

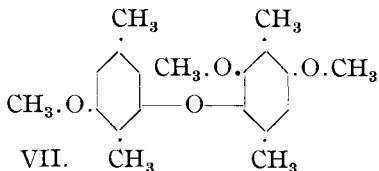
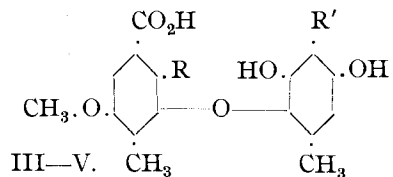
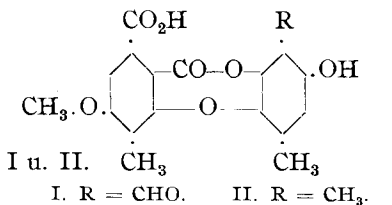
**148. Yasuhiko Asahina und Heizaburo Hayashi:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXVIII. Mitteil.: Über Psorom-
säure (II. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 17. März 1937.)

Auf Grund der thermischen Spaltung der Psoromsäure, welche 3-Oxy-5-methoxy-4-methyl-phthalsäure-anhydrid und Atranol ergab, haben wir¹⁾ für sie die Konstitution I vorgeschlagen, mit der man die Entstehung der Parinsäure (III) und Parellinsäure (IV) zwanglos erklären kann. Beim Behandeln mit Acetanhydrid unter Zusatz von Pyridin konnten wir nun die Parinsäure in die Acetyl-psoromsäure überführen — ein zweites Beispiel der Rückbildung eines Depsidons aus seinem Verseifungsprodukt²⁾.

Früher haben wir¹⁾ die Psoromsäure katalytisch reduziert und ein Produkt $C_{13}H_{16}O_7$ (II) erhalten, welches dadurch zustande kam, daß die Aldehyd-Gruppe in Methyl umgewandelt wurde. In Anlehnung an die Nomenklatur bei den Salazinsäure- und Stictinsäure-Derivaten³⁾ möchten wir es als „Hypo-psoromsäure“ bezeichnen. Auch sollen die daraus durch Lactonspaltung sowie durch weitere Kohlensäure-Abspaltung erhaltenen Substanzen „Hypo-parinsäure“ (V) bzw. „Hypo-parellinsäure“ (VI) genannt werden. Die Hypo-parinsäure haben wir schon früher bei der alkalischen Methanolyse des Methyläther-hypopsoromsäure-methylesters (Schmp. 200⁰) in Form ihres Methyläther-dimethylesters (Schmp. 153⁰) erhalten, der bei weiterem Methylieren Dimethyläther-hypopsoromsäure-dimethylester (Schmp. 137⁰) liefert.

Beim Kochen von Hypo-psoromsäure mit Kalilauge haben wir nun die Hypo-parellinsäure dargestellt. Um schließlich die Diphenyläther-Bindung im Psoromsäure-Molekül, deren Nachweis bei den Depsidonen unentbehrlich ist, sicherzustellen, haben wir die Dimethyläther-hypoparellinsäure zunächst elektrolitisch reduziert und das so erhaltene neutrale Produkt weiter katalytisch reduziert, wobei wir tatsächlich das erwartete Trimethyläther-desoxy-hyposalazinol (VII)⁴⁾ erhielten. Hiermit wurde der Kon-



¹⁾ B. 66, 1023 [1933].

²⁾ B. 69, 1370 [1936]; Journ. chem. Soc. London 1935, 1379.

³⁾ B. 66, 1215 [1933]; B. 67, 963 [1934].

⁴⁾ B. 66, 893 [1933].

stitutionsbeweis der Psoromsäure von der analytischen Seite zum Abschluß gebracht.

Andererseits haben wir Dimethyläther-hypoparellinsäurechlorid nach Rosenmund in den Aldehyd überzuführen versucht. Weder durch Thionylchlorid noch durch Oxalylchlorid ließ sich das Säurechlorid erhalten. Über das dabei entstandene Produkt sowie über zahlreiche, noch nicht beschriebene Derivate der Psoromsäure wird der eine von uns (H.) an anderer Stelle ausführlich berichten.

Beschreibung der Versuche.

Acetyl-psoromsäure aus Parinsäure.

Man fügt 2.5 ccm Pyridin zur Suspension von 0.5 g Parinsäure in 5 ccm Acetanhydrid und läßt die so erhaltene klare Lösung 16 Stdn. bei 37° stehen. Dann gießt man das Gemisch in Wasser, wäscht den klebrigen Niederschlag wiederholt mit Wasser, bis er krystallinisch-pulvrig wird. Aus Eisessig umgelöst, bildet er farblose Nadeln vom Schmp. 223°, die in Alkohol und Aceton ziemlich löslich sind. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

3.840 mg Sbst.: 8.460 mg CO₂, 1.535 mg H₂O.

C₂₀H₁₆O₉. Ber. C 59.98, H 4.03. Gef. C 60.07, H 4.47.

Daß es sich hier um die Acetyl-psoromsäure handelt, ist daraus ersichtlich, daß das Produkt bei weiterem Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure das bei 198—199° schmelzende Psoromsäure-triacetat¹⁾ liefert.

Hypo-parellinsäure.

0.7 g Hypo-psoromsäure werden in 50 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst und 2 Stdn. gekocht. Beim Ansäuern entsteht ein Niederschlag, den man mit Äther extrahiert. Aus verd. Alkohol umgelöst, bildet das Produkt farblose Krystalle vom Schmp. 253° (unt. Zers.). Ausbeute 0.5 g.

5.03 mg Sbst.: 11.77 mg CO₂, 2.51 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₆. Ber. C 64.13, H 5.70. Gef. C 63.84, H 5.58.

Methylester: Dargestellt durch kurz dauernde Einwirkung von Diazomethan auf die Hypo-parellinsäure. Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 196—197°.

4.89 mg Sbst.: 11.67 mg CO₂, 2.70 mg H₂O. — 0.0462 g Sbst.: 0.0652 g AgJ.

C₁₈H₂₀O₆. Ber. C 65.04, H 6.07, (CH₃O)₂ 18.67.

Gef. „ 65.11, „ 6.18, CH₃O 18.63.

Dimethyläther: Dargestellt durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die Hypo-parellinsäure in alkalischer Lösung. Farblose Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 230°.

4.71 mg Sbst.: 11.33 mg CO₂, 2.67 mg H₂O. — 0.0326 g Sbst.: 0.95 ccm 0.1-n. KOH.

C₁₉H₂₂O₆. Ber. C 65.86, H 6.41, Mol.-Gew. 346.

Gef. „ 65.63, „ 6.34, „ 343.

Dimethyläther-methylester: Dargestellt durch Einwirkung von überschüss. Diazomethan auf Hypo-parellinsäure. Farblose Prismen aus Alkohol vom Schmp. 135°.

4.77 mg Sbst.: 11.60 mg CO₂, 2.74 mg H₂O. — 0.0324 g Sbst.: 0.0834 g AgJ.

C₂₀H₂₄O₆. Ber. C 66.63, H 6.72, (CH₃O)₄ 34.44.

Gef. „ 66.35, „ 6.43, CH₃O 33.98.

Überführung der Dimethyläther-hypoparellinsäure in Trimethyläther-desoxy-hyposalazinol.

(Bearbeitet mit M. Tasaka.)

Die elektrolytische Reduktion wurde unter Anwendung eines Ton-Diaphragmas bei 40—50° ausgeführt. Der Katholyt war eine Auflösung von 3 g Dimethyläther-hypoparellinsäure in alkohol. Schwefelsäure (30 g H₂SO₄ + 70 g C₂H₅OH), in die ein Rührer und eine Blei-Kathode von 25 qcm eintauchten. Die Anode bildete ein Blei-Blech, der Anolyt war 30-proz. Schwefelsäure. Nach 7-stdg. Elektrolyse mit einer Stromdichte von 0.25 Amp./qcm wurde der Strom unterbrochen, die Lösung mit 600 ccm Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Äther mit Sodalösung gewaschen. Aus der Sodalösung wurde etwa 1 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Das im Äther verbliebene, neutrale Reduktionsprodukt (1.2 g) war amorph; durch Umlösen aus Ligroin ließen sich 0.15 g Krystalle isolieren, die zwischen 125 und 135° unscharf schmolzen und nicht einheitlich waren. Sie wurden in Eisessig gelöst und unter Zusatz von Palladium-Kohle mit Wasserstoff gesättigt. Das so erschöpfend hydrierte Produkt bildete, aus Alkohol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 95°; eine Mischprobe mit Trimethyläther-desoxy-hyposalazinol aus Salazinsäure zeigte keine Schmelzpunkt-Erniedrigung.

3.515 mg Sbst.: 9.325 mg CO₂, 2.500 mg H₂O.

C₁₆H₂₄O₄. Ber. C 72.13, H 7.69. Gef. C 72.35, H 7.96.

149. Yasuhiko Asahina und Tutomu Momose: Über das α -Oxy-santonin.

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

(Eingegangen am 17. März 1937.)

Jaffé hatte¹⁾ gefunden, daß der mit Santonin gefütterte Hund im Harn eine Verbindung ausscheidet, die er α -Oxy-santonin nannte. Über dessen Konstitution wurde bisher keine eingehende Untersuchung veröffentlicht. Wir haben nun die Darstellungsmethode des α -Oxy-santonins verbessert und die zur Ausführung der vorliegenden Untersuchung nötige Menge angesammelt.

In bezug auf die physikalischen Eigenschaften des α -Oxy-santonins konnten wir im wesentlichen die Angaben von Jaffé bestätigen. Da es nach Lo Monaco²⁾ ein Phenylhydrazon gibt und bei der katalytischen Hydrierung genau zwei Mol. Wasserstoff absorbiert, so ist die Annahme berechtigt, daß der chinolartige Kern des Santonins³⁾ intakt bleibt. Aus der Bildung eines Acetats und Verseifbarkeit des letzteren zum α -Oxy-santonin ist zu schließen, daß das neu eingetretene Sauerstoffatom als Hydroxyl vorliegt. Bei 1-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 155° bildet es aber keinen Ester. Obwohl das α -Oxy-santonin sich im Hochvakuum unverändert sublimieren läßt, geht es doch beim Erhitzen mit Salzsäure oder mit Ameisensäure unter Wasser-Abspaltung in eine phenolische Verbindung C₁₅H₁₆O₃ über. Diese

¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **22**, 538 [1897].

²⁾ Gazz. chim. Ital. **27** II, 91 [1897].

³⁾ Clemo, Haworth, Walton, Journ. chem. Soc. London **1930** I, 1110.