27. Konstitution der Dioxyhomo-phtalsäure und der -terephthalsäure abgeleitet von dem Orcin-tricarbonsäure-triäthylester.

Von Yasuhiko ASAHINA und Hisasi NOGAMI.

Aus dem Pharmazeutischen Institut, kaiserl. Universität Tokyo.

(Comm. by Y. ASAHINA, M.I.A., March 12, 1940.)

Zur Synthese der Olivetonsäure-Gruppe bedürften wir der 3,5-Dioxyhomophtalsäure, für deren Ausgangsmaterial der von Cornelius und von Pechmann¹⁾ dargestellte Orcin-tricarbonsäure-triäthylester (I) in Betracht kommt. Durch Einwirkung von konz. Kalilauge auf dem letzteren erhielt Jerdan²⁾ Orcin-dicarbonsäure (II), die durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure Mono-äthylester (III) vom Schmp. 130° und dann über dessen Silbersalz Diäthylester (IV) vom Schmp. 46–47° lieferte. Durch alkalisches Verseifen des Diäthylesters wurde der Mono-äthylester (V) vom Schmp. 144–146° erhalten, welcher das Stellungsisomere von (III) bildet.

Anderseits hatte Jerdan durch Einwirkung von Chloressigsäure-äthylester auf Aceton-di-carbonsäure-äthylester unter Zusatz von Magnesium Orcin-tricarbonsäure-diäthylester (VI) vom Schmp. 141° erhalten. Durch Erhitzen kurze Zeit mit Kalilauge ging der letztere in Orcin-dicarbonsäure-monoäthylester (VII) vom Schmp. 190° über, welcher durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure in den Diäthylester (VIII) vom Schmp. 108° übergeführt wurde.

Da die hier erwähnten Dicarbonsäure-Derivate aus dem Orcin-tricarbonsäure durch den Verlust einer kernständigen Carboxyl-Gruppe entstanden sind, so bleibt es nur noch übrig zu entscheiden, welche von ihnen zu Homophtalsäure- bzw. Homoterephtalsäure-Gruppe angehören. Auf Grund der Überlegung, dass die Derivate der Homoterephtalsäure im allgemeinen höher als die der Homophtalsäure schmelzen dürfen, so liess Jerdan II, III, IV und V der Homophtalsäure-Gruppe, demgegenüber VII und VIII der Homoterephtalsäure-Gruppe zuschreiben.

1) Cornelius u. Pechmann: Ber. **19**, 1448 (1886).

2) Jerdan: J. Chem. Soc. **75**, 808 (1899).

Nach dieser Ansicht muss also die Verbindung VII beim Decarboxylieren p-Orsellinsäure-äthylester geben, wobei wir aber in Wirklichkeit gewöhnlichen Orsellinsäure-äthylester in Händen gehabt—ein Beweis, dass die Verbindungen VII und VIII von der Homophtalsäure-Struktur sind.

Ferner haben wir die Verbindung II (Jerdansche Dioxy-homophtalsäure) der folgenden Umsetzungen unterworfen:

Die von Raistrick u. Oxford¹⁾ beschriebene Verbindung von der Struktur (XVI) schmilzt auch bei 139°–141°, laktonisiert aber sehr leicht. Die von uns synthetisch dargestellte Substanz widersteht der Einwirkung von der konz. Schwefelsäure. Auch beim Kochen mit Acetanhydrid blieb unverändert.

Auch ausgehend von der Verbindung XIV wollten wir nach folgenden Umwandlungen zur Dimethyläther-olivetonensäure gelangen:

1) Biochem. J. **27**, 646 (1933).

Die hier erhaltene Verbindung XIX ist total verschieden von der Dimethyläther-olivetonssäure¹⁾ vom Schmp. 93°.

Aus diesen Tatsachen geht hervor, dass die Orientierung der Orcindicarbonsäuren nach Jerdan *umgekehrt* zu verstehen ist. Dem Orcintricarbonsäure-diäthylester vom Schmp. 141°, dem Ausgangsmaterial zur Darstellung der Homophtalsäure-Derivate, kommt also statt VI die Struktur XX zu. Bei der Darstellung des Orcin-tricarbonsäure-triäthylester entsteht er schon teilweise. Ferner lässt sich er (XX) durch Behandlung des Orcin-tricarbonsäure-triäthylester oder dessen Dimethyläther durch conz. Schwefelsäure.

Wird also die Verb. XX bezw. XXI (= VII nach Jerdan) der Umwandlungen in der Reihe IV–XVI oder XIV–XIX unterworfen, so müssen die Verbindungen der Olivetonssäure-Gruppe entstehen. Tatsächlich haben wir durch diese Methode 6,8-Dimethoxy-3-methyl-iso-cumarin²⁾ und Dimethyläther-olivetonssäure bezw.-olivetonid³⁾ dargestellt.

Schmp. 141°

Schmp. 190°

1) Asahina u. J. Asano: Ber. **65**, 480 (1932).

2) Raistrick u. Oxford: Biochem. J. **27**, 645 (1933).

3) Asahina u. J. Asano: Ber. **65**, 480 (1932).