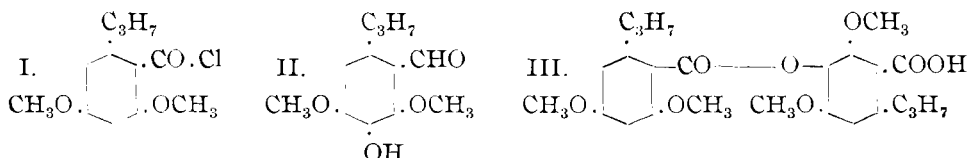


## 26. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLIX. Mitteil.: Synthese des Dimethyläther-sekikasäure-methylesters.

(Eingegangen am 15. Dezember 1934.)

Während die meisten Flechten-Depside *para*-Depside von Orcin-carbonsäure-Derivaten sind, zeichnet sich die Sekikasäure durch ihre *meta*-Depsid-Natur und durch den Gehalt eines Pyrogallol-Kerns aus. Sie wurde bisher nur in einigen Ramalina-Arten vereinzelt aufgefunden. Um nun die von Asahina und Nonomura<sup>1)</sup> aufgestellte Konstitutions-Formel der Säure synthetisch zu sichern, haben wir denselben Weg eingeschlagen, auf dem E. Fischer und H. O. L. Fischer<sup>2)</sup> seinerzeit die *o*-Diorsellinsäure dargestellt haben.

Der nach Hahn und Waßmuth<sup>3)</sup> aus dem Allyläther-syringasäure-methylester dargestellte 1-Allyl-pyrogallol-3.5-dimethyläther wurde katalytisch zum 1-Propyl-pyrogallol-3.5-dimethyläther hydriert. Dann wurde der letztere Äther durch Behandeln mit wasser-freier Blausäure und Chlorwasserstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid<sup>4)</sup> in den 1-Propyl-2-aldehydo-pyrogallol-3.5-dimethyläther (II) übergeführt. Wird nun dieser Aldehyd mit Methyläther-divaricatinsäure-chlorid (I) gekuppelt und das so erhaltene Produkt, der Dimethyläther-sekikaaldehyd, mit Permanganat oxydiert, so bildet sich die Dimethyläther-sekikasäure (III), deren Methylester sich als identisch mit dem Dimethyläther-methylester der natürlichen Sekikasäure erwies.



### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Propyl-pyrogallol-3.5-dimethyläther.

20 g 1-Allyl-pyrogallol-3.5-dimethyläther<sup>3)</sup> werden in 150 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von Palladium-Kohle in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei im Laufe von 1 Stde. 2400 ccm H<sub>2</sub> (ber. für 1 Mol 2309 ccm) verbraucht werden. Die von der Kohle abfiltrierte Lösung wird verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, entwässert, wieder verdampft und der verbleibende Sirup im Vakuum destilliert. Das Destillat bildet ein farbloses Öl (19.5 g) vom Sdp.<sub>3</sub> 143—146°. Genau so wie das Ausgangsmaterial, ist das Natriumsalz des Hydrierungsproduktes sehr schwer löslich in Wasser. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün. Die Monoacetyl-Verbindung bildet farblose Prismen vom Schmp. 87—88°, das Monobenzoat farblose Blättchen, die bei 91—92° schmelzen.

<sup>1)</sup> B. 66, 30 [1933].

<sup>2)</sup> B. 47, 505 [1914]; vergl. auch Russell u. Currie, Journ. chem. Soc. London 1932, 2263.

<sup>3)</sup> B. 67, 700 [1934].

<sup>4)</sup> B. 31, 1149 [1898].

## 1-Propyl-2-aldehydo-pyrogallol-3.5-dimethyläther.

13 g 1-Propyl-pyrogallol-3.5-dimethyläther werden in dem etwa 3-fachen Volumen wasser-freier Blausäure gelöst und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz 20 Min. mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Dann fügt man 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen hinzu, nimmt das Reaktions-Gefäß aus dem Eis-Kochsalz-Gemisch heraus und leitet noch 4 Stdn. Chlorwasserstoff ein, wobei die Temperatur allmählich bis auf 40° gesteigert wird. Das schwarzviolett gefärbte Reaktionsprodukt wird nach dem Waschen mit Eiswasser in Äther gelöst, die Äther-Lösung mit Wasser nochmals ausgewaschen und verdampft. Der Rückstand wird nun mit Bisulfit-Lösung wiederholt extrahiert und der Bisulfit-Auszug 2-mal mit Äther gewaschen. Beim Alkalisieren mit Sodalösung scheidet sich aus ihm dann eine krystallinische Substanz ab. Ausbeute 4 g. Aus dem in der Bisulfit-Lösung unlöslichen Anteil lassen sich etwa 4 g Ausgangs-Material zurückgewinnen.

Aus 80-proz. Methanol umkrystallisiert, bildet der Aldehyd schwach gelbliche Tafeln (aus Benzin umgelöst, Prismen) vom Schmp. 94—95°. Er ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, in Petroläther in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich gut löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. In Sodalösung ist der Aldehyd unlöslich, er löst sich aber in Alkalilauge mit tief gelber Farbe.

5.060 mg Sbst.: 11.970 mg CO<sub>2</sub>, 3.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.42, H 7.14. Gef. C 64.52, H 6.85.

## Dimethyläther-sekikaaldehyd.

1 g Methyläther-divaricinsäure wird mit 5 ccm Thionylchlorid 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, dann in Vakuum bei 40—50° vom überschüssigen SOCl<sub>2</sub> befreit und der Rückstand (Methyläther-divaricinsäure-chlorid) in 7 ccm Pyridin gelöst. Dazu wird 1 g 1-Propyl-2-aldehydo-pyrogallol-dimethyläther, gelöst in 7 ccm Pyridin, hinzugefügt, nach 3-tägigem Stehen bei Raum-Temperatur in eiskalte 5-proz. Salzsäure eingegossen und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Bicarbonat, dann mit 2-proz. Kalilauge geschüttelt und verdampft. Der sirupöse Rückstand erstarrt beim Reiben unter Zusatz von Methanol krystallinisch. Ausbeute 0.6 g. Aus Methanol umgelöst, bildet das Produkt ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 102—103°. Es ist in Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich; in Methanol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, in Bisulfit fast unlöslich.

4.295 mg Sbst.: 10.485 mg CO<sub>2</sub>, 2.630 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.66, H 6.94. Gef. C 66.58, H 6.85.

## Dimethyläther-sekikasäure.

Zu der siedenden Lösung von 1 g des oben erhaltenen Aldehyds in 15 ccm Methanol werden 15 ccm kalt gesättigter Permanganat-Lösung zutropft; dann wird noch heiß filtriert, das weißlich getrübe Filtrat mit dem 5-fachen Volumen Wasser verdünnt und mit verd. Salzsäure angesäuert. Nach 1-tägigem Stehen wird der krystallinische Niederschlag (0.6 g) abfiltriert und aus Benzol einige Male umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 141—142°, das in

Alkohol und Äther leicht, in Petroläther schwer löslich ist. Sodalösung löst es farblos.

4.224 mg Sbst.: 9.993 mg CO<sub>2</sub>, 2.455 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 64.57, H 6.73. Gef. C 64.52, H 6.50.

Methylester: 0.45 g Säure werden in Äther gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt; dann wird durch Zusatz von Eisessig entfärbt und durch Schütteln mit Sodalösung von Säuren befreit. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein Sirup, der sich beim wiederholten Umkrystallisieren zunächst aus Methanol, dann aus Petroläther in farblose, winzige Prismen vom Schmp. 80—81° verwandelt. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-methylester der natürlichen Sekikasäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.95 mg Sbst.: 9.422 mg CO<sub>2</sub>, 2.350 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.22, H 6.89. Gef. C 65.05, H 6.66.

## 27. Max Ulmann: Untersuchungen über die Molekülgröße technischer Acetyl-cellulose (Cellit) (Osmometrische Untersuchungen an verdünnten Lösungen polymerer Kohlenhydrate, VII. Mittel.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1934.)

### 1) Einleitung.

Cellit ist ein typisches organisches Kolloid, dessen besondere Eigenschaften (hohe Viscosität der Lösungen, Filmbildungs-Vermögen) allgemein auf ein hohes Molekulargewicht zurückgeführt werden. Nachdem in der früher entwickelten Methode<sup>2)</sup> zur Bestimmung von osmotischen Drucken auf Grund vergleichender Dampfspannungs-Messungen (isotherme Destillation) ein einfaches und übersichtliches Verfahren zur Verfügung steht, den Lösungs-Zustand einer Substanz zu ermitteln, lag es nahe, diese Methode auch auf Lösungen der technischen Acetyl-cellulose (Cellit) anzuwenden.

Wie bereits aus mehreren Beispielen<sup>3)</sup> einfacher und komplizierter Kohlenhydrate hervorgeht (Glucose, Cellobiose-, Maltose-acetat, Cellotriose-methylat,  $\alpha$ -Amylose und Grenzdextrin-acetat 1 und 2), besteht ein besonderer Vorteil der Methode darin, daß sie auch Messungen im Gebiet hoher Verdünnungen zuverlässig auszuführen gestattet. Dieser Vorteil ist besonders bei den hochpolymeren Substanzen von Bedeutung, da bekanntlich Störungen bei der Molekülgrößen-Bestimmung infolge gegenseitiger Beeinflussung der gelösten Moleküle bei um so kleineren Konzentrationen noch zu erwarten sind, je höher das Molekulargewicht ist. Zur Ermittlung der Molekülgröße einer hochpolymeren Substanz, wie Cellit, sind also gerade die Methoden von besonderer Brauchbarkeit, mit denen zuverlässige Bestimmungen auch bei hohen Verdünnungs-Graden durchgeführt werden können.

<sup>1)</sup> VI. Mittel.: K. Hess u. M. Ulmann, B. **67**, 2131 [1934].

<sup>2)</sup> M. Ulmann, Ztschr. physikal. Chem. (A) **156**, 419 [1931], **164**, 318 [1933].

<sup>3)</sup> vergl. den zusammenfassenden Vortrag auf der Bunsen-Tagung in Bonn, M. Ulmann, Ztschr. Elektrochem. **40**, 451 [1934].