

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- α -phenäthylammin-palladium(II) wurden in 50 ccm absol. Alkohol mit 0.950 g (7.85 Millimol) (—) α -Phenäthylamin 15 Min. auf 40° erwärmt und die Lösung bei 20° im Vakuum rasch auf 10 ccm eingeeengt. 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.).

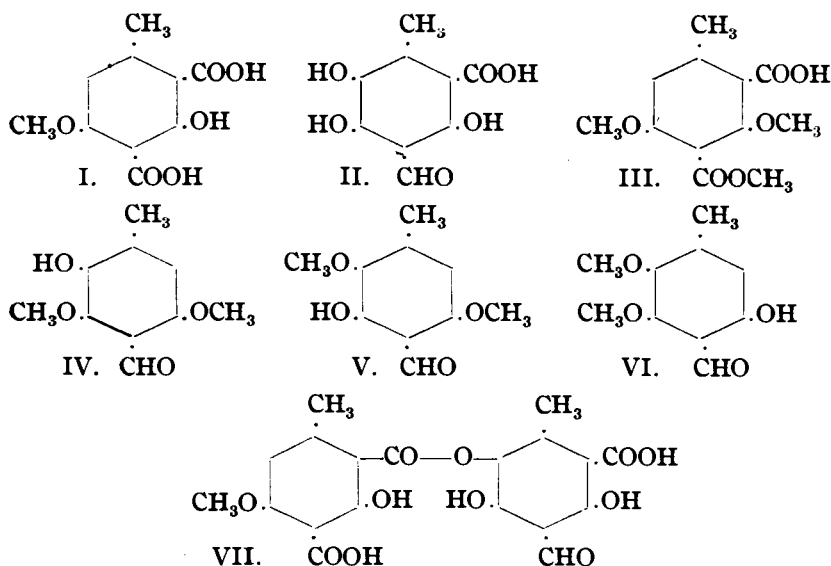
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1935.)

In den früheren Arbeiten hat der eine von uns¹⁾ 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 Decarboxysäure übergeht. Tatsächlich haben wir durch Erhitzen von Thamnolsäure mit Aceton auf 120 – 130° die Decarboxysäure 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 Decarboxysäure einen Monomethylester, Dimethyläther-methylester und Trimethyläther-methylester in kristallinem Zustande. Wird das letztere Permethyl-Derivat mit Ameisensäure gekocht, so wird es in Dimethyläther-

¹⁾ B. 62, 1196 [1929], 65, 55, 58 [1932].

orcin-dicarbonsäure-monomethylester und Thamnol-dimethyläther gespalten. Da das erstere Produkt beim Erhitzen unter Kohlensäure-Abspaltung in den Dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester übergeht, so kommt ihm die Konstitution III zu. Von den theoretisch möglichen Formeln für den Thamnol-dimethyläther (IV, V, VI) sind V und VI deshalb auszuschließen, weil das zweite Spaltprodukt sich zwar in Alkalilauge mit gelber Farbe löst, sich jedoch mit Eisenchlorid nicht färbt und durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung (Dakinsche Reaktion) nicht verändert wird. Der Thamnolsäure kommt mithin die Formel VII zu, aus der durch Kohlensäure-Abspaltung des Thamnol-Kerns (rechts) die Decarboxy-thamnolsäure entsteht. Hiernach gehört die Thamnolsäure zu den *meta*-Depsiden, die unter den Flechtenstoffen bisher nur durch die Sekikasäure²⁾ vertreten sind.



Vor (kurzem haben Koller und Hamburg³⁾ aus *Pertusaria dealbata* eine Thamnolsäure vom Schmp. 223° dargestellt. Bei wiederholtem Umlösen des aus *Cladonia polydactyla* gewonnenen Präparates konnten auch wir den Schmp. auf 223° steigern. Der früher gefundene Schmp. 212—214° für Thamnolsäure ist wohl auf Spuren einer Verunreinigung zurückzuführen, die aber die Analysen-Zahlen kaum beeinflussen. Für die Identifizierung bedient man sich besser des Anils (Schmp. 206—208°) und des *p*-Nitrophenyl-hydrazons (Schmp. 238—239°).

Beschreibung der Versuche.

Abtrennung der Decarboxy-thamnolsäure aus Roh-Thamnolsäure.

Die uns zur Verfügung gestellte Roh-Thamnolsäure wurde von der Firma Sankyo-Tokyo durch Extraktion von *Cladonia polydactyla* mit Aceton dargestellt. Um daraus die Usninsäure zu entfernen, haben wir

²⁾ B. 66, 30 [1933], 68, 132, 1133 [1935].

³⁾ Monatsh. Chem. 65, 375 [1935].

dieses Präparat zunächst mit Äther, dann mit heißem Benzol extrahiert und den Rückstand aus viel Aceton wiederholt umkrystallisiert. Die aus der gesättigten Aceton-Lösung ganz langsam abgeschiedene Thamnolsäure bildet fast farblose Prismen vom Schmp. 223°.

3.810 mg Sbst. (Schmp. 223°): 7.575 mg CO₂, 1.305 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₁₁. Ber. C 54.30, H 3.82. Gef. C 54.22, H 3.83.

Beim Einengen der Aceton-Mutterlauge wird eine Substanz erhalten, die bei 215° unt. Zers. schmilzt.

3.660 mg Sbst. (Schmp. 215°): 7.680 mg CO₂, 1.385 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₈. Ber. C 57.45, H 4.26. Gef. C 57.23, H 4.23.

Decarboxy-thamnolsäure.

0.2 g Thamnolsäure (Schmp. 223°) werden mit 3 ccm reinem Aceton im Rohr 2 Stdn. auf 120–130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wird ein Überdruck (Kohlensäure) beobachtet, während die Substanz fast ganz hellbraun gelöst ist. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand in viel Äther aufgenommen und dieser mit 3-proz. Sodalösung geschüttelt, die dann angesäuert und ausgeäthert wird. Als Äther-Rest werden farblose Krystalle vom Schmp. 215° erhalten. Die Substanz ist in Äther schwer, in Aceton leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. *n*-Bicarbonat, sowie Alkalilauge lösen mit gelber Farbe. Beim Verreiben mit Anilin bildet sich eine gelbe, feste Substanz (Anil).

3.710 mg Sbst.: 7.839 mg CO₂, 1.490 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₈. Ber. C 57.45, H 4.26. Gef. C 57.63, H 4.49.

p-Nitrophenyl-hydrazon: Orangerotes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 219°.

2.557 mg Sbst.: 0.171 ccm N (16.5°, 772 mm).

C₂₄H₂₁O₁₀N₃. Ber. N 8.22. Gef. N 8.04.

Methylester: 0.1 g Decarboxy-thamnolsäure wird in Aceton gelöst, auf 0° abgekühlt, mit Diazo-methan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und durch Eisessig-Zusatz rasch entfärbt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand in Äther gelöst, mit 2-*n*. Bicarbonat gewaschen und verdampft. Der Rückstand bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 163°. Die Substanz ist in Alkohol und Aceton in der Kälte leicht löslich; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettrot. Alkalilauge löst sie farblos. Mit Anilin bildet sich ein gelbes Anil.

3.780 mg Sbst.: 8.135 mg CO₂, 1.670 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₈. Ber. C 58.46, H 4.62. Gef. C 58.70, H 4.94.

Dimethyläther-methylester: 0.5 g Decarboxy-thamnolsäure und 1 g Silbercarbonat werden innig gemischt, in 30 ccm Äther suspendiert und unter Zusatz von 0.5 ccm Jodmethyl im Dunkeln 5 Stdn. gekocht. Aus Methanol umgelöst, bildet das methylierte Produkt farblose Krystalle vom Schmp. 183°, die sich in Alkalien farblos lösen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Mit Anilin wird kein gelbes Produkt gebildet.

3.555 mg Sbst.: 7.855 mg CO₂, 1.665 mg H₂O.

C₂₁H₂₂O₈. Ber. C 60.29, H 5.26. Gef. C 60.26, H 5.24.

Permethyl-Derivat der Decarboxy-thamnolsäure: Trimethyl-äther-decarboxy-thamnolsäure-methylester.

1.5 g Decarboxy-thamnolsäure und 4.5 g Silberoxyd werden innig gemischt, in 50 ccm Äther suspendiert und unter Zusatz von 20 ccm

Jodmethyl 3 Stdn. gekocht. Die vom Silber-Schlamm befreite Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen Rückstand, der beim Umlösen aus verd. Aceton farblose Prismen vom Schmp. 154° bildet. Die Substanz ist in Äther und Alkohol ziemlich, in Aceton leicht löslich. In Alkalilauge ist sie unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.490 mg Sbst.: 7.822 mg CO₂, 1.715 mg H₂O. — 3.120 mg Sbst.: 8.430 mg AgJ.
 $C_{22}H_{24}O_8$. Ber. C 61.11, H 5.56, (CH₃O)₈ 35.88.
 Gef. „ 61.13, „ 5.50, „ 35.70.

Spaltung der permethylierten Decarboxy-thamnolsäure: 0.6 g Permethyl-Derivat werden in 15 ccm 95-proz. Ameisensäure gelöst und im Paraffin-Bade 3 Stdn. gekocht. Dann wird die Ameisensäure im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther gelöst und die Lösung nacheinander mit Bicarbonat-, Soda- und Ätzkali-Lösung geschüttelt.

Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-monomethylester (III): Das in Bicarbonat lösliche Spaltungsprodukt liefert beim Umkrystallisieren aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 124°. Es ist in Alkohol und Aceton leicht, in kaltem Äther und Benzol schwer löslich.

3.506 mg Sbst.: 7.305 mg CO₂, 1.700 mg H₂O.
 $C_{12}H_{14}O_6$. Ber. C 56.69, H 5.51. Gef. C 56.83, H 5.43.

50 mg Substanz werden im Paraffin-Bade 2 Stdn. auf 200° erhitzt, die Schmelze in Äther gelöst und die Lösung nach Waschen mit *n*-Bicarbonat verdampft. Der Rückstand bildet farblose Prismen vom Schmp. 85° (aus Alkohol); eine Mischprobe mit Dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester⁴⁾ schmolz bei derselben Temperatur. Das durch Behandeln mit Brom in Eisessig dargestellte Dibromderivat schmolz für sich oder gemischt mit Dibrom-dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester⁵⁾ bei 84°.

Thamnol-dimethyläther (IV): Das in die Sodalösung übergegangene Zersetzungsprodukt ergab beim Umkrystallisieren aus Benzol schwach gelbliche Prismen vom Schmp. 104°. In Aceton und Alkohol ist es in der Kälte, in Äther und Benzol in der Wärme leicht löslich. In *n*-Soda und Alkalilauge löst es sich mit gelber Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Mit Anilin erhält man kein gelbes Produkt.

3.745 mg Sbst.: 8.400 mg CO₂, 2.000 mg H₂O.
 $C_{10}H_{12}O_4$. Ber. C 61.22, H 6.12. Gef. C 61.17, H 5.98.
 Semicarbazon: Farblose Nadeln vom Schmp. 216° (aus Alkohol).
 2.210 mg Sbst.: 0.304 ccm N (16°, 755 mm).
 $C_{11}H_{15}O_4N_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.14.

51.3 g Thamnol-dimethyläther werden in Wasser unter Zusatz von 1 Mol. Kaliumhydroxyd (0.26 ccm *n*-KOH) aufgenommen und mit 3-proz. Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich dann reichliche Mengen schwach gelblicher Krystalle ab, die, für sich oder gemischt mit dem Ausgangsmaterial, bei 104° schmelzen.

Das in die Ätzkali-Lösung übergegangene Zersetzungsprodukt ist eine amorphe Substanz, die nicht weiter untersucht worden ist.

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2199.

⁵⁾ B. 68, 75 [1935].