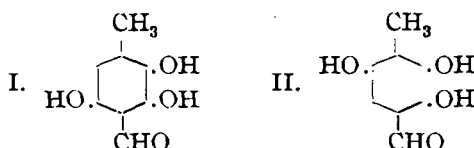


# 11. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, VIII. Mitteil.: Über die Konstitution der Thamnolsäure (III.).

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

(Eingegangen am 23. November 1931.)

Von den zwei möglichen Strukturformeln des Thamnols (I und II) haben Asahina und Ihara<sup>1)</sup> wegen der Analogie zum Atranol die erstere vorgezogen. Um dies experimentell zu beweisen, haben wir zunächst 1-Methyl-2,3,5-trioxy-benzol (Homo-oxyhydrochinon) aus Nitroso-orcin-kalium durch Kochen mit Natriumhydrosulfit dargestellt. Die Tribenzoyl-verbindung desselben bildet farblose Krystalle vom Schmp. 114°. Nun



sollte die dem Tribenzoyl-thamnol zugehörige Carbonsäure beim Decarboxylieren dasselbe Tribenzoyl-homo-oxyhydrochinon ergeben, falls Thamnol der Konstitution I entsprach. Die Oxydation des Tribenzoyl-thamnols ging aber nicht glatt vor sich. Auch beim Erhitzen von Tribenzoyl-thamnol-oxim mit Essigsäure-anhydrid konnten wir das zu erwartende Nitril nicht fassen. Schließlich gelang es uns aber, Atranol in Thamnol überzuführen, wodurch die Konstitution I endgültig bewiesen wurde. Wir haben nämlich Atranol mit Diazobenzolchlorid gekuppelt und die so erhaltene Azoverbindung zunächst mit Zink und Eisessig in Amino-atranol verwandelt und dann das letztere mit konz. Kalilauge im Wasserstoffstrom gekocht, bis alles Ammoniak weggetrieben war. Die beim Ansäuern ausgeschiedene Substanz erwies sich als identisch mit Thamnol.

Bei der Darstellung des Thamnols fanden wir es zweckmäßiger, die Thamnolsäure mit konz. Ameisensäure zu kochen. Zur Aufspaltung hat Pfau das Atranorin mit der 10-fachen Menge Eisessig im Ölbad erhitzt. Wenn man statt Eisessig Ameisensäure anwendet, so wird die Dauer des Erhitzens auf 3–4 Stdn. verkürzt. Die frühere Angabe von Asahina und Ihara, daß die äußere Gestalt des Thamnols der des Atranols täuschend ähnlich sei, ist zu berichtigen: Atranol bildet, wie Pfau angibt, hellgelbe, verfilzte Nadeln (aus Wasser), in dünner Schicht erscheint es sogar fast farblos, während Thamnol in derben Prismen krystallisiert und tief gelb gefärbt ist.

## Beschreibung der Versuche.

Spaltung der Thamnolsäure mittels Ameisensäure.

1 g Thamnolsäure wird in 10 g Ameisensäure (95-proz.) suspendiert und im Ölbad ca. 3½ Stdn. gekocht, wobei alles in Lösung geht. Beim Verdampfen der dunkelgefärbten Lösung erhält man einen klebrigen Rückstand, den man mit warmer konz. Bisulfit-Lösung wiederholt extrahiert,

<sup>1)</sup> B. 62, 1199 [1929].

bis neu zugesetzte Bisulfit-Lösung farblos bleibt. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich aus der letzteren Monomethyläther-*p*-orsellinsäure aus. Dann wird das Filtrat mit Äther erschöpft, die ätherische Lösung entwässert und verdampft. Der Rückstand liefert, nach dem Trocknen auf Ton und 3-maligem Umkrystallisieren aus Benzol, Thamnol in Form tief gelber, kurzer Prismen vom Schmp. 185°. Ausbeute 0.23 g. Beim Einengen der Benzol-Mutterlauge erhält man noch weitere Mengen Monomethyläther-*p*-orsellinsäure.

### Spaltung des Atranorins mittels Ameisensäure.

Man kocht das Atranorin mit der 10-fachen Menge Ameisensäure (95-proz.) bis alles aufgelöst ist, was 3–4 Stdn. in Anspruch nimmt. Der beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibende Rückstand wird dann in Äther aufgenommen und mit Sodalösung geschüttelt. Das in Soda lösliche Spaltprodukt (Atranol) wird nach Pfau aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0.3 g aus 1 g Atranorin.

### 1-Methyl-2.3.5-trioxy-benzol.

2 g Nitroso-orcin-kalium werden mit 40 g Natrium-hydrosulfit in 250 ccm Wasser gelöst und 3½ Stdn. auf dem Drahtnetz gekocht. Die anfangs gelbrote Lösung wird bald farblos, um dann allmählich gelbbraun und schließlich braun zu werden; alsdann wird die Lösung angesäuert, vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen des Extraktes bleibt ein brauner Sirup zurück, der bald krystallinisch erstarrt. Ausbeute 0.65 g. Aus Chloroform umkrystallisiert, bildet die Substanz Nadeln vom Schmp. 148°, die sich an der Luft bald bräunen. Sie sind in Wasser, Alkohol, Äther und warmem Chloroform leicht löslich. Die wäßrige Lösung ist rot gefärbt, die Farbe schlägt auf Zusatz von Spuren Soda oder Alkali in weinrot um. Da die vollständige Entfärbung der Krystalle mit großem Substanzverlust verknüpft war, haben wir auf die Analyse verzichtet und das Rohmaterial direkt in das Benzoyl-Derivat umgewandelt.

1-Methyl-2.3.5-tribenzoyloxy-benzol: 0.5 g des vorstehend beschriebenen Homo-oxyhydrochinons werden in 5 ccm Pyridin gelöst, mit 2.5 g Benzoesäure-anhydrid versetzt und 10 Min. auf 70° erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der Lösung ein braunes Öl ab, das beim Reiben unter Zusatz von wenig Alkohol krystallinisch erstarrt: Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 114°. Ausbeute 0.4 g. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol, in Alkalilauge unlöslich.

0.0485 g Sbst.: 0.1316 g CO<sub>2</sub>, 0.0201 g H<sub>2</sub>O. — 0.0522 g Sbst.: 0.1410 g CO<sub>2</sub>, 0.0198 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 74.33, H 4.42. Gef. C 74.01, 74.07, H 4.63, 4.24.

Oxydationsversuch des Tribenzoyl-thamnols: Die Oxydation zur zugehörigen Säure wurde auf verschiedenen Wegen ausgeführt, aber alle Bemühungen waren erfolglos. Bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton ohne oder mit Zusatz von Essigsäure erhielten wir, neben viel Ausgangsmaterial, eine kleine Menge gelber Krystalle, die gegen 117° schmolzen, chinon-artig rochen und sich in Alkali vorübergehend mit gelbroter Farbe und dann farblos lösten. Oxydationen mit Wasserstoffsuperoxyd und Soda oder mit Ozon in Chloroform ergaben ebenfalls kein faßbares Produkt.

Oxim des Tribenzoyl-thamnols: 0.4 g Tribenzoyl-thamnlol wurden in wenig Alkohol gelöst und unter Zusatz von 0.1 g Hydroxylamin-Acetat 2–3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Einengen schied sich aus der Lösung das Oxim krystallinisch (0.4 g) ab: Farblose Krystalle aus verd. Alkohol; Schmp. 176°.

0.0582 g Subst.: 5 ccm N (19°, 762 mm). —  $C_{28}H_{21}O_7N$ . Ber. N 2.83. Gef. N 2.97.

Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wird ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 165–172° erhalten; seine Analysen-Zahlen stimmten aber nicht mit denen des zugehörigen Nitrils überein, und es wurde deshalb nicht näher untersucht.

### Überführung des Atranols in Thamnlol.

Zu der mit Eis gekühlten Lösung von 1.2 g Atranol in 150 ccm 10-proz. Sodalösung fügt man die Diazobenzolchlorid-Lösung (dargestellt aus 0.825 g Anilin, 10 ccm konz. Salzsäure und 0.6 g Natriumnitrit) tropfenweise hinzu. Nach 1 Stde. säuert man mit Salzsäure an, saugt den roten Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Eisessig um: Orangerote Nadeln vom Schmp. 190°.

0.0406 g Subst.: 4.1 ccm N (23°, 756 mm). —  $C_{14}H_{12}O_3N_2$ . Ber. N 10.89. Gef. N 11.32.

Die so erhaltene Azoverbindung löst man in 150 ccm Methanol, versetzt mit 5 ccm Eisessig und fügt zu der orangeroten Lösung Zinkstaub in kleinen Portionen hinzu, bis die Lösung hellgelb wird. Man muß hierbei den geeigneten Punkt möglichst genau treffen, sonst wird die Aldehydgruppe mitreduziert und die Ausbeute an Thamnlol stark beeinträchtigt. Nun saugt man den Zinkschlamm ab und destilliert im Ölbad das Methanol in einer Kohlensäure-Atmosphäre ab. Dann ersetzt man die Kohlensäure durch einen lebhaften Wasserstoff-Strom und erhitzt unter Zusatz von 70 ccm 50-proz. Kalilauge 9 Stdn. auf 170–175°. Die so erhaltene Lösung wird in der Wasserstoff-Atmosphäre abgekühlt, mit Salzsäure angesäuert und das Filtrat mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt ein gelbbrauner Rückstand zurück, den man mit warmer Bisulfit-Lösung wiederholt auslaugt. Die Bisulfit-Lösung wird mit Salzsäure versetzt und mit Äther mehrmals extrahiert. Beim Verdampfen der gelbgefärbten ätherischen Lösung erhält man einen gelbbraunen Rückstand, den man aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet schön gelbe, körnige Prismen vom Schmp. 184°. Ausbeute 0.17 g. Sie löst sich in Soda- und Alkali-Lösung mit tief gelber Farbe. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid erst grün, dann dunkelgrün gefärbt. Mit Anilin verbindet sich das Produkt sofort zum krystallinischen Anil. Eine Mischprobe mit Thamnlol (Schmp. 185°) aus Thamnolsäure schmolz bei 184°.

0.0542 g Subst.: 0.1128 g  $CO_2$ , 0.0242 g  $H_2O$ .

$C_8H_8O_4$ . Ber. C 57.12, H 4.79. Gef. C 56.76, H 4.99.

0.02 g Subst. werden in 0.5 ccm Pyridin gelöst, mit 0.6 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und  $\frac{1}{2}$  Min. gelinde erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fielen aus der Lösung weiße Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 113° schmolzen. Eine Mischprobe mit dem aus Thamnolsäure erhaltenen Triacetyl-thamnlol zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.