

4.882 mg Subst.: 13.585 mg CO<sub>2</sub>, 1.68 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>50</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>4</sub> (774.5). Ber. C 77.51, H 4.16. Gef. C 75.89, H 4.26.

Die Mikroanalyse mußte ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen durchgeführt werden. Das Biradikal war daher schon weitgehend in das Peroxyd übergegangen, wodurch sich die zu niedrigen C-Werte erklären.

Aus der entfärbten Lösung kann man mit Petroläther das Peroxyd als hellgelben Stoff isolieren. Aus Kaliumjodid-Lösung scheidet dieser kein Jod ab. Schmp. 177—179°.

### 105. Yasuhiko Asahina, Masaru Aoki und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCVI. Mitteil.: Über ein neues Depsid „Hypothamnolsäure“.

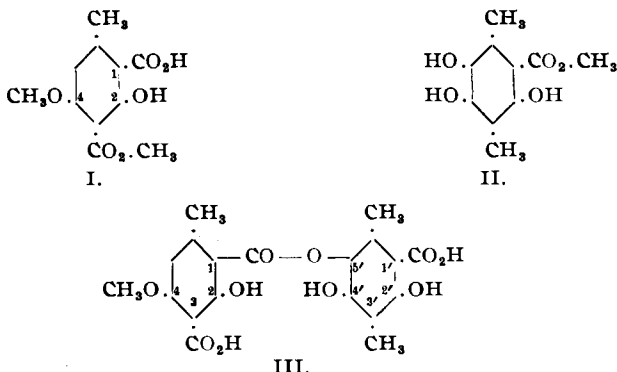
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio und der Pharmazeut.

Fachschule zu Kyoto.]

(Eingegangen am 7. April 1941.)

Früher haben Asahina und Yanagita<sup>1)</sup> in *Cladonia uncialis* aus Süd-Sachalin Usninsäure und Squamatsäure nachgewiesen. Auf hohen Bergen von Mittel-Hondo sowie von Hokkaido wächst eine Flechte, die man bisher *Cladonia uncialis* f. *obtusata* zu nennen pflegte. Bei der mikrochemischen Untersuchung<sup>2)</sup> wurde erkannt, daß diese Flechte zwar Usninsäure, aber keine Spur Squamatsäure enthält. Um den Sachverhalt näher kennen zu lernen, haben wir eine größere Menge der betreffenden Flechte extrahiert, wobei wir neben Usninsäure eine kleine Menge eines neuen Depsids isolieren konnten.

Dieses hat die Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub> und ist auf Grund der Bildung eines Dimethylesters als eine Dicarbonsäure anzusprechen. Durch hydrolytische Spaltung des Dimethylesters wurden 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3)<sup>3)</sup> (I) und Oxy-β-orcin-carbonsäure-methyl-



ester (II) erhalten. Wäre die Depsidbindung in *p*-Stellung zur Carboxyl-Gruppe der zweiten Komponente eingetreten, so handelte es sich hier um Oxy-squamatsäure. Berücksichtigt man aber die Tatsache, daß sich die neue

<sup>1)</sup> B. 66, 36 [1933].

<sup>2)</sup> Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 1939, II, 53.

<sup>3)</sup> Fujii u. Osumi, Journ. Pharmac. Soc. Japan 57, 139 [1937].

Säure, wie Ramalinolsäure<sup>4)</sup>, die zwei zueinander in *meta*-Stellung befindliche freie Hydroxyle besitzt, in Alkalilauge mit violetter Farbe löst, so läßt sich für sie die Konstitution III aufstellen, was sich der Regel anpaßt, daß bei der Depsid-Bindung, auch in Gegenwart eines freien *para*-Hydroxyls, die *meta*-Stellung bevorzugt wird<sup>5)</sup>.

Merkwürdigerweise ist das zwischen beiden Carboxylen befindliche, anscheinend stärker gehinderte Hydroxyl-(2) in III ungemein reaktionsfähig gegen Diazomethan, indem es auch bei nur kurzem Zusammenbringen mit dem genannten Reagens mitmethyliert wird. Um den reinen Dimethylester des Depsids zu gewinnen, muß man bei tieferer Temperatur (etwa  $-15^{\circ}$ ) arbeiten und den Diazomethan-Zusatz vor dem Gelbfärben der Lösung unterbrechen. Sonst erhält man einen unscharf schmelzenden Dimethylester, welcher bei der Hydrolyse als Säure-Komponente nicht nur 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3), sondern auch Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3) liefert.

Nun läßt sich die oben aufgestellte Konstitution des Depsids aus derjenigen der Thamnolsäure (III, CHO in 3' statt CH<sub>3</sub>)<sup>6)</sup> durch die Reduktion der Aldehyd-Gruppe zur Methyl-Gruppe beweisen.

Da aber die katalytische Reduktion der freien Thamnolsäure in keiner Weise gelingt, so versuchten wir ihren Dimethylester als Ausgangsmaterial zu benutzen, dessen Darstellung uns früher ebenfalls Schwierigkeiten bereitet hatte. Erst wenn wir unter denselben Vorsichtsmaßregeln arbeiteten, wie sie beim Dimethylester des neuen Depsids zum Ziel führten, konnten wir den Thamnolsäure-dimethylester in krystallinem Zustand isolieren. Wird nun der Dimethylester katalytisch hydriert, so absorbiert er, wenn auch langsam, 2 Mol. Wasserstoff und geht in ein sauerstoffärmeres Derivat über, welches sich als identisch mit dem Dimethylester des neuen Depsids erwies. Mit Rücksicht auf diese genetische Beziehung schlagen wir vor, das neue Depsid „Hypothamnolsäure“ zu nennen<sup>7)</sup>.

Läßt man Hypothamnolsäure unter Zusatz eines großen Überschusses Diazomethan längere Zeit stehen, so erhält man kein krystallinisches Produkt. Um das Permethylat krystallinisch darzustellen, muß man von Zeit zu Zeit das noch unvollkommen methylierte Produkt isolieren und von neuem mit frisch bereitetem Diazomethan versetzen, bis das Produkt in Alkalilauge unlöslich und gegen Eisenchlorid indifferent wird. Durch Hydrolyse mittels konz. Schwefelsäure wird das Permethylat, wie zu erwarten, in Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3) und 2.4-Dimethyläther-5-oxy- $\beta$ -orcin-(1.3)-carbonsäure-methylester gespalten.

Zur Synthese des Hypothamnolsäure-dimethylesters ließen wir auf den von uns neu dargestellten Oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure-methylester II in Gegenwart von Pyridin das Chlorid des 2-Carbäthoxy-4-methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylesters-(3) einwirken. Das so erhaltene Kuppelungsprodukt lieferte beim Entcarbäthoxylieren einen Depsidester, welcher sich als vollkommen identisch mit dem natürlichen Hypothamnolsäure-dimethylester

<sup>4)</sup> Asahina u. Kusaka, B. **69**, 450, 1897 [1936].

<sup>5)</sup> Vergl. Fußnote 2), S. 46.

<sup>6)</sup> Asahina u. Hiraiwa, B. **69**, 330 [1936].

<sup>7)</sup> Früher haben Asahina u. Mitarbeiter vorgeschlagen, Desoxy-Derivate der Depside durch Zufügen der Vorsilbe „Hypo“ zu bezeichnen, z. B. Hyposalazinsäure, Hypoprotocetrarsäure. (B. **66**, 1215 [1933]) und Hypoporsoromsäure (B. **70**, 810 [1937]).

erwies. Beim Carbäthoxylieren wird die Carboxyl-Gruppe des 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylesters-(3) unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids mit Äthylkohlsäure in Mitleidschaft gezogen. Erst durch Zersetzen mittels Bicarbonatlösung in Aceton nach E. Fischer und Strauss<sup>8)</sup> konnten wir den gesuchten 2-Carbäthoxy-4-methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3)<sup>9)</sup> erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

Extraktion von sog. *Cladonia uncialis* f. *obtusata*<sup>10)</sup> aus Japan.

Je 1 kg grob zerkleinerter Thalli wird 24 Stdn. unter Rückfluß kontinuierlich mit Äther extrahiert. Der Auszug wird nach Abfiltrieren von ausgeschiedener Usninsäure mit gesättigter Bicarbonatlösung geschüttelt und verdampft, wobei ein gelber Rückstand (Usninsäure) verbleibt. Ausb. zusammen mit den vorher ausgeschiedenen 4.9 g. Beim Ansäuern der Bicarbonatlösung scheidet sich die Roh-Hypothamnolsäure aus, die man trocknet und mit Chloroform wäscht. Ausb. etwa 1 g.

Usninsäure: Bildet beim Umlösen aus Benzol gelbe Prismen vom Schmp. 200<sup>0</sup>.

0.1015 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 20 ccm,  $\alpha$ :  $-2.54^{\circ}$  (1 dm, 18<sup>0</sup>),  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-504.3^{\circ}$ .

### Natürliche Hypothamnolsäure.

Zur Reinigung wird die Roh-Säure in Aceton gelöst, die Lösung mit warmem Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt und stehengelassen. Nach Wiederholung dieser Behandlung bildet die Hypothamnolsäure feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 217—218<sup>0</sup> (unter Zers.). Aus Eisessig umgelöst winzige, rhombische Prismen von demselben Schmelzpunkt. In Alkohol und Aceton leicht, in Äther schwerer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. In konz. Kalilauge löst sich die Säure mit rotvioletter Farbe. Auf Chlorkalklösung gestreut färbt sie sich vorübergehend rot.

3.555 mg Sbst.: 7.330 mg CO<sub>2</sub>, 1.450 mg H<sub>2</sub>O. — 4.36 mg Sbst.: 2.52 mg AgJ (Mikro-Zeisel). — 0.0510 g Sbst.: 2.5 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>. Ber. 56.14, H 4.47, CH<sub>3</sub>O 7.64, Mol.-Gew. 406 (2-basisch).

Gef. „ 56.23, „ 4.56, „ 7.62, „ 408.

Dimethylester: 1 g Hypothamnolsäure wird in 100 ccm Aceton gelöst, in Kälte-Mischung auf  $-10^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  abgekühlt und unter lebhaftem Umrühren rasch mit der berechneten Menge äther. Diazomethan<sup>11)</sup> versetzt. Nun wird das Lösungsmittel abgedampft, der Rückstand in viel Wasser eingetragen, unter Zusatz von 20 ccm Bicarbonatlösung (7-proz.) tüchtig umgerührt und das ungelöste Produkt (0.8 g) abgesaugt. Dieses Rohprodukt fängt schon gegen 180<sup>0</sup> an zu schmelzen. Beim wiederholten Umlösen, zunächst aus Eisessig, dann aus Benzol, bildet der Dimethylester farblose Nadeln vom Schmp. 197—198<sup>0</sup>. Reinausb. 0.1 g. Er ist in kaltem Aceton leicht, in

<sup>8)</sup> B. 47, 317 [1914].

<sup>9)</sup> Asahina u. Sakurai, B. 70, 65 [1937].

<sup>10)</sup> Wegen verschiedener Physiologie kann die Flechte keine Form von *Cl. uncialis* sein. An einer anderen Stelle werde ich dafür eine neue Nomenklatur vorschlagen.

Asahina.

<sup>11)</sup> Titriert nach Marshall u. Acree (B. 43, 2324 [1910]).

Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich. Die Farbreaktion ist fast dieselbe wie die der freien Säure.

3.695 mg Sbst.: 7.910 mg CO<sub>2</sub>, 1.680 mg H<sub>2</sub>O. — 2.635 mg Sbst.: 4.205 mg AgJ (Mikro-Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>7</sub>(CCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 58.04, H 5.11, CH<sub>3</sub>O 21.44.

Gef. „ 58.38, „ 5.09, „ 21.08.

### Spaltung des Hypothamnolsäure-dimethylesters.

0.2 g fein pulverisierter Dimethylester werden in 2 g eiskalter konz. Schwefelsäure unter Umrühren aufgelöst und 30 Min. stehen gelassen. Dann wird die Lösung in Eiswasser eingetragen und mit Äther extrahiert. Der Äther-Auszug wird durch Schütteln mit Bicarbonatlösung von sauren Bestandteilen befreit und verdampft (Rückstand A). Ausb. 0.1 g. Beim Ansäuern der Bicarbonatlösung scheidet sich das saure Spaltstück (B) aus. Ausb. 0.1 g.

Oxy-β-orcin-carbonsäure-methylester: Das Spaltprodukt A bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 151—152°. Es löst sich leicht in Äther, Alkohol und Aceton, ziemlich schwer in kaltem Benzol, schwer in Petroläther und Ligroin. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend blaugrün, durch Barytwasser vorübergehend rot und dann schön violett gefärbt. Eine Mischprobe mit dem synthetischen Oxy-β-orcin-carbonsäure-methylester (Schmp. 151—152°, s. unten) zeigt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

3.605 mg Sbst.: 7.440 mg CO<sub>2</sub>, 1.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.58, H 5.70. Gef. C 56.29, H 5.59.

4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-(3): Das saure Produkt B bildet beim Umlösen aus Benzol + Petroläther farblose Nadeln vom Schmp. 168°. Eine Mischprobe mit dem 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3) aus dem Squamatsäure-dimethylester<sup>3)</sup> zeigt keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

3.630 mg Sbst.: 7.305 mg CO<sub>2</sub>, 1.590 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 54.98, H 5.04. Gef. C 54.88, H 4.90.

Außerdem haben wir nach demselben Verfahren ein Präparat von Hypothamnolsäure-dimethylester gespalten, bei dessen Darstellung wir beim Methylieren Diazomethan bis zur Gelbfärbung zugesetzt und dann durch Eisessig-Zusatz sofort entfärbt hatten. Dieses bildete farblose Prismen (aus Benzol), sinterte gegen 183° und schmolz bei 198° vollständig. Als phenolisches Spaltprodukt wurde Oxy-β-orcin-carbonsäure-methylester vom Schmp. 150° erhalten. Das saure Spaltprodukt bestand aber aus zwei Stoffen, von denen die in Benzol schwerer löslichen Nadeln vom Schmp. 168° sich als identisch mit 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-(3) erwiesen. Die in Benzol leichter löslichen Prismen vom Schmp. 124° waren identisch mit Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-methylester-(3), welcher bei der Spaltung des Squamatsäure-permethyllats sowie des Decarboxy-thamnolsäure-permethyllats<sup>12)</sup> entsteht.

### Trimethyläther-hypothamnolsäure-dimethylester.

Man löst 1 g Hypothamnolsäure in Aceton, fügt dazu äther. Diazomethan bis zur starken Gelbfärbung, läßt über Nacht stehen, filtriert vom

<sup>12)</sup> B. 69, 333 [1936].

flockigen Niederschlag ab und verdampft. Man löst den so erhaltenen, krystallinen Rückstand von neuem in Aceton, fügt einen Überschuß an Diazomethan hinzu und verfährt wie oben. Nach etwa 4-maliger Wiederholung der Behandlung löst man das Methylierungsprodukt, welches immer noch durch Eisenchlorid hell violett gefärbt wird, in viel Äther und schüttelt solange mit wenig 2-proz. Natronlauge, bis diese beim Ansäuern nicht mehr getrübt wird. Die so von phenolischen Beimengungen befreite Ätherlösung hinterläßt beim Verdampfen einen krystallinen Rückstand (0.6 g), welcher noch nicht rein ist und zwischen 125° bis 130° schmilzt. Man löst ihn in 60 ccm Benzol, läßt die Lösung durch eine 8 cm lange Aluminiumoxyd-Schicht fließen, wäscht diese mit 100 ccm Benzol nach und verdampft die vereinigten Benzollösungen. Das so gereinigte Produkt (0.5 g) bildet beim Umlösen aus Alkohol farblose, viereckige Tafeln vom Schmp. 127°. Sie sind in Äther, Benzol und Aceton leicht löslich, in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.790 mg Sbst.: 8.380 mg CO<sub>2</sub>, 2.015 mg H<sub>2</sub>O. — 2.240 mg Sbst.: 6.600 mg AgJ (Mikro-Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>O)<sub>6</sub>. Ber. C 60.48, H 5.93, CH<sub>3</sub>O 39.09.

Gef. „ 60.30, „ 5.95, „ 38.93.

#### Spaltung des Trimethyläther-hypothamnolsäure-dimethylesters.

0.35 g fein pulverisiertes Permethylat der Hypothamnolsäure werden unter Eis-Kühlung in 4 g konz. Schwefelsäure gelöst, 1/2 Stde. stehen gelassen und in Eiswasser eingetragen. Die so erhaltenen Spaltungsprodukte werden mit Äther extrahiert und dem Äther-Auszug durch Schütteln zunächst mit Bicarbonatlösung und dann mit 5-proz. Natronlauge der saure sowie der phenolische Bestandteil getrennt entzogen.

Dimethyläther - orcin - dicarbonsäure - (1.3) - monomethylester-(3): Das saure Spaltprodukt (0.18 g) bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 124°. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3) aus Dimethyläther-squamat-säure-dimethylester<sup>3) 12)</sup> zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

4.250 mg Sbst.: 8.840 mg CO<sub>2</sub>, 2.065 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 56.67, H 5.55. Gef. C 56.73, H 5.44.

2.4-Dimethyläther-5-oxy-β-orcin-carbonsäure-(1)-methylester: Das phenolische Spaltprodukt (0.16 g) bildet ein Öl, welches unter 0.002 mm (Bad-Temperatur etwa 130°) unzersetzt destilliert. Das Destillat erstarrt langsam krystallinisch; erst durch Lösen in viel warmem Wasser und Impfen mit Spuren von Krystallen werden farblose Nadeln vom Schmp. 45° erhalten.

3.955 mg Sbst.: 8.690 mg CO<sub>2</sub>, 2.385 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 59.97, H 6.72. Gef. C 59.92, H 6.75.

#### Thamnolsäure-dimethylester.

1.7 g Thamnolsäure (Schmp. 222°) werden in Aceton klar gelöst, auf —10° bis —15° abgekühlt, unter lebhaftem Umrühren mit der für zwei Carboxyl-Gruppen berechneten Menge Diazomethan versetzt und dann vom Lösungsmittel befreit.

Der Rückstand wird zuerst mit Bicarbonatlösung, dann mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ausb. 0.4 g. Zur weiteren Reinigung wird das Produkt in wenig warmem Benzol gelöst und durch Alkohol-Zusatz gefällt. Beim Wiederholen der Behandlung bildet der Dimethylester schwach gelbliche Prismen, die bei 158° scharf schmelzen. In Aceton und warmem Benzol ziemlich leicht, in Äther und Alkohol schwerer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Alkalilauge löst mit tief gelber Farbe. Beim Zusammenbringen mit Anilin entsteht ein tiefgelbes Anil.

3.705 mg Sbst.: 7.675 mg CO<sub>2</sub>, 1.585 mg H<sub>2</sub>O. — 3.789 mg Sbst.: 5.989 mg AgJ (Mikro-Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Ber. C 56.23, H 4.50, CH<sub>3</sub>O 20.77.

Gef. „ 56.49, „ 4.79, „ 20.88.

### Überführung des Thamnolsäure-dimethylesters in Hypothamnolsäure-dimethylester.

Eine Suspension von 1 g fein pulverisiertem Thamnolsäure-dimethylester in 50 ccm Eisessig absorbiert beim Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Gegenwart von Palladium-Kohle als Katalysator (dargestellt aus 0.1 g Palladiumchlorid und 1 g Kohle in 50-proz. Essigsäure) und unter indirekter Erwärmung innerhalb von 5 Stdn. 120 ccm Wasserstoff (2 Mol.). Man saugt die Palladium-Kohle ab, laugt die Kohle mit Aceton aus und verdampft das Aceton, wobei 0.55 g Reduktionsprodukt erhalten werden. Beim Einengen des essigsäuren Filtrats unter vermindertem Druck lassen sich noch 0.4 g Reduktionsprodukt gewinnen. Beim Umlösen zunächst aus Eisessig, dann aus Benzol bildet dieses farblose Nadeln vom Schmp. 197—198°. Es zeigt alle Farbreaktionen, die dem natürlichen Hypothamnolsäure-dimethylester eigen sind. Auch schmilzt eine Mischprobe mit dem natürlichen Hypothamnolsäure-dimethylester scharf bei 197—198°.

3.980 mg Sbst.: 8.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.790 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 58.04, H 5.18. Gef. C 58.04, H 5.03.

### Oxy-β-orcin-aldehyd.

Man löst 0.7 g Oxy-β-orcin<sup>13)</sup> in 20 ccm absol. Äther und leitet in die Lösung unter Zusatz von 1.5 g Zinkcyanid trocknen Chlorwasserstoff ein. Das ausgeschiedene Produkt wandelt sich beim Erwärmen mit 15 ccm Wasser in hellgelbe Krystalle um. Ausb. 0.7 g. Diese bilden beim Umlösen zunächst aus Benzol und dann aus 70-proz. Methanol gelbliche Nadeln vom Schmp. 193°. Sie sind in Äther, Aceton und Alkohol leicht, in kaltem Benzol ziemlich schwer löslich.

5.540 mg Sbst.: 12.030 mg CO<sub>2</sub>, 2.690 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59.31, H 5.53. Gef. C 59.22, H 5.43.

Triacetat: Dargestellt durch Einwirkung von Acetanhydrid in Pyridin-Lösung. Farblose Prismen vom Schmp. 148° (aus Benzollösung durch Ligroin-Zusatz). Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

5.650 mg Sbst.: 12.080 mg CO<sub>2</sub>, 2.600 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>. C 58.42, H 5.23. Gef. C 58.31, H 5.15.

<sup>13)</sup> B. 62, 1207. Oxy-β-orcin läßt sich auch aus dem β-Orcinaldehyd nach der Dalkinschen Methode bequem darstellen.

Triacetyl-oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure.

Man löst 0.4 g Triacetyl-oxy- $\beta$ -orcin-aldehyd in 5 ccm Aceton, gibt dazu bei 45° tropfenweise eine konz. wäßr. Lösung von je 0.3 g Kaliumpermanganat und Magnesiumsulfat und leitet dann unter Eiskühlung Schwefeldioxyd ein. Die so entfärbte Lösung wird mit Äther extrahiert, der Äther mit Bicarbonatlösung geschüttelt, diese angesäuert und wiederum mit Äther extrahiert. Der beim Verdampfen dieses Äthers verbleibende Rückstand (0.3 g) bildet farblose Nadeln vom Schmp. 142—143° (aus Benzol), die sich in Bicarbonatlösung farblos lösen, aber beim Erwärmen eine rotviolette Lösung geben.

6.010 mg Sbst.: 12.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.600 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 55.54, H 4.98. Gef. C 55.32, H 4.84.

Methylester: Dargestellt durch Behandlung der Triacetyl-oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure mit Diazomethan in Acetonlösung. Farblose Prismen vom Schmp. 197—198° (aus Alkohol).

5.850 mg Sbst.: 12.140 mg CO<sub>2</sub>, 2.760 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 56.79, H 5.37. Gef. C 56.60, H 5.28.

Oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure.

Man löst 0.2 g Triacetyl-oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure unter Eiskühlung in 4 ccm konz. Schwefelsäure, läßt die Lösung 30 Min. stehen und gießt in Eiswasser. Das mit Äther extrahierte Produkt (0.1 g) bildet beim Umlösen aus Äther unter Zusatz von Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 190°. Diese sind in Alkohol und Äther leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich. Alkalicarbonat sowie Alkalilauge lösen sie mit rotvioletter Farbe. Beim Verreiben mit festem Alkali werden sie zunächst grün und dann violett.

5.550 mg Sbst.: 11.110 mg CO<sub>2</sub>, 2.500 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 54.52, H 5.09. Gef. C 54.60, H 5.04.

Methylester: Dargestellt durch Behandlung der Säure mit Diazomethan oder durch Entacetylieren des Triacetyl-oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure-methylesters mittels konz. Schwefelsäure. Farblose Prismen vom Schmp. 151—152° (aus Benzol).

4.850 mg Sbst.: 10.020 mg CO<sub>2</sub>, 2.490 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 56.58, H 5.70. Gef. C 56.35, H 5.75.

### Einwirkung von Chlorkohlensäure-äthylester auf 4-Methyläther-orcin-dicarbonsäure - (1.3) - monomethylester - (3) (Bildung des gemischten Säureanhydrids).

Man löst 1 g Monomethylester in 25 ccm Aceton, fügt zuerst 1.5 ccm Chlorkohlensäure-äthylester, dann unter Kühlung mit Eis und Kochsalz 1 ccm Pyridin hinzu und läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen. Man trägt das Gemisch, welches sich mit Eisenchlorid nicht mehr färbt, in eiskalte, 5-proz. Salzsäure ein und extrahiert das Ausgeschiedene (etwa 1 g) mit Äther. Umgelöst aus einem Gemisch von Äther und Petroläther bildet das Produkt farblose Tafeln vom Schmp. 81°. Es ist in Bicarbonatlösung unlöslich, und die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

3.655 mg Sbst.: 7.070 mg CO<sub>2</sub>, 1.720 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 53.10, H 5.25, Gef. C 52.75, H 5.26.

**2-Carbäthoxy-4-methyläther-orcin-dicarbonsäure-(1.3)-mono-methylester.**

Man löst 0.8 g des oben beschriebenen Produkts vom Schmp.  $81^{\circ}$  in 10 ccm Aceton, fügt 5 ccm 25-proz. Natriumbicarbonatlösung und die genügende Menge Wasser, um das ausgefallene Bicarbonat wieder aufzulösen, hinzu. Nach 3-stdg. Stehenlassen setzt man viel Wasser zu und wäscht mit Äther. Beim Ansäuern der Bicarbonatlösung scheidet sich die freie Säure aus, die man ausäthert. Der Äther wird verdampft, der Rückstand bildet beim Umlösen aus Äther + Petroläther farblose Prismen vom Schmp.  $127.5^{\circ}$ ).

3.385 mg Sbst.: 6.645 mg  $\text{CO}_2$ , 1.615 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ . Ber. C 58.82, H 5.17. Gef. C 53.54, H 5.34.

**Monocarbäthoxy-hypothamnolsäure-dimethylester.**

Man löst 1 g 2-Carbäthoxy-4-methyläther-dicarbonsäure-(1.3)-monomethylester-(3) in 6 ccm Thionylchlorid, erwärmt 10 Min. auf  $80^{\circ}$ , destilliert den Überschuß an Thionylchlorid unter vermindertem Druck ab, fügt zum Rückstand 2—3 ccm trocknes Benzol und verdampft es im Vakuum. Bei Wiederholung der letztgenannten Behandlung erhält man ein öliges, thionylchloridfreies Säurechlorid. Man löst dieses in 50 ccm absol. Äther, fügt 0.7 g Oxy- $\beta$ -orcin-carbonsäure-methylester (gelöst in 25 ccm Äther) hinzu und läßt darauf unter Umrühren 2 ccm Pyridin tropfen. Nach 2-tägig. Stehenlassen gibt man noch 100 ccm Äther hinzu, wäscht die Lösung zunächst mit eiskalter, verd. Salzsäure, dann mit Bicarbonatlösung und verdampft. Der so erhaltene Sirup (1.4 g) erstarrt beim Reiben unter Alkohol-Zusatz krystallinisch. Umgelöst aus Essigester + Petroläther bildet er farblose, viereckige Tafeln vom Schmp.  $178^{\circ}$ . Ausb. 0.6 g. In Aceton sehr leicht, in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich schwer löslich.

3.665 mg Sbst.: 7.695 mg  $\text{CO}_2$ , 1.580 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ . Ber. C 56.89, H 5.18. Gef. C 57.26, H 4.82.

**Synthetischer Hypothamnolsäure-dimethylester.**

Man löst 0.4 g carbäthoxylierten Depsidester in 25 ccm Aceton, fügt in einer Wasserstoff-Atmosphäre 5-proz. Natronlauge hinzu und läßt das Gemisch 45 Min. stehen. Dann säuert man es unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an, äthert aus, wäscht die Ätherlösung mit Wasser und verdampft. Der Rückstand bildet beim Umlösen aus Benzol farblose, dünne Prismen vom Schmp.  $197\text{--}198^{\circ}$ . Ausb. 0.2 g. In Aceton leicht, in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett. Auf Chlorkalklösung gestreut, färbt sich die Substanz vorübergehend rot. In konz. Natronlauge löst sie sich mit rotvioletter Farbe. Eine Mischprobe mit dem natürlichen Hypothamnolsäure-dimethylester zeigte keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

6.010 mg Sbst.: 12.770 mg  $\text{CO}_2$ , 2.600 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ . Ber. C 58.04, H 5.10. Gef. C 57.95, H 4.84.