

**58. Hans Reihlen und Erich Flohr<sup>1)</sup>: Komplexsalze des  $\alpha$ -Phenäthylamins, ein Beitrag zur Frage der Gleichwertigkeit der 4 Kovalenzen des zweiwertigen Platins und Palladiums.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]  
(Eingegangen am 18. Dezember 1935.)

A. Werners Koordinationslehre geht von dem Gedanken aus, daß die Liganden eines Komplexes gleichwertig an das Zentralatom gebunden sind. Komplexe isomere Ionen und Nicht-elektrolyte sind nach dieser Ansicht stets<sup>2)</sup> Stereoisomere. Diese Auffassung hat sich bis heute für die koordinativ 6-zähligen Verbindungen (Oktaeder-Schema) ausnahmslos und für die 4-zähligen Verbindungen (Tetraeder-Schema) mit der einzigen Ausnahme der Platin- und Palladium-Verbindungen bewährt. Bei diesen beiden Elementen aber ist die Zahl der bekannten Isomeren so groß, daß man sie als Stereoisomere nur mit ad hoc konstruierten Hilfsmaßnahmen<sup>3)</sup> erklären kann.

Das ist unbefriedigend, und es ist möglich, daß es sich hier gar nicht um eine Stereoisomerie handelt, sondern daß die Liganden hier in Bezug auf das Zentralatom ungleichwertig, vielleicht in verschiedenem Elektronen-Niveau, gebunden sind. Für diese Auffassung spricht mancherlei im chemischen Verhalten dieser Verbindungen. So verhalten sich *cis*- und *trans*-ständige Säurereste sehr verschieden<sup>4)</sup>.

Auch das Verhalten der Tetramminsalze gegen Salzsäure ist am einfachsten mit der Annahme einer Ungleichwertigkeit der 4 N-Atome zu erklären. Es werden nämlich beim Kochen mit Salzsäure 2 Mol. Amin verhältnismäßig leicht abgespalten, und es entsteht von den beiden möglichen isomeren Dichloroverbindungen stets nur die eine, die „*trans*“<sup>5)</sup>-Verbindung.

Die Abspaltung eines oder beider weiteren Amin-Moleküle läßt sich dagegen nur sehr schwer erzwingen. Bekanntlich ist aber die Beweglichkeit eines Substituenten außerordentlich abhängig von der Art der übrigen am gleichen Atom sitzenden Gruppen, so daß Schlüsse, die auf einem Vergleich des Verhaltens von Tetramminen und Dichloro-diamminen aufgebaut sind, sehr wenig Beweiskraft haben.

Dagegen spricht ein klassischer Versuch von S. M. Jörgenson<sup>6)</sup> sehr entschieden für die Gleichwertigkeit der Bindung der 4 Liganden in den Platin(II)-Tetramminsalzen. Er ließ auf das (durch Behandeln von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  mit HCl erhaltene) *trans*-Dichloro-diammin-platin(II)

<sup>1)</sup> Zweiter Teil der Dissertation, Tübingen 1935.

<sup>2)</sup> Abgesehen natürlich von den völlig klar liegenden Fällen der Salzisomerie  $\text{Me} \cdot \text{NO}_2$  und  $\text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{O}$  usw.

<sup>3)</sup> z. B. Anordnung der Liganden im verzerrten Tetraeder; in einer Pyramide mit dem Metallatom als Spitze; je nach Art der Liganden bald tetraedrische, bald plane Anordnung stabil. Oder bei cyclischen Komplexen Ringe in gebrochener (Wannen- oder Sessel-) Form stabil usw.

<sup>4)</sup> vergl. besonders Drew u. Wardlaw, Journ. chem. Soc. London 1930, 350. Drew, Pinkard, Wardlaw u. Cox, Journ. chem. Soc. London 1932, 988. Was dort für die Auffassung der Isomerie als Struktur-Stereoisomerie gesagt ist, ist sehr bemerkenswert und ganz unabhängig von den zur Deutung benutzten, wenig einleuchtenden Formeln.

<sup>5)</sup> In der modernen englischen Literatur als "α" bezeichnet, vergl. aber Journ. chem. Soc. London 1932, 989, Anmerk.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 33, 489 [1886]. Sehr kritisch geprüft und bestätigt von Drew, Pinkard u. Wardlaw, Journ. chem. Soc. London 1934, 1005.

Pyridin und auf das analog dargestellte *trans*-Dichloro-dipyridin-platin(II) Ammoniak einwirken und erhielt in beiden Fällen *trans*-Dipyridin-diammin-platin(II)-chlorid. Ob beide Male wirklich identische Verbindungen erhalten wurden, oder ob sich die Produkte beider Synthesen nur sehr ähnlich sind, ist schwer zu entscheiden, weil die einfachen und zuverlässigen Identifizierungsmittel, wie Schmelzpunkt und Brechungsexponent, hier nicht anwendbar bzw. nicht charakteristisch genug sind.

Ganz sicher ist jedoch, daß sich beide Produkte beim langen Kochen mit Salzsäure gleich verhalten: beide geben etwa 70 Mol-% *trans*-Dichloro-dipyridin-platin(II) neben etwa 30% *trans*-Dichloro-diammin-platin(II). Das Verhältnis der Abspaltungs-Geschwindigkeit von Pyridin und Ammoniak ist somit unabhängig davon, ob man von der Dipyridin- oder der Diamminverbindung ausgeht.

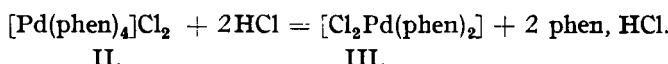
Unserer Meinung nach beweist jedoch dieser Versuch noch nicht die Gleichwertigkeit der 4 Bindungen; denn es ist möglich, daß der große Unterschied von Pyridin und Ammoniak und die sehr groben Reaktions-Bedingungen (4—6-stdg. Erhitzen auf 100° mit 20-proz. Salzsäure für 90-proz. Umsatz) eine Umlagerung im Tetrammin-Molekül bewirken, so daß die Amin-Abspaltung erst eine Sekundärreaktion darstellt.

Weitere Bedenken gegen die Beweiskraft dieser Reaktion haben wir insofern, als die genannten englischen Forscher<sup>7)</sup> nachgewiesen haben, daß sich Ammoniak und Pyridin in stereochemischer Hinsicht gegen Platin nicht immer gleich verhalten. Aus  $K[Cl_3(NH_3)Pt]$  entsteht nämlich mit einem Mol Ammoniak, wie zu erwarten, *cis*- $[Cl_2(NH_3)_2Pt]$ , mit Pyridin aber *trans*- $[Cl_2(NH_3)PyrPt]$ .

Es schien uns deshalb wichtig, für diesen Versuch geeigneter Bedingungen ausfindig zu machen. Vor allem müssen die beiden Amine sich chemisch möglichst ähnlich und doch leicht unterscheidbar sein. Diese Forderung, die auf den ersten Blick einen Widerspruch in sich zu enthalten scheint, ist leicht zu erfüllen, wenn man physikalische, nicht chemische Unterschiede heranzieht, und statt Ammoniak und Pyridin die (+)- und (-)-Form ein und des-

I.  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{NH}_2)-$  selben optisch aktiven Amins benutzt. Wir wählten  $\alpha$ -Phenäthylamin (I), weil dessen beide Formen ziemlich leicht optisch rein zu erhalten sind. Leider erwies sich aber die Haftfestigkeit gerade dieser Amine am Platin als außerordentlich groß, so daß die zweite Forderung — milde Reaktions-Bedingungen — nicht erfüllt war. Statt der Platin-salze wurden deshalb die entsprechenden Palladiumsalze untersucht, bei denen die Abspaltung der Amine leicht erfolgt.

Palladium(II)-chlorid liefert mit Phenäthylamin in Alkohol glatt das farblose, in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter lösliche Tetra(+-) bzw. -(--) -phenäthylammin-palladium(II)-chlorid (II). Seine alkoholische Lösung geht mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure schon bei 40° in wenigen Minuten in das gelbe *trans*-Dichloro-di-phenäthylammin-palladium(2) (III) über.



<sup>7</sup>) Journ. chem. Soc. London 1932, 1015.

Dieser Nicht-elektrolyt ist, wie zu erwarten, in Wasser fast unlöslich, er löst sich aber erstaunlich leicht in Alkohol.

Die Zurückverwandlung der Dichloroverbindung in das Tetramminsalz geht in alkohol. Lösung — wie sich polarimetrisch leicht verfolgen lässt — bei 15—20° innerhalb weniger Stunden vor sich; bei 45° ist sie nach 15 Min. beendet.

Auch diese Reaktion verläuft somit unter sehr milden Bedingungen. Leider zeigte sich jedoch, daß auch der Austausch eines an Palladium gebundenen Amin-Moleküls gegen ein in Lösung befindliches sehr leicht erfolgt. Behandelt man die (+)- $\alpha$ -phen-dichloro-Verbindung mit 2 Mol (—)- $\alpha$ -phen oder umgekehrt die (—)Dichloroverbindung mit (+)- $\alpha$ -phen, so erhält man in beiden Fällen inaktive Tetramminsalze und daraus mit Salzsäure inaktive Dichloroverbindungen.

Der Reaktions-Verlauf ist also auch bei dieser Variante des Jörgenson-schen Versuches unabhängig davon, von welcher der beiden Dichloroverbindungen man ausgeht, wie dies nach der klassischen Vorstellung von der Gleichwertigkeit der 4 Valenzen zu erwarten ist. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung kann der Versuch jedoch nicht gewertet werden — ein verschiedenes Verhalten der beiden Präparate hätte das Gegenteil eindeutig bewiesen —, denn der Effekt kann trotz der milden Reaktions-Bedingungen auf einer intramolekularen Verschiebung der Amine beruhen. In der Tat kann hier, wie im Versuchs-Teil gezeigt wird, komplex gebundenes gegen freies Amin leicht ausgetauscht werden. Läßt man bei 40° auf eine 1-proz. alkohol. Lösung von Dichloro-di(+)- $\alpha$ -phenäthylamin-palladium 6 Mol (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin einwirken, so stellt sich in der Lösung und im Komplex das Gleichgewicht von 1 Mol (+)- und 3 Mol (—)-Amin schon in 15 Min. ein.

Von den optischen Daten dieser Verbindungen ist folgendes von Interesse:

Das molekulare Drehvermögen  $[M]_D$  beträgt:

für das freie Amin ohne Lösungsmittel .....	+40.7°,
in 2-proz. absolut.-alkohol. Lösung .....	+35°,
für das salzaure Salz in 4-proz. wäßriger Lösung <sup>a)</sup> ...	+5.5°.

Der Drehungsbeitrag pro Mol aktives Amin in den verschiedenen Komplexsalzen beträgt:

in $[\text{Pt}(+)-\text{phen}]_4\text{Cl}_2$ (50-proz. Alkohol) .....	$\frac{1}{4} [M]_D = +117.5^\circ$ ,
in $[\text{Pd}(+)-\text{phen}]_4\text{Cl}_2$ (in Wasser) .....	$\frac{1}{4} [M]_D = +119^\circ$ ,
(in absolut. Alkohol) .....	$\frac{1}{4} [M]_D = +114.5^\circ$ ,
in $[\text{Pd}(+)-\text{phen}]_3(-)-\text{phen}\text{Cl}_2$ in absolut. Alkohol .....	$\frac{1}{3} [M]_D = +113^\circ$ ,
in $[\text{Cl}_2\text{Pd}(+)-\text{phen}]_4$ in absolut. Alkohol .....	$\frac{1}{8} [M]_D = +134^\circ$ .

Die Komplexsalz-Bildung verschiebt somit das Drehvermögen des Amins in entgegengesetztem Sinn und stärker als die normale Salzbildung, während sich beim Propylendiamin-(1.2)<sup>b)</sup> und Phenyl-äthylendiamin<sup>c)</sup> die Komplexsalz-Bildung mit Platin auf das Drehvermögen ebenfalls sehr stark, aber im gleichen Sinn wie die Salzbildung auswirken. Die links drehenden Basen geben hier schwach links oder rechts drehende Salze und stark rechts drehende Tetrammin-platin- und -palladium-Komplexe.

<sup>a)</sup> Tschugaeff u. Sokoloff, B. 40, 3461 [1907]; B. 42, 55 [1909].  $[M]_D$  des Pt-Komplexes ist dort versehentlich zu 59.4° statt 5.94° angegeben.

<sup>b)</sup> Unveröffentlicht.

Auffällig ist schließlich, daß das  $\alpha$ -Phenäthylamin in Platin- und Palladium-Komplexen im Tetramminsalz und der Dichloroverbindung stets recht ähnliche Drehungs-Beiträge liefert.

### Beschreibung der Versuche.

Das *rac.* Phenäthylamin wurde nach Wallach<sup>10)</sup> aus Acetophenon und Ammoniumformiat über Formyl- $\alpha$ -phenäthylamin dargestellt. Zu beachten ist, daß zur völligen Verseifung das letztere 5—6-mal mit konz. Salzsäure bis zur breiigen Konsistenz eingeengt werden muß. Das (+)-Amin wurde als Bimalat, das (−)-Amin als Bitartrat<sup>11)</sup> gewonnen.

0.961 g (+)-Amin in 50 ccm absol. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = +2.22^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +28.6^\circ$ ,  $[M]_D = +34.6^\circ$ .

0.837 g (−)-Amin in 20 ccm absol. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = -4.86^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -29.0^\circ$ ,  $[M]_D = -35.0^\circ$ .

Der Unterschied von 1% im Drehungsvermögen zwischen (+)- und (−)-Form ist wahrscheinlich auf eine beim Einwägen aufgenommene Verunreinigung durch CO<sub>2</sub>, nicht auf unvollständige Spaltung, zurückzuführen, weil die sehr hoch drehenden Komplexsalze der (+)- und (−)-Form numerisch völlig gleiche Drehwerte zeigten.

Die C-, H- und N-Bestimmungen wurden nach der automatischen Methode von Reihlen und Weinbrenner<sup>12)</sup> ausgeführt. Palladium bleibt dabei als PdO zurück. Zur Sicherheit wurde dieses jedoch meist noch im Wasserstoffstrom reduziert und nach Entfernen des gebundenen Wasserstoffs durch Glühen und Abkühlen im CO<sub>2</sub>-Strom als Pd gewogen. Als Lichtquelle für die Polarisation diente ein großer Prismen-Monochromator.

#### Tetra-(+) $\alpha$ -phenäthylamin-platin(II)-chlorid.

1.0 g K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>] wird mit 1.25 g (4.2 Mol) (+)- $\alpha$ -Phenäthylamin und 20 ccm Wasser 24 Stdn. bei 15—20° geschüttelt, dann mit 150 ccm siedendem Wasser verdünnt und heiß filtriert. Beim Abtropfen scheidet sich das Salz in farblosen Krystallen aus. Es ist in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer löslich. Ausbeute 1.75 g (95% d. Th.).

65.50 mg Sbst.: 17.10 mg Pt, 3.50 ccm  $n_{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 44.73 mg Sbst.: 83.76 mg CO<sub>2</sub>, 22.93 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pt (750.4). Ber. Pt 26.02, Cl 9.45, C 51.17, H 5.91.

Gef. „ 26.1, „ 9.5, „ 51.1, „ 5.7.

35.0 mg Sbst. in 25 ccm 50-proz. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = +0.35^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +62.5^\circ$ ;  $[M]_D = +470^\circ$ .

#### Tetra- $\alpha$ -phenäthylamin-palladium(II)-chlorid.

2.0 g PdCl<sub>2</sub> werden mit 7.5 g aktivem Phenäthylamin in 25 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. bei 45° (nicht höher) geschüttelt, dann mit 300 ccm absol. Alkohol verdünnt, bei 45° von etwas metallischem Palladium abfiltriert und bei 15—20° im Vakuum zur Krystallisation gebracht. Ausbeute 6.8 g (92% d. Th.) rein weiße Krystalle. 100 ccm Wasser lösen bei 20° 0.55 g. In Alkohol ist das Salz leichter löslich. In der Hitze zersetzen sich die Lösungen unter Abscheidung von Palladium.

<sup>10)</sup> A. 343, 60 [1905].

<sup>11)</sup> Loven, Journ. prakt. Chem. 72, 312 [1905].

<sup>12)</sup> Chem. Fabrik 7, 63 [1934].

42.50 mg Sbst.: 90.61 mg CO<sub>2</sub>, 25.13 mg H<sub>2</sub>O, 6.81 mg Pd. — 65.55 mg Sbst.: 5.00 ccm N (25°, 739 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pd (662.04). Ber. C 58.00, H 6.71, Pd 16.12, N 8.46.  
Gef. „, 58.1, „, 6.6, „, 16.1, „, 8.5.

Das aus (—)Amin dargestellte Salz dreht links. Um eine Verschiebung des Gleichgewichts: Tetramminchlorid  $\rightleftharpoons$  Dichloro-diammin + Amin nach rechts zu verhindern, wurde den Polarisations-Lösungen ein Tropfen des entsprechenden Amins zugesetzt.

41.7 mg Sbst. in 20 ccm Wasser (4 dm):  $\alpha_D = -0.60^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -72^\circ$ ;  $[M]_D = -475^\circ$ .  
— 198.6 mg Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = -2.75^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -69.2^\circ$ ;  $[M]_D = -458^\circ$ . — 109.0 mg Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = +1.50^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +69.0^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +457^\circ$ .

Rotationsdispersion [M] $_{\text{Å}}$  für verschiedene Wellenlängen in Å: 6500:365°; 6200:420°; 5893:458°; 5600:545°; 5463:585°; 5400:600°; 5200:670°; 5000:740°; 4861:800°; 4600:900°.

### *trans*-Dichloro-di- $\alpha$ -phenäthylamin-palladium(II).

2.15 g (3.3 Millimol) Tetramminchlorid werden mit 7.0 ccm n/10-HCl (7.0 Millimol) in 10 ccm Wasser 30 Min. auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Mutterlauge vom Niederschlag abgetrennt und letzterer nochmals mit 10 ccm n/10-HCl kurz erwärmt. Ausbeute 1.26 g (92% d. Th.). Die Dichloroverbindung ist in kaltem Wasser fast nicht, in heißem schwer, dagegen leicht in Alkohol löslich. Aus letzterem wird sie in langen, gelben Nadeln erhalten.

42.80 mg Sbst.: 71.93 mg CO<sub>2</sub>, 21.09 mg H<sub>2</sub>O, 12.52 mg PdO.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pd (419.8). Ber. C 45.74, H 5.28, Pd 25.42.  
Gef. „, 45.8, „, 5.5, „, 25.3.

Die Verbindung des (—)Amins dreht links.

102.3 mg Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol (2 dm):  $\alpha_D = -0.67^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -65.5^\circ$ ;  $[M]_D = -275^\circ$ .

170.1 mg Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol (2 dm):  $\alpha_D = +1.12^\circ$ ;  $[\alpha]_D = +65.8^\circ$ ;  $[M]_D = +277^\circ$ .

Rotationsdispersion [M] $_{\text{Å}}$  für verschiedene Wellenlängen in Å: 6500:215°; 6200:250°; 5893:275°; 5600:320°; 5463:360°; 5400:365°; 5200:420°; 5000:460°; 4861:500°; 4600:570°.

### Einwirkung von $\alpha$ -Phenäthylamin auf die *trans*-Dichloroverbindung.

In alkohol. Lösung geht die Dichloroverbindung mit freiem Amin sehr leicht in die Tetramminverbindung über.

A) Mit 2 Mol *rac.* Amin: 1.50 g *trans*-Dichloro(—)di- $\alpha$ -phenäthylamin-palladium(II) wurden in 75 ccm absol. Alkohol mit 0.865 g (2.05 Mol) *rac.*  $\alpha$ -Phenäthylamin bei 35° 1/2 Stde. sich selbst überlassen und dann im Vakuum bei 15—20° rasch auf wenige ccm eingeengt. Das *trans*-Di(—)di(*rac.*)phenäthylamin-palladium(II)-chlorid bildet rein weiße Krystalle und unterscheidet sich in seiner Löslichkeit nicht merklich von dem (—)Tetramminsalz. Ausbeute 2.2 g (94% d. Th.).

25.76 mg Sbst.: 4.75 mg Pd, 54.58 mg CO<sub>2</sub>, 14.88 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Pd (662.0). Ber. Pd 16.12, C 58.00, H 6.71.  
Gef. „, 16.0, „, 57.8, „, 6.5.

72.3 mg Sbst. in 25 ccm absol. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = -0.38^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -33^\circ$ ;  $[M]_D = -220^\circ$ .

Die daraus, wie oben, gewonnene *trans*-Dichloroverbindung (ber. C 45.74, H 5.28; gef. C 46.0, H 5.1) zeigt folgendes Drehvermögen:

75.8 mg Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol (4 dm):  $\alpha_D = -0.50^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -33^\circ$ ;  $[M]_D = -138^\circ$ .

B) Mit 2 Mol des Amin-Antipoden: Behandelt man wie oben die (—)Dichloroverbindung mit (genau 2 Mol) (+)-Amin oder, umgekehrt, die (+)Dichloroverbindung mit (—)Amin, so erhält man optisch völlig inaktive, nicht unterscheidbare Tetrammine, die beim Behandeln in 2 Mol HCl in die ebenfalls inaktive *trans*-Dichloro(+, —)-diamminverbindung übergehen.

C) Mit 6 Mol des Amin-Antipoden: 0.554 g (1.31 Millimol) *trans*-Dichloro(+)-di- $\alpha$ -phenäthylamin-palladium(II) wurden in 50 ccm absol. Alkohol mit 0.950 g (7.85 Millimol) (—) $\alpha$ -Phenäthylamin 15 Min. auf 40° erwärmt und die Lösung bei 20° im Vakuum rasch auf 10 ccm eingeengt. Ausbeute 0.75 g (82% d. Th.) Tetramminchlorid.

0.1398 g Sbst. in 20 ccm absol. Alkohol (2 dm):  $\alpha_D = -0.50^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -36^\circ$ ;  $[M]_D = -235^\circ$ .

Das Drehvermögen blieb auch nach der Umkrystallisation konstant. Das Salz enthält somit 3 Mol. (—)- und nur noch 1 Mol. (+)-Amin.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Unterstützung.

## 59. Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXIV. Mitteil.: Über die Konstitution der Thamnolsäure (IV. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]  
(Eingegangen am 19. Dezember 1935.)

In den früheren Arbeiten hat der eine von uns<sup>1)</sup> mit Ihara, sowie mit Fuzikawa gezeigt, daß die Thamnolsäure ein aus Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure (I) und Thamnol-carbonsäure (II) gebildetes Depsid ist. Da die übliche Permethylierung mit Diazo-methan oder mit Jodmethyl und Silbercarbonat immer zu sirupösen Produkten führte, konnten wir bisher die Stelle der Depsid-Bindung nicht feststellen. In neuerer Zeit haben wir gefunden, daß ein fabrikmäßig dargestelltes Thamnolsäure-Präparat aus Cladonia polydactyla eine Verbindung  $C_{18}H_{16}O_9$  (Thamnolsäure —  $CO_2$ ) enthält, die wir bei der Darstellung in kleineren Portionen nie beobachtet hatten. Es lag also nahe, anzunehmen, daß die Thamnolsäure bei längerem Erhitzen in Aceton Kohlensäure abspaltet und in die Decarboxy-säure übergeht. Tatsächlich haben wir durch Erhitzen von Thamnolsäure mit Aceton auf 120—130° die Decarboxy-säure dargestellt. Die Decarboxy-thamnolsäure schmilzt bei 215° und besitzt ähnliche Eigenschaften wie Thamnolsäure, ist aber bedeutend leichter löslich in Aceton als die letztere. Je nach der Methylierungs-Weise liefert die Decarboxy-säure einen Mono-methylester, Dimethyläther-methylester und Trimethyläther-methylester in krystallinem Zustande. Wird das letztere Permethyl-Derivat mit Ameisensäure gekocht, so wird es in Dimethyläther-

<sup>1)</sup> B. 62, 1196 [1929], 65, 55, 58 [1932].