

$\alpha$ - und  $\beta$ -Triacetat der Iso-saccharinose: 21 g Sirup wurden mit 10.5 g wasserfreiem Na-Acetat und 105 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid versetzt; das Gemisch wurde unter öfterem Umschütteln 2 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und dann in Eiswasser gegossen, hierbei schieden sich farblose Krystalle in kleiner Menge aus; sie wurden abfiltriert (Produkt A), die Lösung mit festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert und mit Äther 2-mal ausgezogen. Nach dem Verjagen des Äthers erstarrte der Rückstand sehr schnell krystallinisch; die auf Ton abgepreßten Krystalle wogen ca. 16 g. Durch 12-malige fraktionierte Krystallisation aus 50-proz. Alkohol ließen sich aus diesem Produkt zwei Substanzen (A und B) in reinem Zustande isolieren; die schwerer lösliche und höher schmelzende (Schmp.  $98^\circ$ ) Substanz erwies sich als identisch mit dem obenerwähnten Produkt A. Die physikalischen Konstanten beider Substanzen sind schon oben, im theoretischen Teil, angeführt.

6.182 mg Sbst. A: 11.191 mg  $\text{CO}_2$ , 3.643 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8$ . Ber. C 49.63, H 6.26. Gef. C 49.37, H 6.59.

Sbst. B (Schmp.  $85-86^\circ$ ) ergab bei der Analyse: C 49.40, H 6.35.

Die Bestimmung der gebundenen Essigsäure in beiden Substanzen (nach der Methode von Ost) gelang infolge weitgehender Zersetzung bei der Destillation nicht (die Resultate erwiesen sich als viel zu hoch und schwankend, z. B. 83.20% und 92.05% gebundene Essigsäure, statt 62.04% im Triacetat und 72.25% im Tetraacetat).

Hydroxyl-Bestimmung nach Zerewitinoff (in Pyridin): 0.1429 g Sbst. A: 11.2 ccm  $\text{CH}_4$  ( $17^\circ$ , 757 mm). — 0.1549 g Sbst. B: 13.2 ccm  $\text{CH}_4$  ( $19^\circ$ , 760 mm).

Ber. für  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_7(\text{OH})$ : 5.86% (OH) = 1.00 (OH). Gef. Sbst. A: 5.51% (OH) = 0.94 (OH), Sbst. B: 5.95% (OH) = 1.01 (OH).

## 76. Paul Schorigin, W. Issaguljanz und I. Matschinskaja: Aldehyde vom Typus des Zimtaldehyds, II. Mitteil.: $\alpha$ -Phenyl- und $\alpha$ -Benzyl-zimtaldehyd.

(Eingegangen am 17. Januar 1933.)

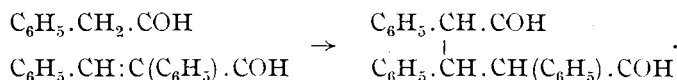
In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir einige neue  $\alpha$ -alkyl-substituierte Zimtaldehyde  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{R})\cdot\text{COH}(\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7, n\text{-C}_3\text{H}_7)$  beschrieben und auf eine gewisse Abhängigkeit ihres Geruches von der Größe des Radikals R hingewiesen. In Fortsetzung dieser Arbeit haben wir nunmehr zwei weitere Glieder dieser Reihe, und zwar den bereits bekannten  $\alpha$ -Phenyl-zimtaldehyd ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) und den noch nicht beschriebenen  $\alpha$ -Benzyl-zimtaldehyd ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2$ ) dargestellt.

Es gelang uns, aus den Kondensationsprodukten von Benzaldehyd mit Phenyl-acetaldehyd drei Substanzen zu isolieren: 1) das normale Reaktionsprodukt:  $\alpha$ -Phenyl-zimtaldehyd, fast geruchlose Krystalle vom Schmp.  $94-95^\circ$ <sup>2)</sup>. Das ebenfalls krystallinische Semicarbazon schmilzt bei  $188.5-189.5^\circ$  und zeigt eine interessante Phototropie-Erscheinung: im Dunkeln aufbewahrt, nimmt es eine intensiv kanariengelbe Farbe an, die im Sonnenlicht sehr schnell ausbleicht; dieser Farbenwechsel kann beliebig

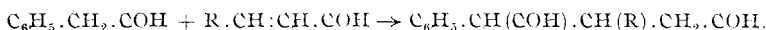
<sup>1)</sup> Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **62**, 2033 [1930]; C. **1931**, I 2869.

<sup>2)</sup> Der Schmp. des  $\alpha$ -Phenyl-zimtaldehyds liegt nach Meerwein (Journ. prakt. Chem. [2] **97**, 281 [1918]) bei  $94^\circ$ .

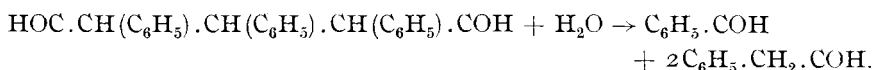
oft wiederholt werden. 2) eine krystallinische Substanz, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und den Schmp. 187–199° zeigt: wahrscheinlich polymerisierter  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl-glutardialdehyd<sup>3)</sup>, dessen Bildung durch Anlagerung von Phenyl-acetaldehyd an Phenyl-zimtaldehyd erklärt werden kann:



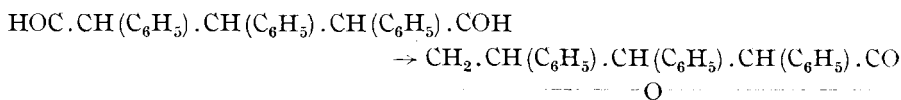
Meerwein<sup>4)</sup> hat bereits mehrere Beispiele für solche Anlagerungen von Aldehyden und Ketonen mit beweglichem H-Atom (z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ) an  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Aldehyde unter Bildung von 1.5-Dialdehyden bzw. 1.5-Ketonaldehyden beschrieben, z. B.:



Da unsere Substanz sehr schwer löslich ist und keine Aldehyd-Reaktionen zeigt (z. B. gibt sie keine Färbung mit fuchsin-schwefliger Säure und bildet kein Semicarbazon), ist sie wahrscheinlich ein Polymeres des Triphenyl-glutardialdehyds. Versuche zur Molekulargewichts-Bestimmung nach der kryoskopischen Methode scheiterten allerdings infolge der Schwerlöslichkeit des Produktes; ebenso erfolglos erwies sich die Anwendung der ebullioskopischen Methode, da sich die Substanz beim Sieden ihrer bezolischen Lösung allmählich zersetzte. Meerwein hat ebenfalls die Unbeständigkeit solcher Verbindungen bemerkt: von den 9 von ihm beschriebenen Anlagerungsprodukten konnte er nur 2 in reinem krystallinischen Zustande isolieren. Unser Produkt zersetzt sich auch beim Erhitzen im Vakuum, und man erhält im Destillat Benzaldehyd (vielleicht auch Phenyl-acetaldehyd, I. Fraktion, Sdp.<sub>15</sub> 70–80°) und  $\alpha$ -Phenyl-zimtaldehyd (II. Fraktion, Sdp.<sub>3</sub> 180°<sup>5)</sup>. Benzaldehyd bildet sich auch beim Kochen unserer Substanz mit verd. Natronlauge, offenbar infolge hydrolytischer Spaltung<sup>6)</sup>:



3) Die dritte von uns isolierte Substanz — farblose Krystalle vom Schmp. 161–162° — erwies sich als  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl-valerolacton, welches wahrscheinlich durch molekulare Umlagerung von Triphenyl-glutardialdehyd bei der Einwirkung von alkohol. NaOH-Lösung entstanden war<sup>7)</sup>:



<sup>3)</sup> Auf die leichte Polymerisierbarkeit des Glutardialdehyds wiesen bereits Harries u. Tank, B. **41**, 1705 [1908], hin.

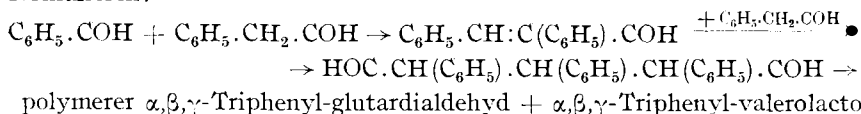
<sup>4)</sup> loc. cit., S. 225; vergl. auch Ionescu, Bull. Soc. chim. France [4] **51**, 171 [1932].

<sup>5)</sup> Meerwein, loc. cit., S. 228, hat ebenfalls die Zersetzung seiner Anlagerungsprodukte in ihre Komponenten bei der Destillation beobachtet.

<sup>6)</sup> Ähnliche hydrolytische Zersetzungen, aber unter Einwirkung von Säuren, beschreibt auch Ionescu, loc. cit., S. 187.

<sup>7)</sup> Solche Umlagerungen bei der Einwirkung von alkohol. Natriumalkoholat-Lösung auf seine 1.5-Dialdehyde hat Meerwein mehrmals beobachtet.

Der ganze Reaktionsverlauf bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Phenyl-acetaldehyd läßt sich also (mit gewissem Vorbehalt) folgendermaßen formulieren:



Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Hydro-zimtaldehyd haben wir nur das normale Kondensationsprodukt, den  $\alpha$ -Benzyl-zimtaldehyd, erhalten:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COH}$ . Farblose Krystalle vom Schmp. 53—54°, die einen gleichzeitig an Zimtaldehyd und Jasmin erinnernden Geruch besitzen. Das Semicarbazon dieses Aldehydes — farblose Krystalle vom Schmp. 187—188° — zeigt keine Phototropie-Erscheinungen; seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$ , die 1 Mol. Wasser mehr als die normale Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON}_3$  enthält. Dieser Mehrgehalt an Wasser wird weder beim längeren Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , noch bei 11-stdg. Erwärmen im Trockenschrank auf 108—112° abgegeben. Da der Aldehyd die normale Zusammensetzung besitzt, ist das überschüssige Wasser-Molekül im Semicarbazon wahrscheinlich an die Doppelbindung zwischen C- und N-Atom gebunden, die Semicarbazon-Bildung in diesem Falle mithin ohne Wasser-Abspaltung erfolgt:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COH} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Kondensation von Benzaldehyd mit Phenyl-acetaldehyd.

Man vermischt 21 g Benzaldehyd (0.2 Mol.), 24 g Phenyl-acetaldehyd (0.2 Mol.), 120 ccm Alkohol, 60 ccm Wasser und 2 g NaOH; das Gemisch erwärmt sich hierbei von selbst und färbt sich gelb. Beim Stehen bei Zimmer-Temperatur trübt sich die Flüssigkeit, und es scheidet sich am Boden ein Öl ab, das allmählich teilweise erstarrt. Nach 4—5 Tagen wird mit Essigsäure neutralisiert und die Lösung von der ausgeschiedenen teigförmigen Masse abfiltriert; letztere wäscht man 2-mal mit 60-proz. Alkohol (der Waschalkohol wird mit dem Filtrat vereinigt) und spült dann mit Äther nach. Der feste Rückstand (ca. 7 g) wird aus Benzol umkrystallisiert: farblose, kleine Nadeln vom Schmp. 187—190° (der Schmp. ist in hohem Maße von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig). Die Substanz ist unlöslich in Alkalien und in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

0.2687, 0.2633 g Sbst.: 0.8235, 0.8056 g  $\text{CO}_2$ , 0.1493, 0.1454 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

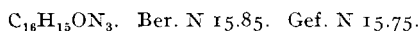
$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2$ . Ber. C 84.10, H 6.14. Gef. C 83.58, 83.44, H 6.22, 6.18.

Es gelang nicht, die Substanz durch Oxydation ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) in Triphenyl-glutarsäure zu verwandeln; bei der Einwirkung von  $\text{KMnO}_4$  in alkalischer Lösung bei 100° wurde die Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure (ca. 0.15 g Benzoesäure aus 1 g Substanz) festgestellt. Das letztere Resultat ist begreiflich, wenn man berücksichtigt, daß unsere Substanz (vergl. den theoretischen Teil) durch verd. Natronlauge unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt wird. Ebenso erfolglos war der Versuch einer Oxydation mit Jod in Gegenwart von NaOH; das Jod wird dabei zwar verbraucht, wir konnten aber nur in winziger Menge (ca. 0.01 g) eine krystalli-

nische Substanz vom Schmp. 137—140° isolieren, die nicht weiter untersucht wurde. Über die Zersetzung bei der Vakuum-Destillation wurde schon im theoretischen Teil berichtet.

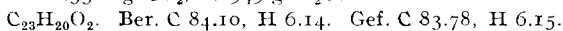
Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung (Filtrat + Waschkohol, s. oben) wurde der Alkohol im Vakuum abgetrieben, die restierende wäßrige Flüssigkeit mit Äther ausgezogen, die ätherische Schicht mit dem Waschäther (s. oben) vereinigt, mit Soda-Lösung gewaschen, der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion, Sdp.<sub>5</sub> 155—200° (ca. 12 g), wurde von neuem unter vermindertem Druck destilliert und dann aus 80-proz. Alkohol mehrmals umkrystallisiert; man erhielt so ca. 3 g großer Krystalle vom Schmp. 94—95° ( $\alpha$ -Phenyl-zimtaldehyd).

Das Semicarbazon wurde in üblicher Weise durch Einwirkung von Semicarbazid-Chlorhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Na-Acetat erhalten; nach 2-maliger Krystallisation aus Alkohol schmolz es bei 188.5—189.5°.



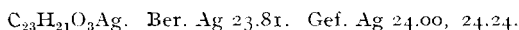
Bei längerem Stehen einer wäßrigen Lösung (nach dem Ausschütteln mit Äther, s. oben) scheiden sich große, farblose Krystalle (Na-Salz der  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl- $\delta$ -oxy-valeriansäure) aus; beim Versetzen des Filtrats mit konz. Salzsäure erhält man das Lacton derselben Säure (insgesamt ca. 2.5 g Lacton). Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmilzt das Lacton bei 161—162°; es ist unlöslich in kalten Alkalien, löst sich aber beim Erwärmen.

0.1726 g Sbst.: 0.5302 g CO<sub>2</sub>, 0.0949 g H<sub>2</sub>O.



Titration mit Natronlauge: 0.3772 g Sbst. wurden 1.5 Stdn. mit 0.1-n. NaOH gekocht; nach dem Erkalten wurde der Überschuß an NaOH mit 0.1-n. Schwefelsäure zurücktitriert; der Verbrauch an NaOH betrug 11.88 ccm, was 1.03 Carboxylgruppen, anstatt 1.00, entspricht.

Der Versuch, die freie  $\alpha, \beta, \gamma$ -Triphenyl- $\delta$ -oxy-valeriansäure durch vorsichtiges Ansäuern der Lösung ihres Na-Salzes mit der theoretischen Menge verd. Schwefelsäure zu erhalten, schlug fehl, da sich hierbei das Lacton ausschied. Wir haben deshalb das Ag-Salz der Säure dargestellt und analysiert:



## 2. Kondensation von Benzaldehyd mit Hydro-zimtaldehyd.

Man löst das Gemisch von 34 g Benzaldehyd und 22 g Hydro-zimtaldehyd in verd. Alkohol und versetzt mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von 2 g NaOH (insgesamt 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser). Die klare Flüssigkeit wird bald trübe und nimmt eine gelbe Farbe an; am Boden scheidet sich allmählich ein Öl aus. Nach 2-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Essigsäure neutralisiert, die ölige Schicht abgetrennt, aus der wäßrigen Schicht der Alkohol im Vakuum abgetrieben, die restierende wäßrige Flüssigkeit mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit dem Öl vereinigt, mit Soda-Lösung ausgewaschen, getrocknet, der Äther abgetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Die Hauptfraktion (Sdp.<sub>9</sub> 180—200°) erstarrt krystallinisch; durch Umlösen

aus Alkohol erhält man ca. 5 g  $\alpha$ -Benzyl-zimtaldehyd, Schmp. 53–54°.

o.1826, o.1928 g Subst.: o.5796, o.6112 g CO<sub>2</sub>, o.1074, o.1125 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 86.44, H 6.35. Gef. C 86.57, 86.46, H 6.58, 6.53.

Das in der üblichen Weise dargestellte Semicarbazon bildet Krystalle vom Schmp. 187–188°.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 15.05. — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.14. — Gef. N 14.04, 14.10.

### 77. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XVIII. Mitteil.: Über Iso-squamatsäure, ein neues Depsid aus Cladonia Boryi, Tuck.

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

(Eingegangen am 3. Februar 1933.)

Zur Untersuchung der Flechte Cladonia Boryi, Tuck. bedienten wir uns in Süd-Sachalin gesammelter Exemplare, wo die Pflanze mit der im Habitus sehr ähnlichen Cladonia uncialis vergesellschaftet vorkommt. Beim Extrahieren der sorgfältig gereinigten Thalli von Cladonia Boryi erhielten wir neben *l*-Usninsäure und einer Spur Zeorin eine Säure, die sich der Squamatsäure<sup>1)</sup> in Bezug auf Farbenreaktionen und Löslichkeits-Verhältnisse täuschend ähnlich verhielt und auch dieselbe Zusammensetzung besaß. Die neue Säure, die wir „Iso-squamatsäure“ zu nennen vorschlagen, schmilzt bei 225°, also um 10° höher als Squamatsäure. Bei der Verseifung liefert Iso-squamatsäure Kohlensäure,  $\beta$ -Orcin und eine Dicarbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Die letztere ist in mancher Hinsicht der schon bekannten Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure (1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-2,4-dicarbonsäure) (I) sehr ähnlich, ist jedoch nicht identisch mit ihr. Da aber bei der erschöpfenden Methylierung der Iso-squamatsäure sich Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester<sup>1)</sup> bildet, so ist die Isomerie zwischen beiden bei der Dicarbonsäure zu suchen; es kommt mithin vor allem für die Dicarbonsäure aus Iso-squamatsäure die Konstitution II (1-Methyl-3-methoxy-5-oxy-benzol-2,4-dicarbonsäure) in Betracht. Um letztere Säure zu synthetisieren, haben wir nach Koller und Krakauer<sup>2)</sup> Orcin-dicarbonsäure-diäthylester (III) dargestellt und ließen auf ihn 1 Mol. Chlorkohlensäure-äthylester einwirken. Durch Behandlung mit Diazo-methan wird dann der Carboäthoxy-orcin-dicarbonsäure-diäthylester (IV) in 1-Methyl-3-methoxy-5-[carboäthoxy-oxy]-benzol-2,4-dicarbonsäure-diäthylester (V) übergeführt. Bei der Verseifung liefert der letztere 1-Methyl-3-methoxy-5-oxy-benzol-2,4-dicarbonsäure, die sich als identisch mit der Dicarbonsäure C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> aus Iso-squamatsäure erwies. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Iso-squamatsäure im Gegensatz zur Squamatsäure auffallend leicht methylierbar ist. Zweifellos ist dies darauf zurückzuführen, daß bei der Iso-squamatsäure eine zwischen 2 Carboxylgruppen befindliche, schwer methylierbare Hydroxylgruppe schon methyliert vorhanden ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir der Iso-squamatsäure die Konstitution VI zuerteilt. Die andere Bindungsweise, bei der die Carboxyl-

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: B. 66, 36 [1933].

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. 53/54, 931.