

Brucinonsäure-(b)-Hydrat.

1. Oxydation mit H_2O_2 : Aus 0.5 g Säure gewann man mit 12.5 ccm Perhydrol und 10 ccm $n/2$ -Baryt bei 90° wie zuvor das spindelförmige Perchlorat und die verfilzten Nadeln wie die Oktaeder von $C_{20}H_{22}O_6N_2$. Die Ausbeute war nicht besser.

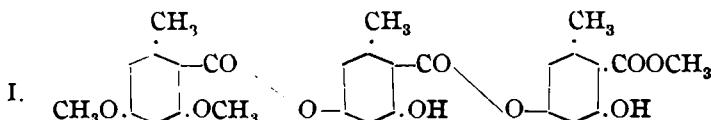
2. Abspaltung von Kohlendioxyd: 0.25 g Hydrat kochte man mit 25 ccm Anilin im H_2 -Strom $1\frac{1}{2}$ Stdn. Das gewaschene Gas fällte in $n/2$ -Baryt 70 mg Bariumcarbonat oder 70% d. Th.

**195. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, XIV. Mitteil.: Synthese der
Gyrophorsäure (I).**

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

(Eingegangen am 11. Mai 1932.)

Nachdem sich die Gyrophorsäure durch analytische Untersuchungen¹⁾ als ein Tridepsid der Orsellinsäure erwiesen hatte, erschien es wünschenswert, dies auch auf synthetischem Wege festzustellen. Da uns aber anfänglich die direkte Kuppelung von Dicarbomethoxy- oder Diacetyl-orsellinoylchlorid mit Lecanorsäure Schwierigkeiten machte, so ließen wir das Dimethyläther-orsellinoylchlorid auf Lecanorsäure-methylester in Pyridin-Lösung einwirken, wobei ein amorphes, neutrales Produkt erhalten wurde. Letzteres konnte zwar noch nicht in krystallisiertem Zustand isoliert werden; daß es aber als der Dimethyläther-gyrophorsäure-methylester (I) anzusprechen ist, geht mit Sicherheit aus seiner Überführbarkeit mit Diazo-methan in den schon bekannten Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester²⁾ hervor.



Die Ausbeute an Tridepsid läßt allerdings viel zu wünschen übrig, da im Reaktionsgemisch viel unverändertes Ausgangsmaterial zurückbleibt. Dank der Löslichkeit des Lecanorsäure-methylesters in 10-proz. Kalium-carbonat-Lösung ist es uns jedoch gelungen, ihn aus der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches samt der Dimethyläther-orsellinsäure wegzuschaffen.

Obwohl wir die Gyrophorsäure selbst noch nicht in Händen haben, ist doch die Tridepsid-Natur derselben durch die mitgeteilten Versuche endgültig bewiesen.

Beschreibung der Versuche.

Lecanorsäure-methylester.

Man fügt zur Lösung von 6 g Lecanorsäure in 150 ccm Äther, in der noch etwas ungelöste Säure zurückbleibt, allmählich eine ätherische Diazo-

¹⁾ Journ. Pharmac. Soc. Jap. No. 519, Mai 1925; C. 1925, II 1765; B. 63, 3044 [1930].

²⁾ B. 63, 3044 [1930].

methan-Lösung (aus 8 ccm Nitroso-methylurethan) hinzu, bis das Gemisch eine klare, hellgelbe Lösung bildet. Der Überschuß an Diazo-methan wird durch Zusatz einiger Tropfen Eisessig beseitigt und die so erhaltene farblose Flüssigkeit zunächst mit 3-proz. Bicarbonat- und dann mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung geschüttelt. Der letztere Extrakt wird angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand bildet beim Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Ausbeute 5.2 g. Dieser Ester ist in Äther und Aceton leicht, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid kirschrot, mit Chlorkalk rot. In Bicarbonat ist die Substanz unlöslich, dagegen in 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung und in Alkalilauge leicht löslich.

0.0759 g Sbst.: 0.1707 g CO₂, 0.0346 g H₂O. — 0.0326 g Sbst.: 0.0228 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₆H₁₈O₆(OCH₃)₆. Ber. C 61.43, H 4.86, CH₃O 9.34. Gef. C 61.34, H 5.10, CH₃O 9.23.

Synthese des Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylesters.

3 g Dimethyläther-orsellinsäure werden mit überschüssigem Thionylchlorid einige Zeit digeriert; das beim Verjagen des Thionylchlorids zurückbleibende, sirupöse Dimethyläther-orsellinoylchlorid wird ohne weitere Reinigung in 30 ccm wasser-freiem Aceton gelöst. Diese Lösung fügt man unter heftigem Umrühren bei Raum-Temperatur einer Lösung von 4.6 g Lecanorsäure-methylester in 25 ccm Pyridin hinzu. Nach 1½-stdg. Stehen wird das Gemisch 15 Min. auf 45° erwärmt und dann mit viel verd. Salzsäure angesäuert. Die hierbei ausgeschiedene, ölige Substanz wird in Äther aufgenommen, die Lösung zunächst mit 3-proz. Bicarbonat-, dann mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung tüchtig geschüttelt und schließlich verdampft. Als Rückstand hinterbleibt eine hellgelbe, harzartige Substanz, die in alkohol. Lösung durch Eisenchlorid purpurrot, durch Chlorkalk aber nicht gefärbt wird. Aus der Bicarbonat-Lösung wird beim Ansäuern Dimethyläther-orsellinsäure, aus der Kaliumcarbonat-Lösung Lecanorsäure-methylester in erheblicher Menge zurückgewonnen.

Löst man nun das neutrale Reaktionsprodukt in 50 ccm Äther, versetzt unter Eiskühlung mit überschüssigem Diazo-methan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) und läßt 2 Tage stehen, so wird eine farblose, kristallinische Substanz (0.5 g) gefällt, die beim Umlösen aus Aceton farblose Krysalle vom Schmp. 196—197° ergibt. Die Substanz ist in Aceton leicht, in Äther schwerer, in Alkohol ziemlich löslich. Die alkohol. Lösung wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Chlorkalk gefärbt. Eine Mischprobe mit Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

0.0465 g Sbst.: 0.1097 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.0139 g Sbst.: 0.0299 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₁₈O₆(OCH₃)₆. Ber. C 64.66, H 5.62, CH₃O 28.81. Gef. C 64.36, H 5.61, CH₃O 28.40.