215. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXVII. Mitteil.: Überführung der Salazinsäure in ein Cetrarsäure-Derivat.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Wie wir[1]) vor kurzem gezeigt haben, wird das aus Cetrarsäure erhaltene Reduktionsprodukt $C_{18}H_{16}O_7$ durch weiteren Abbau mit Alkali in das Desoxy-hyposalazinol übergeführt. Wir haben nun gefunden, daß sich die Salazinsäure selbst bei der katalytischen Hydrierung, allerdings mit sehr schlechter Ausbeute, in das oben erwähnte Reduktionsprodukt der Cetrarsäure überführen läßt. Dies ist ein endgültiger Beweis dafür, daß die Cetrarsäure nicht nur auf demselben Skelett aufgebaut ist, sondern daß auch ihre Seitenketten genau dieselben Stellungen wie bei Salazinsäure einnehmen und sich von denen der Salazinsäure nur durch die Oxydationsstufe unterscheiden.

10 g rohes (nicht umkrystallisiertes), erstes Reduktionsprodukt[2]) der Salazinsäure wurden mit kaltem Methanol ausgelaugt, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Bicarbonat alkalisch gemacht, wobei ein neutrales Produkt (etwa vorhandenes, zweites Reduktionsprodukt der Salazinsäure) ausfiel. Das Filtrat lieferte beim Ansäuern ungefähr 0.3 g feste Substanz, die in Aceton gelöst und mit Diazo-methan versetzt wurde. Das methylierte Produkt bildete nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, derbe Tafeln oder Nadeln vom Schmp. 170°; eine Mischprobe mit dem Methylderivat des Reduktionsproduktes der Cetrarsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

5.12 mg Sbst.: 12.27 mg CO_2, 2.57 mg H_2O.
$C_{21}H_{22}O_7$. Ber. C 65.25, H 5.70. Gef. C 65.36, H 5.62.

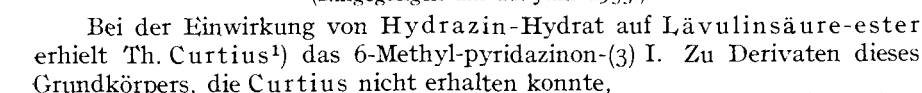
---

216. Hans Machemer: Umwandlung von γ-Ketosäure-estern in Pyridazin- und Pyrazolin-Derivate.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Lederforschung in Dresden.]
(Eingegangen am 21. Juni 1933.)

Bei der Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf Lävulinsäure-ester erhielt Th. Curtius[1]) das 6-Methyl-pyridazinon-(3) I. Zu Derivaten dieses Grundkörpers, die Curtius nicht erhalten konnte, führt die katalytische Hydrierung der Semicarbazone von γ-Ketosäure-estern mit Palladiumhydrid in Eisessig. Das Phenyl-semicarbazon des Lävulinsäureesters (II) lieferte in guter Ausbeute das 2-Phenylcarbaminyl-3-oxo-6-methyl-pyridazin-hexahydrid III:

I.



II. III.

[1]) XXIII. Mitteil., B. **66**, 893 [1933]. [2]) B. **66**, 696 [1933].
[1]) Th. Curtius, Journ. prakt. Chem. **50**, 524 [1894].