

Millimeter zur Rohrmitte³¹⁾. Anschließend eluiert man mit einem starken Entwickler, am besten mit 100 ccm einer 5-proz. wäßrigen Pyridin-Lösung. Die getrennt aufgefangene Lyochrom-Fraktion wird auf 10 ccm eingeengt und ein zweites Mal über Bleicherde filtriert: Rohr 27 mm; 15 g Bleicherde; Schichthöhe 46 mm. Das mit Wasser auswaschbare Lyochrom tritt in diesem zweiten Chromatogramm nur ganz schwach auf. Waschen mit 50 ccm Wasser. Dadurch Ausdehnung der Farbzone von 3 auf 7 mm. Entwickelt wird mit einem Gemisch von 3 Tln. Methanol, 1 Tl. Wasser und 1 Tl. Pyridin. Mit 250 ccm dieses schwachen Entwicklers werden 3 Lyochrom-Farbringe allmählich scharf voneinander getrennt³²⁾. Die Lyochrom-Konzentrationen der 3 Farbringe verhalten sich (Reihenfolge im Chromatogramm von unten nach oben) nach roher Schätzung wie 6:2:1. Aus der 1. und stärksten Farbzone gewinnt man nach Austreiben und Einengen der Fraktion auf 3,5 ccm wäßriger Lösung das kristallisierte Uro-flavin.

Zur Analyse³³⁾ wird das Uro-flavin noch 2-mal aus Wasser umkristallisiert und bei 75° im Vakuum über Phosphorpentoxid 3 Stdn. getrocknet.

3.166 mg Sbst.: 6.175 mg CO₂, 1.480 mg H₂O, 0.006 mg Asche. — 3.790 mg Sbst.: 7.410 mg CO₂, 1.805 mg H₂O, 0.007 mg Asche. — 3.060 mg Sbst.: 0.366 ccm N (20°, 758 mm). — 2.946 mg Sbst.: 0.343 ccm N (20°, 758 mm).

C₁₈H₂₂O₇N₄. Ber. C 53.2, H 5.4, N 13.8.
Gef. „ 53.19, 53.33, „ 5.23, 5.33, „ 13.90, 13.53.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für die Gewährung eines Forschungs-Stipendiums meinen besten Dank.

145. Yasuhiko Asahina und Yaitiro Tanase: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXVIII. Mitteil.: Über die Proto-cetrarsäure und ihre Alkyläther.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 21. März 1934.)

Wie Hesse¹⁾ richtig erkannte, kommt die Cetrarsäure in *Cetraria islandica* Ach. nicht fertig gebildet vor, sondern ist aus der Fumar-protocetrarsäure durch Alkoholyse hervorgegangen. Es ist weder Zopf noch Hesse gelungen, die zugrunde liegende Proto-cetrarsäure mit Sicherheit in der Natur nachzuweisen. Zopf²⁾ vermutete aber, daß die von Hesse aus *Ramalina farinacea* erhaltene Ramalinsäure mit Proto-cetrarsäure identisch ist. Vor kurzem haben Asahina und Yanagita³⁾ gezeigt, daß die Caprarsäure aus *Parmelia caperata* nichts anderes ist als Proto-cetrarsäure. Gleichzeitig haben Asahina und Tukamoto⁴⁾ das Vorkommen der letzteren in *Usnea montis Fuji* Motyka nachgewiesen.

Wir haben nun *Parmelia Zollingeri* Hépp aus Formosa, eine ansehnliche, tropische Blattflechte, chemisch untersucht und darin reichlich (12 %) Proto-cetrarsäure, neben geringeren Mengen Atranorin und einer Spur Leca-

³¹⁾ Die Haftfestigkeit des Farbrings steigt mit dem Reinheitsgrad.

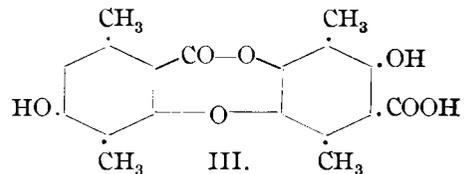
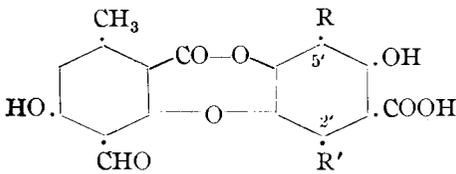
³²⁾ Daneben treten blaugrün-grün fluorescierende schmale Zonen auf.

³³⁾ Ausgeführt von Weiler, Charlottenburg.

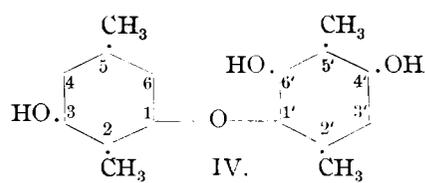
¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **70**, 458 [1904]. ²⁾ Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 176.

³⁾ B. **66**, 1217 [1933]. ⁴⁾ B. **66**, 1257 [1933].

norsäure, aufgefunden. Schon früher haben wir⁵⁾ die Cetrarsäure, C₂₀H₁₈O₉, sowie die Proto-cetrarsäure³⁾ durch katalytische Reduktion in eine Verbindung C₁₈H₁₆O₇ (Hypo-protocetrarsäure) übergeführt. Der Dimethyläther-hypoprotocetrarsäure-methylester (schlechthin Trimethylhypoprotocetrarsäure genannt) schmilzt scharf bei 170°; seine Darstellung bildet die schnellste und sicherste Methode zur Erkennung der Protocetrarsäure. Die von Asahina und Asano⁶⁾ aufgestellte Konstitutionsformel der Cetrarsäure (I) bzw. der Proto-cetrarsäure (II) stützt sich auf die Tatsache, daß die Hypo-protocetrarsäure (III) beim Kochen mit starker Kalilauge in das Desoxy-hyposalazinol (IV), dessen Struktur⁶⁾ durch Synthese sichergestellt wurde, übergeht. Die Hypo-protocetrarsäure färbt sich mit Chlorkalk nicht rot, wohl aber nach gelindem Erwärmen mit Alkali. Dies deutet darauf hin, daß das eine der *meta*-ständigen Phenol-Hydroxyle vorher an einer Lacton-Bildung beteiligt war und erst durch Verseifen in Freiheit gesetzt wurde. Bei gelindem Erwärmen mit methanolischem Kali nimmt die Trimethylhypoprotocetrarsäure ein Methyl auf. Das so erhaltene Tetramethylderivat ist ein Phenol und läßt sich durch Diazo-methan leicht methylieren. Hiermit ist bewiesen, daß der Lacton-Ring zunächst unter Bildung des Methylesters geöffnet und dann das frei gewordene Phenol-Hydroxyl methyliert wird. Um also vom Desoxy-hyposalazinol (IV) aus zur Hypo-protocetrarsäure zu gelangen, muß man außerdem noch 2 Carboxyle einführen. Als ihre Haftstellen haben Asahina und Asano⁶⁾ 6 und 3' gewählt, die mit den Umwandlungen der Proto-cetrarsäure am besten im Einklang stehen. Ebensogut läßt sich die Überführung der Proto-cetrarsäure in die Hypo-protocetrarsäure mit der Konstitution II' erklären, bei der die 5'-CH₂(OH)- und 2'-CH₃-Gruppe miteinander vertauscht sind. Da man aber bisher keine Anhydrierung (Phthalid-Bildung) der Proto-cetrarsäure oder der Cetrarsäure kennt, dürfte die Konstitution II' wohl auszuschließen sein.



- I. R = . CH₂.OC₂H₅, R' = . CH₃.
- II. R = . CH₂.OH, R' = . CH₃.
- II', R = . CH₃ R' = . CH₂.OH.



Vor kurzem haben Koller, Klein und Pöpl⁷⁾ die in *Parmelia caperata* vorkommende, nicht denaturierte Säure als Proto-caprarsäure bezeichnet und für sie die Bruttoformel C₁₈H₁₄O₉ bzw. C₁₈H₁₂O₉ ermittelt. Ferner

⁵⁾ B. 66, 700, 1215 [1933].

⁶⁾ B. 66, 895, 1215 [1933].

⁷⁾ Monatsh. Chem. 63, 301 [1933].

glauben sie, wegen der Bildung eines Monobrom-anilids und einer äthoxylhaltigen Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$, daß die Aldehyd-Gruppe des Atranol-Komplexes nicht frei, sondern in Form eines Oxy-lacton-Rings vorliegt. Wir wollen hier auf die Einzelheiten ihrer Arbeit nicht näher eingehen, vielmehr warten, bis die genannten Forscher die Nicht-identität ihrer Proto-caprarsäure mit Proto-cetrarsäure experimentell bewiesen haben.

Im Anschluß an unsere XXXVI. Mitteilung⁸⁾ über Flechtenstoffe haben wir nunmehr die Proto-cetrarsäure mit verschiedenen Alkoholen erhitzt und auf diesem Wege, wie zu erwarten, Homologe der Cetrarsäure dargestellt. Sie besitzen gemeinsame Eigenschaften, die bei der Reduktion und Acetylierung sehr deutlich zutage treten. So verlieren sie bei der katalytischen Hydrierung ihre Alkylgruppen und gehen in die Hypo-protocetrarsäure über. Bei der Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure werden die Alkyle unter Bildung von Pentaacetyl-protocetrarsäure abgespalten. Dieses eigentümliche Verhalten, das bei Phenol-äthern und Carbonsäure-estern nicht bekannt ist, dürfte auf Carbinol-äther beschränkt sein.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Parmelia Zollingeri* Hepp.

290 g der zerkleinerten Thalli der Flechte werden zunächst etwa 3 Tage mit kochendem Äther, dann mit Aceton erschöpfend extrahiert, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Die aus der Äther-Lösung sofort ausgeschiedenen Krystalle (A) werden abfiltriert; das Filtrat wird eingedampft und die dabei ausgeschiedene krystallinische Masse mit Benzol ausgekocht. Der in Benzol lösliche Bestandteil ist identisch mit der Substanz (A) (Roh-Atranorin) und der darin unlösliche mit dem aus Aceton erhaltenen Bestandteil (C). Bei völligem Eintrocknen der Äther-Mutterlauge verbleibt ein grünlich-brauner, mit Krystallen durchsetzter, sirupöser Rückstand (B), der sich mit Chlorkalk rot färbt (Roh-Lecanorsäure). Aus der Aceton-Lösung scheiden sich schon während der Extraktion reichlich Krystalle (C) (Roh-Proto-cetrarsäure) ab, deren Menge etwa 36 g (12.4 %) beträgt. Die mit Äther und Aceton erschöpften Thalli werden schließlich noch mit Alkohol extrahiert (Extrakt D).

Atranorin: Aus Benzol umgelöst, bilden die Krystalle (A) farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 196°. Die Ausbeute betrug 0.3 %, bezogen auf trockne Thalli. In Alkali löst sich die Substanz mit gelber Farbe, die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Eine Mischprobe mit reinem Atranorin zeigt keine Schmelzpunkts-Depression.

5.36 mg Sbst.: 12.01 mg CO_2 , 2.34 mg H_2O .

$C_{19}H_{18}O_8$. Ber. C 60.95, H 4.85. Gef. C 61.11, H 4.89.

Lecanorsäure: Der Äther-Rückstand (B) wird wieder in Äther gelöst, die Lösung mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, diese angesäuert und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand liefert beim Umlösen aus verd. Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 180° unt. Zers. Ausbeute 0.15 g (0.05 %). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk blutrot. Beim Methylieren mit überschüssigem Diazomethan wurde der bei 147° schmelzende Trimethyläther-lecanorsäure-methylester erhalten.

⁸⁾ B. 67, 411 [1934].

Mannit: Der alkohol. Extrakt (D) wird in Wasser gelöst, mit Bleizucker versetzt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und die klare Lösung verdampft. Der Rückstand bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose, süß schmeckende Nadeln vom Schmp. 166°. Ausbeute 0.15 g (0.05 %). Eine Mischprobe mit Mannit zeigt keine Schmp.-Depression.

Proto-cetrarsäure.

Aus verd. Aceton umgelöst, bildet die Fraktion (C) farblose Nadeln, die sich gegen 220° verfärben und zwischen 245—250° verkohlen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett, mit Chlorkalk nicht. Alkalilauge nimmt die auch in Bicarbonat und Soda lösliche Säure mit gelber, dann rotbrauner Farbe auf. Sie ist in Äther, Alkohol und Benzol schwerlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, rasch rot werdender Farbe. Bei längerem Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol entsteht eine blauviolette Lösung. Die Verbindung schmeckt bitter; sie enthält kein Methoxyl.

5.44 mg Sbst. (2 Stdn. bei 80° getrockn.): 11.55 mg CO₂, 1.80 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₉. Ber. C 57.74, H 3.74. Gef. C 57.90, H 3.70.

Acetylderivat: 0.5 g Substanz wurden in 10 ccm Eisessig suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach einigem Stehen wird das Produkt in Wasser eingetragen und das Ausgeschiedene aus verd. Aceton umkrystallisiert. Die so erhaltene, farblose, nadelförmige Substanz schmilzt bei 113°; eine Mischprobe mit der Pentaacetyl-protocetrarsäure aus Cetrarsäure zeigt keine Schmp.-Depression.

6.52 mg Sbst.: 12.95 mg CO₂, 2.68 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₅, H₂O. Ber. C 54.20, H 4.51. Gef. C 54.17, H 4.60.

Hypo-protocetrarsäure.

0.8 g Proto-cetrarsäure wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von Palladium-Kohle (aus 1 g Kohle + 5 ccm 1-proz. PdCl₂-Lösung) in einer Wasserstoff-Atmosphäre (zuletzt unter Erwärmen) geschüttelt. Hierbei wurden 140 ccm Wasserstoff (3 Mole) verbraucht. Die Kohle wurde mit Aceton extrahiert und die Eisessig-Lösung verdampft. Die vereinigten Rückstände bildeten nach dem Umlösen aus Eisessig farblose Nadeln, die sich gegen 220° verfärbten und bei 241° unter Aufbrausen zersetzten. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett. Mit Chlorkalk färbt sich die Säure nicht rot, wohl aber nach gelindem Erwärmen mit Alkalilauge. Beim Methylieren mit Diazo-methan entstehen farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 170°; eine Mischprobe mit dem Trimethylderivat der Hypo-protocetrarsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Alkoholyse des Dimethyläther-hypoprotocetrarsäure-methylesters: Werden 0.8 g Trimethylderivat der Hypo-protocetrarsäure mit 25 ccm 2-proz. methanolischem Kali 3 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, so entsteht beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung. Die beim Ansäuern ausgeschiedene Substanz wird nach 1-tägigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet. Sie schmilzt schon zwischen 40—60° und ist in den meisten Mitteln leicht löslich. In Alkalicarbonat ist sie unlöslich, in Alkalilauge leicht löslich. Obwohl die Verbindung nicht ganz rein war, wies sie doch einen auf das Tetramethylderivat annähernd stimmenden Methoxyl-Gehalt auf.

0.0420 g Sbst.: 0.0920 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₄O₄(OCH₃)₄. Ber. CH₃O 29.66. Gef. CH₃O 28.91.

Pentamethylderivat des Hypo-protocetrarsäure-Hydrats: 0.3 g des obigen Tetramethylderivats werden in Aceton gelöst und mit Diazo-methan (aus 2 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt; nach 1-tägigem Stehen wird verdampft. Der Rückstand ergibt beim Umlösen aus Methanol farblose, in Alkalilauge unlösliche Prismen vom Schmp. 115° bis 116°.

0.0512 g Sbst.: 0.1198 g CO₂, 0.0300 g H₂O. — 0.0361 g Sbst.: 0.0968 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₅O₃(OCH₃)₅. Ber. C 63.89, H 6.48, CH₃O 35.88.
Gef. „ 63.82, „ 6.56, „ 35.40.

n-Propyläther-protocetrarsäure.

1 g Proto-cetrarsäure wird in 50 g *n*-Propylalkohol suspendiert, 10 Stdn. im kochenden Wasserbade erhitzt und die klare Lösung unter vermindertem Druck eingengt. Das so erhaltene, krystallinische Produkt (0.9 g) ergibt beim Umlösen aus Propylalkohol farblose, winzige Prismen, die sich gegen 200° verfärben und gegen 240° verkohlen. Die Substanz schmeckt bitter. Sie ist in Äther, Aceton, Chloroform und Eisessig ziemlich gut, in Benzol schwer löslich. Beim Verrühren mit Anilin bildet sich eine gelbe Substanz (Anilid!). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. In Bicarbonat löst sich der Propyläther farblos, in Alkalilauge mit gelblicher Farbe. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit gelber, bald rot werdender Farbe.

0.0475 g Sbst. (2 Stdn. bei 80° getrockn.): 0.1049 g CO₂, 0.0207 g H₂O. — 0.0624 g Sbst.: 0.0348 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0326 g Sbst.: 0.785 ccm 0.1-*n*. KOH (Bromthymolblau).

C₂₁H₂₀O₉. Ber. C 60.58, H 4.81, C₃H₇O 14.18, Mol.-Gew. 416.
Gef. „ 60.37, „ 4.87, „ 14.01, „ 415.

Aus wasser-haltigem Propylalkohol krystallisiert der Äther mit 1 Mol. Krystallwasser.

0.0544 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0026 g Gewichtsverlust bei 80°.

C₂₁H₂₀O₉ + H₂O. Ber. H₂O 4.15. Gef. H₂O 4.79.

Statt Proto-cetrarsäure kann man auch Fumar-protocetrarsäure als Ausgangsmaterial verwenden. Wegen der Schwerlöslichkeit der letzteren Säure in Propylalkohol muß man aber das Gemisch 25 Stdn. auf 120–130° erhitzen. Der so erhaltene Propyläther erwies sich als vollständig identisch mit dem Produkt aus Proto-cetrarsäure.

Hypo-protocetrarsäure aus der Propyläther-protocetrarsäure: Werden 0.5 g Propyläther in 25 ccm Eisessig mit Palladium-Kohle (dargestellt aus 0.5 g Kohle + 3 ccm 1-proz. PdCl₂-Lösung + 15 ccm Eisessig) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, so werden im Laufe von 4 Stdn. 90 ccm (3 Mole) H₂ absorbiert. Aus der Eisessig-Lösung erhält man beim Verdampfen 0.1 g und aus der Kohle beim Extrahieren mit Aceton noch 0.2 g Reduktionsprodukt. Die vereinigte Substanz bildet beim Umlösen aus Eisessig farblose Nadeln, die sich gegen 230° etwas verfärben und bei 242° unter Gas-Entwicklung schmelzen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau; konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Erwärmen grünlich wird. Zur Identifizierung wurde 0.1 g der Substanz mit Diazo-methan behandelt und das Produkt aus Methanol umkrystallisiert: Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 170°; eine Mischprobe mit dem Trimethylderivat der Hypo-protocetrarsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Pentaacetyl-protocetrarsäure aus der Propyläther-protocetrarsäure: 0.6 g Propyläther werden in 10 g Essigsäure-anhydrid suspendiert, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 4 Stdn. stehen gelassen. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Produkt (0.7 g) in Eisessig gelöst und durch Wasser-Zusatz gefällt. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 112—113°; eine Mischprobe mit Pentaacetyl-protocetrarsäure schmolz bei derselben Temperatur.

n-Butyläther-protocetrarsäure.

1 g Proto-cetrarsäure wird mit 30 g *n*-Butylalkohol 7 Stdn. im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Beim Einengen der Lösung im Vakuum wird ein krystallinisches Produkt (0.9 g) erhalten, das man aus Butylalkohol umkrystallisiert: Farblose Prismen, die bei 178—179° unter Aufschäumen schmelzen. In Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform löslich, in Benzol fast unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. Alkalilauge löst mit gelber, konz. Schwefelsäure mit gelber, bald rot werdender Farbe. Mit Anilin bildet sich eine gelbe Substanz.

0.0530 g Sbst. (1 Stde. bei 80° getrockn.): 0.1197 g CO₂, 0.0255 g H₂O. — 0.0578 g Sbst.: 0.0298 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0337 g Sbst.: 0.736 ccm 0.1-*n*. KOH (Bromthymolblau).

C₂₂H₂₂O₈. Ber. C 61.40, H 5.12, C₄H₉O 16.88, Mol.-Gew. 430.
Gef. „ 61.45, „ 5.38, „ 16.03, „ 437.

Beim 15-stdg. Erhitzen von Fumar-protocetrarsäure mit Butylalkohol auf 120—130° wird derselbe Äther erhalten.

Hypo-protocetrarsäure aus der *n*-Butyläther-protocetrarsäure: 0.5 g der Äther-säure werden in Eisessig, genau so wie der *n*-Propyläther, mit Palladium-Kohle als Katalysator, hydriert. Dabei werden 90 ccm (3 Mole) Wasserstoff-Gas verbraucht. Das Reduktionsprodukt (0.3 g) krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, die sich gegen 220° verfärben und bei 241° unt. Zers. schmelzen. Die Substanz ist in Aceton und Eisessig leicht löslich. In heißer Alkalilauge löst sie sich mit roter Farbe. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit grüner Farbe. Durch Einwirkung von Diazo-methan wird ein neutrales, gegen Eisenchlorid indifferentes Produkt erhalten, das beim Umlösen aus Methanol farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 170° ergibt. Eine Mischprobe mit dem Trimethylderivat der Hypo-protocetrarsäure schmolz ebenfalls bei 170°.

Pentaacetyl-protocetrarsäure aus der *n*-Butyläther-protocetrarsäure: 0.5 g Butyläther werden in 10 g Essigsäure-anhydrid suspendiert, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und nach 4-stdg. Stehen mit Wasser verdünnt. Die so ausgefällte Substanz (0.7 g) bildet nach dem Lösen in Eisessig und Fällen mit warmem Wasser farblose Nadeln, die bei 112—113° schmelzen. Eine Mischprobe mit Pentaacetyl-protocetrarsäure zeigte keine Depression des Schmp.

i-Amyläther-protocetrarsäure.

1 g Proto-cetrarsäure wird mit 30 g *i*-Amylalkohol 8 Stdn. auf 110—115° erhitzt und die rotbraune Lösung im Vakuum verdampft. Der

harz-artige Rückstand wird mit siedendem Benzol extrahiert und die beim Erkalten aus der Benzol-Lösung ausgeschiedene Substanz aus heißem Benzol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert: Farblose, mikroskopische Prismen, die bei 173° unt. Zers. schmelzen. Leicht in Aceton, Chloroform und Essigester, schwerer in heißem Benzol und Äther löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. Konz. Schwefelsäure und Alkalilauge lösen mit gelber, dann rot werdender Farbe. Mit Anilin bildet sich eine gelbe Substanz.

5.58 mg Sbst.: 12.70 mg CO₂, 2.68 mg H₂O. — 0.0312 g Sbst.: 0.0122 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0329 g Sbst.: 0.751 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₃H₂₄O₉. Ber. C 62.16, H 5.40, C₈H₁₁O 19.48, Mol.-Gew. 444.

Gef. „ 62.06, „ 5.37, „ 14.15, „ 438.

Hypo-protocetrarsäure aus der *i*-Amyläther-protocetrarsäure: Als genau so wie bei der Propyläther-protocetrarsäure gearbeitet wurde, verbrauchten 0.5 g *i*-Amyläther-protocetrarsäure rund 60 ccm Wasserstoff (etwa 3 Mole). Das Reduktionsprodukt bildete, aus Eisessig umgelöst, farblose Nadeln, die sich bei 228° verfärbten und bei 241° unt. Zers. schmolzen. Beim Methylieren mit Diazo-methan wurde das bei 170° schmelzende Trimethylderivat der Hypo-protocetrarsäure gewonnen.

Pentaacetyl-protocetrarsäure aus *i*-Amyläther-protocetrarsäure: 0.3 g der Äther-säure wurden, wie bei den anderen Alkyläthern, mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure behandelt. Das Produkt lieferte, in Eisessig gelöst und durch Wasser-Zusatz gefällt, die bei 113° schmelzende Pentaacetyl-protocetrarsäure.

Benzyläther-protocetrarsäure.

1 g Procio-cetrarsäure wird mit 25 g Benzylalkohol 3 Stdn. auf 105–110° erhitzt, der beim Verdampfen der Lösung hinterbleibende Rückstand durch Waschen mit Benzol von harzigen Beimengungen befreit und aus Aceton umgelöst: Farblose Nadeln, die sich gegen 198° schwach bräunen und bei 201° unt. Zers. schmelzen; in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester löslich, in Äther und Benzol schwerlöslich. Mit Alkalilauge entsteht eine rote Lösung. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, dann roter Farbe. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Mit Anilin bildet sich eine gelbe Substanz.

4.82 mg Sbst. (2 Stdn. bei 80° getrockn.): 11.44 mg CO₂, 1.90 mg H₂O. — 0.0353 g Sbst.: 0.745 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₅H₂₀O₉. Ber. C 64.67, H 4.31, Mol.-Gew. 464.

Gef. „ 64.73, „ 4.43, „ 472.

Hypo-protocetrarsäure aus Benzyläther-protocetrarsäure: Als genau so wie bei der Propyläther-protocetrarsäure gearbeitet wurde, absorbierten 0.5 g Benzyläther-protocetrarsäure bei der katalytischen Hydrierung 120 ccm Wasserstoff (ungefähr 4 Mole). Das Reduktionsprodukt (0.3 g) verfärbte sich gegen 210° und schmolz bei 233° unt. Zers. Das daraus dargestellte, bei 170° schmelzende, vollständig methylierte Derivat erwies sich durch Misch-Schmp.-Bestimmung als identisch mit dem Trimethylderivat der Hypo-protocetrarsäure.

Pentaacetyl-protocetrarsäure aus Benzyläther-protocetrarsäure: Wird die Äther-säure mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure behandelt, so resultiert ein Produkt, das in alkohol. Lösung von Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Nach dem Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser bildet es farblose Krystalle vom Schmp. 113°. Eine Mischprobe mit der Pentaacetyl-protocetrarsäure zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

146. H. Wölbling: Nachweis und Bestimmung kleiner Gehalte von Platinmetallen.

(Eingegangen am 21. März 1934.)

Für die Elemente der Platingruppe fehlt es nicht an Reaktionen großer Empfindlichkeit, welche sich zur Bestimmung kleinster Mengen eignen; bei gemeinsamen Vorkommen bereitet aber die Ermittlung kleiner Gehalte große Schwierigkeiten. Nachstehend seien daher Farbreaktionen beschrieben, welche kolorimetrische Ermittlungen der einzelnen Platinmetalle nebeneinander noch bei Bruchteilen eines Milligramms gestatten und in einem einfachen kurzen Gang durchführbar sind.

Osmium und Ruthenium werden bei der Untersuchung auf die Platingruppe zweckmäßig vorher durch Verflüchtigung als Tetroxyde abgetrennt und in ihren Destillaten besonders ermittelt. Dabei empfiehlt sich für Osmium die äußerst empfindliche Rotfärbung beim Erhitzen mit Thioharnstoff und Salzsäure unter Zusatz von Zinn(II)-chlorid. Letzteres beschleunigt und vertieft die Reaktion und verhindert eine Beeinflussung der Farbe durch eine analoge blaue Reaktion etwa vorhandenen Rutheniums. Noch 10^{-6} g/ccm sind durch deutliche Rotfärbung erkenntlich, während ohne Zinn(II)-chlorid die Thio-carbamid-Reaktion des Osmiums noch bei 5-fach größerer Konzentration nicht sichtbar wird.

Ruthenium wird am besten durch Thio-carbamid oder eine kürzlich von B. Steiger beobachtete blaue Farbenreaktion mit Rubeanwasserstoff¹⁾ nachgewiesen, welche der bekannten Thioharnstoff-Reaktion an Farbtiefe noch überlegen ist. Man bewirkt sie durch Kochen mit Rubeanwasserstoff in Eisessig zur neutralen oder sauren Lösung. Die Reaktion wird durch Osmium nicht gestört, wenn letzteres mit Äthylacetat ausgeschüttelt wird; Platin, Palladium, Gold und Silber geben Fällungen, welche sich aber durch Zentrifugieren leicht abtrennen lassen.

Zur Ermittlung kleiner Platin-Gehalte bedient man sich seit längerem der Farbenreaktion mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung. Die Reaktion, welche schon bei Platin-Konzentrationen von 10^{-6} g/ccm eine Gelbfärbung liefert und sich bei höheren Gehalten zu orange vertieft, verbindet mit großer Empfindlichkeit die Eignung zu kolorimetrischer Verwendung und läßt sich durch ihre Extrahierbarkeit mittels Äther oder Essigester auch in solchen Fällen sichtbar machen, wo eine unmittelbare Beobachtung in wäßriger Phase wegen Eigenfärbung nicht möglich ist. Sie hat aber in der bisher

¹⁾ Unveröffentlichte Privatmitteilung.

²⁾ L. Wöhler, Chem.-Ztg. **31**, 938 [1907] und Lange-Berl, Bd. II, 307 (7. Aufl.).