alkal. Lösung mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat ersetzte man die Bromatome durch Wasserstoff.

Der Divarsäure-äthylester ist in Alkohol auch in der Kälte leichtlöslich; in heißem Wasser löst er sich ziemlich schwer und scheidet sich beim

<sup>1)</sup> 9. Mitteilung über Flechtenstoffe.<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 83, 24 [1911].

Abkühlen zunächst als Emulsion ab, die zu langen Nadeln erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 96–98°.

0.1924 g Sbst.: 0.4528 g CO<sub>2</sub>, 0.1260 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (224). Ber. C 64.29, H 7.2. Gef. C 64.18, H 7.32.

Divaricatinsäure-äthylester (III; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Die ätherische Lösung von Divarsäure-ester wurde mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan (1 Mol.) vermischt. Nach 24-stdg. Stehen schüttelte man den Äther mehrfach mit verd. Natronlauge durch. Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung entstehende feste Abscheidung wurde aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Es schieden sich zentimeter-lange, weiße Nadeln aus, die bei 44° nach vorheriger Sinterung schmolzen; Hesse hat für den aus dem Silbersalz der Divaricatinsäure mit Jodäthyl bereiteten Ester den Schmp. 41° angegeben. Die alkohol. Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid violett.

4.255 mg Sbst.: 10.180 mg CO<sub>2</sub>, 2.905 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (238). Ber. C 65.55, H 7.56. Gef. C 65.25, H 7.64.

Divaricatinsäure (III; R = H).

Die Lösung von Divaricatinsäure-äthylester in der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure wurde einige Stunden bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt und dann auf Eis gegossen. Zur Reinigung nahm man die Säure in Bicarbonat-Lösung auf, filtrierte u. säuerte an. Aus verd. Essigsäure krystallisiert die Säure in feinen, langen Nadeln. Sie zersetzt sich zwischen 150° und 160° unter Schäumen. Auf der Zunge verursacht die Säure bald einen stechenden und kratzenden Geschmack, der zum Husten reizt. Die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, mit Chlorkalk-Lösung keine Färbung.

4.070 mg Sbst.: 9.305 mg CO<sub>2</sub>, 2.470 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (210). Ber. C 62.76, H 6.67. Gef. C 62.35, H 6.79.

**285. Géza Zemplén und Zoltán Bruckner: Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aceto-halogenzucker, VII. Mitteil. Synthese der 1-β-Methyl-gentiobiose und der 1-β-Methyl-6-α-glykosido-glykose. Beitrag zur Isomaltose-Frage.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Budapest.]

(Eingegangen am 29. Mai 1931.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Aceto-bromcellobiose auf 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose in Gegenwart von Quecksilberacetat je nach Auswahl der Versuchsbedingungen die Dodekaacetyl-β-methyl-α-cellobiosido-6-glykose, sowie die Dodekaacetyl-β-methyl-β-cellobiosido-6-glykose zu gewinnen sind. Dieselbe Reaktion wurde jetzt auf Aceto-bromglykose (I) und 1-β-Methyl-2.3.4-triacetyl-glykose (II) übertragen und versucht, ob es möglich ist, auch hier die 1-β-

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: G. Zemplén u. Arpád Gerecs, B. 64, 1545 [1931].

<sup>2)</sup> G. Zemplén, Zoltán Bruckner u. Arpád Gerecs, B. 64, 744 [1931].