

Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wird in verd. Sodalösung aufgenommen und mit Äther geschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein Rückstand, der, aus Alkohol umgelöst, farblose Krystalle vom Schmp. 160° bildet und alle Farbenreaktionen des β -Orcins zeigt. Die Soda-Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers wurde eine krystallinische Substanz erhalten, die, auf Ton mit Wasser gewaschen, bei 160° schmolz und sich mit Chlorkalk rot färbte. Eine Mischprobe mit synthetischer 3,5-Dioxy-*p*-toluylsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

Überführung des Reduktionsproduktes $C_{18}H_{16}O_7$ aus Cetrarsäure in Desoxy-hyposalazinol.

1 g der Verbindung $C_{18}H_{16}O_7$ wird in 50 ccm 50-proz. Kalilauge gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre 5 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wird die hellrote Lösung auf Eis gegossen, mit Salzsäure angesäuert und das sofort ausfallende krystallinische Pulver in Äther aufgenommen. Ausbeute 0.7 g. Aus Toluol oder verd. Essigsäure umkrystallisiert, bildet das Produkt farblose Nadeln vom Schmp. 185° . In kalter konz. Schwefelsäure löst es sich farblos; beim Erwärmen wird die Lösung smaragdgrün, später dunkel olivgrün; auf Wasser-Zusatz scheiden sich braunrote Flocken ab. Eine Mischprobe mit Desoxy-hyposalazinol zeigte keine Schmelzpunkts-Depression; der Trimethyläther bildete farblose Prismen vom Schmp. 95° (s. o.).

186. Yasuhiko Asahina und Tyo-taro Tukamoto:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXIV. Mitteil.: Über Nor-
barbatinsäure-methylester.

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

(Eingegangen am 24. Mai 1933.)

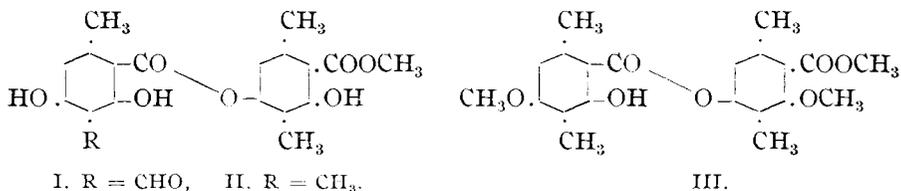
Durch die Untersuchungen von Pfau¹⁾, sowie von Curd, Robertson und Stephenson²⁾ ist die Konstitution des Atranorins (I) sichergestellt worden. Durch katalytische Hydrierung haben wir es nun in Norbarbatinsäure-methylester (II) übergeführt, der noch nicht in der Natur aufgefunden worden ist. Bei der Methylierung mittels Diazo-methans nimmt dieser zunächst nur 2 Methyle auf, und der so gebildete Dimethyläther-norbarbatinsäure-methylester (III) erweist sich als identisch mit dem von Robertson und Stephenson³⁾ dargestellten Monomethyläther-barbatinsäure-methylester vom Schmp. 123° . Daß er ein Isomeres des Diffractasäure-methylesters bildet, ist daraus ersichtlich, daß er bei der Spaltung Rhizoninsäure und Iso-rhizoninsäure-methylester liefert. Um die restliche Hydroxylgruppe zu methylieren, muß man das Diazo-methan längere Zeit einwirken lassen (bis das Produkt durch Eisenschlorid nicht mehr gefärbt wird). Das vollständig methylierte Produkt ist mit dem Monomethyl-

¹⁾ Helv. chim. Acta **9**, 650.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1933**, 130.

³⁾ Journ. chem. Soc. London **1932**, 1679.

äther-diffractasäure-methylester (= Dimethyläther-barbatinsäure-methylester) identisch.



Nor-barbatinsäure-methylester.

0.5 g Atranorin werden in 50 ccm Eisessig suspendiert, mit Palladium-Kohle (dargestellt durch Reduzieren eines Gemisches von 0.5 g Kohle, 5 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung und 10 ccm Eisessig mit Wasserstoff) versetzt und unter Erwärmen mit Wasserdampf im Wasserstoff-Strom geschüttelt, wobei innerhalb 1½ Stdn. 2 Mole (ca. 60 ccm) Wasserstoff absorbiert werden. Die Essigsäure-Lösung wird im Vakuum verdampft und der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Die so erhaltenen, glänzend weißen Prismen (0.4 g) schmelzen bei 134° unter Gasentwicklung. Sie sind in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Bicarbonat unlöslich, in 10-proz. Soda, Alkalilauge und Anilin farblos löslich. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid violett, von Chlorkalk rötlich gelb gefärbt; konz. Schwefelsäure löst farblos.

0.0392 g Sbst.: 0.0907 g CO₂, 0.0183 g H₂O.

C₁₉H₂₀O₇. Ber. C 63.33, H 5.56. Gef. C 63.10, H 5.22.

Dimethyläther-norbarbatinsäure-methylester.

0.5 g Nor-barbatinsäure-methylester werden in 30 ccm Aceton gelöst, mit Diazo-methan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und 3 Tage stehen gelassen. Beim Verdampfen der filtrierten Lösung hinterbleibt ein Öl, das beim Verreiben mit 1 Tropfen Methanol krystallinisch erstarrt. Aus verd. Alkohol kommen glänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 123°. Diese Substanz ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich. In Soda ist sie auch in der Wärme unlöslich, in Alkalilauge erst beim Erwärmen löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurn.

5.14 mg Sbst.: 12.28 mg CO₂, 2.83 mg H₂O. — 20.4 mg Sbst.: 35.7 mg AgJ (nach Zeisel).

C₂₁H₂₄O₇. Ber. C 64.95, H 6.18, (CH₃O)₃ 23.97.

Gef. „ 65.16, „ 6.16, „ 23.10.

Spaltung: 0.1 g Dimethyläther-norbarbatinsäure-methylester werden in 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade 1 Stde. gekocht. Dann wird die Lösung mit 200 ccm Wasser verdünnt, nach 1-maligem Waschen mit Äther mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äther-Extrakts erhaltene Rückstand bildet weiße Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 146°, und eine Mischprobe mit dem Iso-rhizoninsäure-methylester⁴⁾ zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

⁴⁾ B. 65, 178 [1932].

Die von dem Ester befreite, soda-alkalische Lösung wird angesäuert und ausgeäthert. Das in Äther übergegangene saure Spaltstück bildet nach dem Umlösen aus verd. Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 213° und zeigt alle Eigenschaften der Rhizoninsäure. Da die letztere⁵⁾ je nach der Art des Erhitzens verschiedene Schmelzpunkte aufweist, so haben wir unsere Säure in den Methylester übergeführt, der den richtigen Schmelzpunkt des Rhizoninsäure-methylesters (95°) zeigte.

Trimethyläther-norbarbatinsäure-methylester.

Man löst Nor-barbatinsäure-methylester in methanol-haltigem Aceton, fügt Diazo-methan hinzu und läßt so lange stehen, bis die Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Dies nahm etwa 3 Wochen in Anspruch; in dieser Zeit mußte etwa 20-mal neues Diazo-methan hinzugegeben werden. Das in dieser Weise vollständig methylierte Produkt bildete weiße Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 107° , und eine Mischprobe mit dem Monomethyläther-diffractasäure-methylester⁶⁾ zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

187. Lennart Smith und Johan Laudon: Über das β -Monobromhydrin des Glycerins.

(Eingegangen am 9. Mai 1933.)

In der Literatur findet sich mehrfach die Angabe, Glycerin- β -monobromhydrin, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{Br})\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, sei in reinem Zustande dargestellt worden: So haben A. Wohl und C. Neuberg¹⁾ ein krystallisiertes „ β -Monobromhydrin“ vom Schmp. $227-230^{\circ}$ durch Einwirkung von unterbromiger Säure auf Allylalkohol erhalten; J. Read und E. Hurst²⁾ isolierten bei der Reaktion zwischen Brom und Allylalkohol in wäßriger Lösung chemisch reines „ β -Monobromhydrin“ als eine farblose, viscose Flüssigkeit; schließlich berichtet J. Böeseken³⁾, daß β -Monobromhydrin leicht mit Aceton eine Kondensationsverbindung bildet, ohne anzugeben, wie er diese Verbindung dargestellt hat. In keinem dieser Fälle findet man jedoch Beweise für die aufgestellten Behauptungen, und in der Tat sind ja auch solche Beweise nicht leicht zu erbringen. Da wir es für sicher hielten, daß die Verbindung noch nicht rein dargestellt worden ist, haben wir uns um ihre Gewinnung in reiner Form bemüht.

Wir haben für die Darstellung dieselbe mühsame, aber bis jetzt für uns durch keine andere ersetzbare Methode benutzt, die der eine von uns⁴⁾ für das β -Monochlorhydrin herangezogen hat. Unter der wahrscheinlichen Annahme, daß α -Monobromhydrin sehr viel schneller als β -Monobromhydrin mit Aceton reagiert, haben wir ein Gemisch dieser Bromhydrine hergestellt, dann durch wiederholte Kondensation mit Aceton und nachfolgendes Abdestillieren des Kondensationsproduktes das α -Bromhydrin entfernt. Die allmähliche Veränderung in der Zusammensetzung der Destillations-Rückstände, sowie die Reinheit des Endproduktes haben wir durch kinetische Analysen⁴⁾ kontrolliert.

⁵⁾ Helv. chim. Acta **11**, 865.

⁶⁾ B. **65**, 177 [1932].

¹⁾ B. **32**, 3490 [1899].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **121**, 989 [1922].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 931 [1929].

⁴⁾ Lennart Smith u. J. Lindberg, B. **64**, 505 [1931].