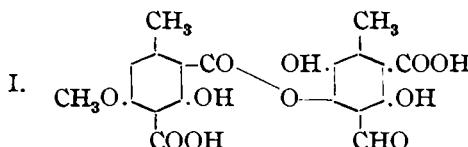


**10. Yasuhiko Asahina und Setzuji Ihara:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, VII. Mitteil.: Über die Konstitution der Thamnolsäure (II.).**

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

(Eingegangen am 23. November 1931.)

Die von uns aufgestellte Konstitutionsformel I der Thamnolsäure¹⁾ beruht auf der Tatsache, daß die Säure sich in Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure, Thamnol und Kohlensäure spalten läßt. Die Stellung der Depsid-Bindung blieb aber unentschieden. Wir haben zunächst die Mono-



methyläther-orcin-dicarbonsäure aus Thamnolsäure vollständig methyliert und einen Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-dimethylester vom Schmp. 57–58° erhalten. Der von Koller und Krakauer²⁾ synthetisch dargestellte 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzol-dicarbonsäure-(2,4)-dimethylester schmilzt bei 56–57°, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die beiden identisch sind. Beim Verseifen dieses Esters entsteht die Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure vom Schmp. 212°.

Methyliert man nun die Thamnolsäure erschöpfend, so erhält man ein amorphes, neutrales Produkt, dessen Methoxylgehalt annähernd einer penta-methylierten Thamnolsäure entspricht. Die letztere wurde im Rohr mit Eisessig auf 130–150° erhitzt, wobei jedoch kein brauchbares Produkt erhalten wurde; dagegen konnten wir bei der Einwirkung von Alkali die Bildung von Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure vom Schmp. 212° feststellen. Dies spricht dafür, daß in der Thamnolsäure die Hydroxylgruppe des Orcinkerns frei ist und eine Hydroxylgruppe des Thamnolkerns mit einer Carboxylgruppe des Orcinkerns verestert ist.

Wir haben auch versucht, bei der Darstellung des Thamnols die früher sehr gut bewährte Pelargonsäure durch die billigere Stearinäure zu ersetzen. Es hat sich gezeigt, daß die letztere ebenso brauchbar ist. Als Derivat des Thamnols wurde eine Tribenzoyleverbindung neu dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

Methylierung der Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure.

0,5 g Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure (Carboxy-everninsäure) aus Thamnolsäure werden in 20 ccm Aceton gelöst und unter Kühlung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung (dargestellt aus 3 g Nitroso-methylurethan) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Beim Verdampfen der eventuell filtrierten Lösung bleibt ein hellgelber, sirupöser Rückstand zurück, den man

¹⁾ B. 62, 1196 [1929].

²⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 931.

in Äther aufnimmt, mit Bicarbonat-Lösung und verd. Alkalilauge wäscht und verdampft. Der anfangs ölige Rückstand (0.5 g) wandelt sich beim Stehen in Nadeln um. Die Substanz schmilzt nach dem Waschen mit Petroläther bei 58—59°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

0.1076 g Sbst.: 0.3735 g AgJ (nach Zeisel).

$C_9H_4O_5(CH_3O)_4$. Ber. CH₃O 46.27. Gef. CH₃O 45.81.

Der von Koller und Krakauer (l. c.) synthetisch dargestellte 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzol-dicarbonsäure-(2,4)-dimethylester soll bei 56—57° schmelzen und dürfte zweifellos mit dem oben erhaltenen identisch sein.

Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure: Werden 0.5 g Dimethylester mit 30 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge 2 Stdn. erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und angesäuert, so wird eine farblose, krystallinische Substanz niedergeschlagen. Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 212°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.0531 g Sbst.: 0.1068 g CO₂, 0.0252 g H₂O.

$C_{11}H_{12}O_6$. Ber. C 54.99, H 5.03. Gef. C 54.85, H 5.31.

Methylierung der Thamnolsäure und Verseifung des Methylierungsproduktes: Je 0.5 g Thamnolsäure-anil werden in 20 ccm Aceton suspendiert, nach Zusatz einiger Tropfen Methanol unter Eiskühlung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung (aus 3 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Beim Verdampfen der filtrierten Äther-Lösung bleibt ein rotbrauner, öriger Rückstand (0.69 g) zurück. Das durch Wiederholen der Operation gesammelte Produkt nimmt man in Äther auf, schüttelt die Lösung mit verd. Salzsäure durch, entwässert den Äther und verdampft. Den öligen Rückstand wäscht man zunächst mit Bicarbonat, dann mit verdünnter Lauge, löst ihn nochmals in Äther, entwässert und verdampft. Die so gewonnene Substanz bildet nach scharfem Trocknen im Vakuum einen grünlich-gelben, amorphen Körper, der sich leicht pulverisieren lässt. Er ist in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

0.0448 g Sbst.: 0.1224 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{18}H_8O_5(OCH_3)(OCH_3)_3$. Ber. CH₃O 37.95. Gef. CH₃O 36.04.

Einfacher lässt sich die Thamnolsäure direkt zu demselben Produkt methylieren. 1 g Thamnolsäure wird in 50 ccm Aceton gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Die filtrierte Lösung wird verdampft, der Rückstand nach Waschen mit verd. Lauge in Äther gelöst, entwässert und verdampft. Ausbeute 1.29 g.

Spaltung der methylierten Thamnolsäure mittels Eisessigs: 1.3 g der Säure werden mit 20 ccm Eisessig im Rohr 6 Stdn. auf 130—150° erhitzt. Das dunkelbraue Produkt wird dann im Vakuum verdampft und der Rückstand nach dem Waschen mit Bicarbonat-Lösung wiederholt mit waarme Bisulfit-Lauge extrahiert. Die vereinigten Bisulfit-Lösungen werden angesäuert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt eine sehr geringe Menge Öl zurück, welche zur weiteren Charakterisierung nicht ausreichte. Der in Bisulfit-Lauge unlösliche Anteil wird in Äther gelöst und der Äther nach dem Waschen mit Bicarbonat- und Alkali-Lösung verdampft. Als Rückstand hinterbleibt eine

braunliche, ölige Substanz von phenol-artigem Geruch. In ihrer alkohol. Lösung rief Bromwasser eine starke gelbliche Fällung hervor, die, auf Ton mit Petroläther gewaschen und dann getrocknet, ein gelbes Pulver vom Schmp. 160° bildete und wohl mit dem Orcin-dimethyläther-dibromid identisch war.

Spaltung der methylierten Thamnolsäure mittels Alkalis: 0.8 g der Säure wurden in 20 ccm 10-proz. Kalilauge suspendiert und unter Zusatz von Zinkstaub $2\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, bis die Öltropfen verschwunden waren. Die alkalische Lösung wurde mit Äther geschüttelt und dann mit Kohlensäure gesättigt. Das vom Zinkcarbonat befreite Filtrat wurde nach dem Waschen mit Äther angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Einengen der ätherischen Lösung schied sich eine krystallinische Substanz (0.2 bis 0.3 g) ab, die sich aus Äther bequem umkrystallisierte ließ: Farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 212° . Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt, und eine Mischprobe mit der Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

0.0771 g Sbst.: 0.1551 g CO₂, 0.0360 g H₂O. — 0.0645 g Sbst.: 0.1298 g CO₂, 0.0297 g H₂O. — 0.0486 g Sbst.: 0.0946 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0752 g Sbst.: 0.1450 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₁H₁₈O₆. Ber. C 54.99, H 5.03, CH₂O 25.90.
Gef. .. 54.86, 54.88, .. 5.22, 5.15, .. 25.72, 25.58.

Spaltung der Thamnolsäure mittels Stearinäure: Je 5 g Thamnolsäure werden mit 15 g Stearinäure gemischt, rasch auf 170° erhitzt und 2–3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Dann wird die tiefschwarze Schmelze mit heißer Bisulfit-Lösung wiederholt ausgelaugt, bis neu zugesetzte Lösung fast farblos bleibt. Aus den vereinigten, erkalteten Bisulfit-Lösungen fällt beim Ansäuern die Monomethyläther-p-orsellinsäure größtenteils aus, während das Thamnol im Filtrat zurückbleibt und daraus durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther extrahiert werden kann. Ausbeute an Roh-Thamnol 1.0–1.2 g.

Tribenzoyl-thamnol: 0.4 g Thamnol werden in 6 ccm Pyridin gelöst, mit 1.5 g Benzoësäure-anhydrid versetzt, 10 Min. auf $70-80^{\circ}$ erhitzt und dann 1 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Beim Verdünnen mit Wasser fällt aus der Lösung eine klebrige Substanz aus, die sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in ein weißes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 158° verwandelt. Letzteres ist in Alkohol schwerlöslich, und die Lösung wird von FeCl₃ nicht gefärbt.

0.0631 g Sbst.: 0.1671 g CO₂, 0.0243 g H₂O. — 0.0723 g Sbst.: 0.1917 g CO₂, 0.0269 g H₂O.

C₈H₅O₄(CO₂C₆H₅)₃. Ber. C 72.55, H 4.16. Gef. C 72.18, 72.31, H 4.31, 4.16.

Bringt man eine kleine Probe des Benzoats mit einem Tropfen Anilin zusammen, so fällt das Anil des Tribenzoats (Schmp. $135-138^{\circ}$) in hellgelben Krystallen aus.