

Über eine Synthese des Diazetyl-evernsäure-methylesters und des Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylesters

Von

GEORG KOLLER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1932)

Von den Flechtensäuren, welche depsidischer Natur sind, beansprucht die Gyrophorsäure, ein Inhaltsstoff der *Umbilicaria pustulata* großes Interesse, da es sich auf Grund einer Untersuchung ASAHINAS¹ herausstellte, daß diese Flechtensäure, die bereits von STENHOUSE² untersucht worden war, nicht, wie O. HESSE und ZOPF annahmen³ eine der Lekanorsäure isomere Verbindung vorstellt, sondern auf Grund der Analyse und der Molekelgewichtsbestimmungen an einem Gyrophorsäure-ätherester als ein Tridepsid der Orsellinsäure aufgefaßt werden kann. ASAHINA zog weiter unter der Annahme, daß die beiden Depsidbindungen der Gyrophorsäure paraständig zu der freiliegenden Karboxylgruppe angeordnet seien, eine Annahme, die insoweit berechtigt ist, als bisher unter den natürlich vorkommenden Flechtensäuren kein einziges Depsid festgestellt ist, welches die Depsidbindung orthoständig zur freien Karboxylgruppe trägt, den Schluß, daß der Gyrophorsäure Formel 1 zuzuschreiben sei. In den letzten Tagen ist es ASAHINA weiter gelungen⁴ durch Umsatz von Lekanorsäuremethylester mit Dimethylorsellinsäurechlorid eine Verbindung zu gewinnen, welche durch weitere Methylierung mit Diazomethan den oben erwähnten Gyrophorsäure-ätherester gab. Diese Synthese, welche den sicheren Nachweis bringt, daß die Gyrophorsäure ein Tridepsid ist, läßt in bezug auf die Verhängungsstelle des dritten Orsellinsäurerestes eine gewisse Unsicherheit zurück, da diese Ver-

¹ Journ. Pharmac. Soc. Jap. 519, 1925; Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 3044.

² Journ. Chem. Soc. London 39, 1881, S. 243.

³ ZOPF, „Die Flechtenstoffe“.

⁴ Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 983.

hängung bei obiger Synthese an drei verschiedenen phenolischen Hydroxylgruppen erfolgen kann.

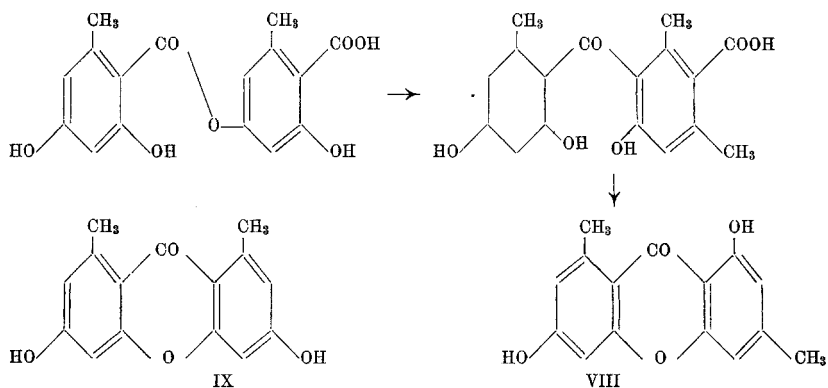
Vorliegende Untersuchung der Gyrophorsäure, welche neben analytischen Feststellungen die Synthese eines anderen Gyrophorsäurederivates bewirkte, war vor drei Jahren begonnen worden. Durch eine vorsichtige Hydrolyse gelang es, den dritten sehr leicht abspaltbaren Orsellinsäurerest in Form von Orsellinsäure abzulösen, und außerdem Lekanorsäure zu isolieren, so daß zumindest die Bindungsart zweier Orsellinsäurereste festgelegt war. Der dritte Orsellinoylrest konnte nun in dreifacher Weise an das Lekanorsäuremolekel gebunden sein, wobei die von ASAHINA gemachte Annahme aus Analogie und sterischen Gründen die größte Beachtung verdiente. Die vorbereitenden Untersuchungen, welche übrigens auch eine Bestätigung der etwas verlarvten Karbonsäurenatur brachten und eine differenzierende Feststellung der freien Hydroxylgruppen ermöglichten, waren folgende: Durch Azetylieren mit Pyridin und Essigsäureanhydrid konnten in glatten Reaktionsverlauf vier Azetylen eingeführt werden, welche nur phenolische Hydroxylgruppen verschließen konnten. Dieser Tetraazetyl-gyrophorsäure $C_{32}H_{28}O_{14}$ konnte, dem Gedanken ASAHINA folgend, Formel 2 zukommen. Durch Methylierung mit Diazomethan wurde eine Methylgruppe eingeführt, welche esterartig gebunden sein sollte. Die Art der Methoxylgruppe konnte nun dadurch mit Sicherheit ermittelt werden, daß es durch eine energische Hydrolyse mit Lauge leicht gelang, das Molekel der Tetraazetyl-methylgyrophorsäure vollständig bis auf die Orzinkerne abzubauen, eine Behandlung, welche im allgemeinen phenolische Methoxylreste, nicht zu hohe Temperaturen vorausgesetzt, nicht anzugreifen pflegt, so daß, wenn die Methoxylgruppe in der Tetraazetyl-methylgyrophorsäure an einem phenolischen Hydroxyl hängt, ein Phenoläther, also in diesem Falle Orzinhalbäther, auftreten müßte. Da diese Verbindung nicht zu beobachten war, so kann nur ein Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester vorliegen und die Karbonsäurenatur der Gyrophorsäure war nicht mehr anzuzweifeln. Dem Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester konnte Formel 3 zukommen. Um die Bindungsstelle des dritten Orsellinsäurerestes festzustellen, wurde der mühselige Wege der Synthese beschritten. Nach zahlreichen erfolglosen Versuchen, welche darauf abzielten, Lekanorsäure oder Lekanorsäure-methylester, der gleich ASAHINA aus Lekanorsäure und Diazomethan bereitet war,

mit Diazetyl-orsellinsäurechlorid zu verhängen, wurde Lekanorsäure mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in die Triazetyl-lekanorsäure (4) übergeführt, diese Säure mit Hilfe von Diazomethan an der Karboxylgruppe verestert und in diesem Triazetyl-lekanorsäure-methylester (5) nach mühevollen Versuchen eine der drei Azetylgruppen verseift. Es gelang nun auch weiterhin auf einwandfreie Weise den Nachweis zu erbringen, daß diese freigelegte Hydroxylgruppe paraständig zur Depsidbindung steht. Wurde nämlich die durch Desazetylierung gewonnene Verbindung mit Diazomethan methyliert, so trat Diazetyl-evernsäure-methylester (6) auf, in welchem die Stellung der phenolisch gebundenen Methoxylgruppe durch die Untersuchungen E. FISCHER⁵ an der Evernsäure⁵ feststeht. Dem Diazetyl-lekanorsäure-methylester konnte demnach nur Formel 7 zukommen. Es war nun die Hoffnung vorhanden, diese Verbindung, welche den Übergang in die Evernsäurereihe gestattete, an der freiliegenden phenolischen Hydroxylgruppe mit Diazetyl-orsellinsäurechlorid (8) zu azylieren, wobei der aus natürlicher Gyrophorsäure gewonnene Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester auftreten mußte. Die beiden Reagierenden wurden in absolutem Pyridin zusammengebracht. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Gemisch aufgearbeitet, wobei die Schwerlöslichkeit des erwarteten Stoffes in Azeton zur Isolierung verwendet wurde. Es konnte nun, wenn auch mit äußerst schlechten Ausbeuten, eine Verbindung gewonnen werden, welche nach Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester (3) identisch war.

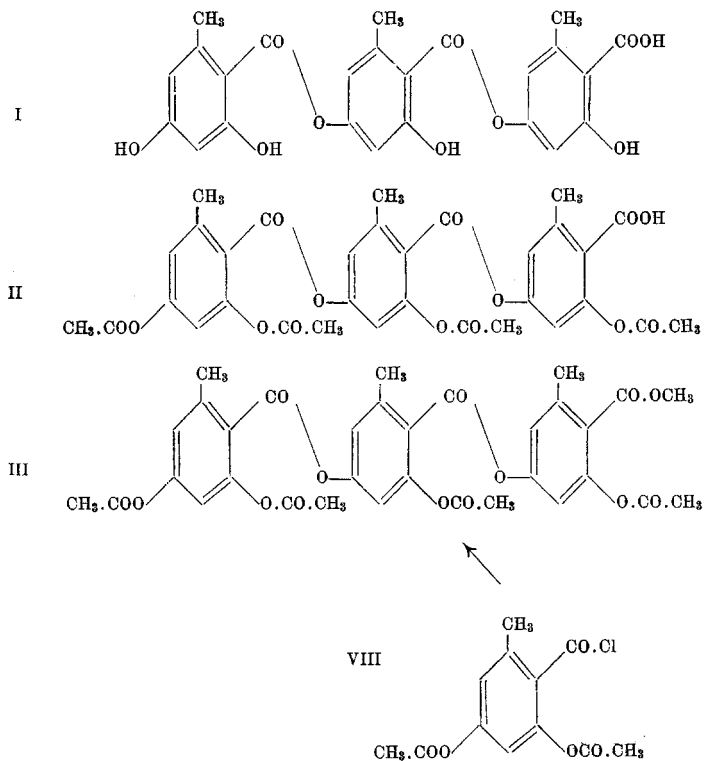
Eine andere merkwürdige Eigentümlichkeit der Gyrophorsäure, die auch an der Lekanorsäure und Evernsäure zu beobachten ist, zeigt sich bei der thermischen Zersetzung. Neben Orzin tritt nämlich beim Erhitzen auf 250° im Vakuum ein in langen, gelben Nadeln sublimierendes Produkt auf, welches nach der Analyse die Bruttoformel $C_{15}H_{12}O_4$ besitzt. Die Verbindung zeigt Lauge gegenüber das Verhalten der Xanthonreihe. Sie konnte mit einem aus Orsellinsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid gewonnenen Dimethyldioxyxanthon (8 oder 9) identifiziert werden. Diese Umlagerung eines Depsids in einen Xanthonabkömmling, welche übrigens nach zwei Richtungen erfolgen kann, dürfte einer primären Azylwanderung vom Sauerstoff in den Kern und

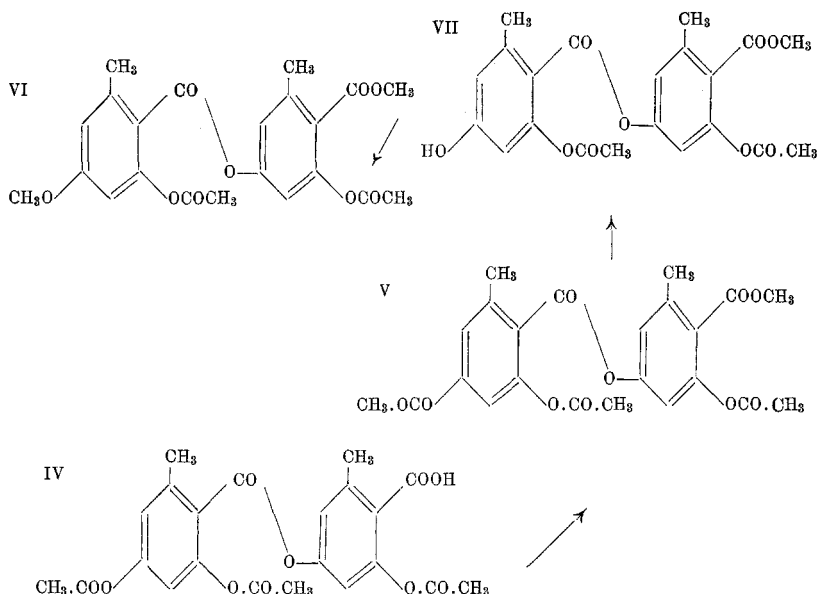
⁵ Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 505.

folgender Kohlendioxyd- und Wasserabspaltung ihren Ablauf verdanken, also folgend verlaufen:



Diese Umlagerung zeigt weiterhin in vitro den Übergang der Depside in Stoffe vom hochkondensierten Flechtensäuretyp, ein Vorgang, der in den Flechten ebenfalls vor sich gehen könnte. Im übrigen ist diese Reaktion, welche auch mit geringen Sub-





stanzmengen in einem Sublimationsröhrchen durchgeführt werden kann, sehr geeignet, um Flechtensäuren, wie die Lekanorsäure, die als Phenolkarbonsäuren keine scharfen Schmelzpunkte, sondern nur schwankende Zersetzungspunkte aufweisen, welche für eine Identifizierung wertlos sind, rasch festzustellen.

Versuche.

200 g *Umbilicaria pustulata*, welche von den Granitfindlingen des Waldviertels stammten, wurden mit Äther extrahiert und der grauweiße Ätherrückstand durch wiederholtes Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser gereinigt. Der Zersetzungspunkt lag im evakuierten Röhrchen bei 230°. Ausbeute 6 g. Die Flechtensäure wurde bei 100°, 12 mm, getrocknet zur Analyse gebracht.

0·1040 g Substanz gaben 0·2334 g CO₂, 0·0418 g H₂O

0·1512 g „ (nach ZEREWITINOFF) gaben in Pyridin 40·4 cm³ Methan (741 mm, 16°)

0·2354 g Substanz gaben bei der Zersetzung mit HJ 0·2986 g BaCO₃.

C₂₄H₂₀O₁₀. Ber. C 61·51, H 4·32, OH₍₅₎ 18·16, CO₂ 28·19%.

Gef. C 61·23, H 4·49, OH₍₅₎ 18·45, CO₂ 28·93%.

Tetraazetyl-gyrophorsäure.

0·3 g der analysenreinen Gyrophorsäure wurden mit 5 g Pyridin in Lösung gebracht und nach dem Zugießen von 3 g Essig-

säureanhydrid 78 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf wurde auf Eis gegossen und mit einer auf -10° abgekühlten verdünnten Salzsäure unter Anwendung von Kongopapier angesäuert. Die ausgefällte Gallerte wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.31 g. Spröde, weiße Masse. Durch Lösen in viel lauem Azeton und Ausfällen mit Wasser ging der Zersetzungspunkt im evakuierten Röhrchen auf 231° .

5.047 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11.123 mg CO_2 , 2.166 mg H_2O
 0.1905 g „ (nach FREUDENBERG) verbrauchen 6.17 cm^3 NaOH (1 cm^3 = 0.00784 g NaOH).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$. Ber. C 60.35, H 4.43, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 27.04%.

Gef. C 60.10, H 4.80, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 27.31%.

Die Titration wurde bei dieser, wie bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Azetylbestimmungen in der Hitze unter Rückfluß durchgeführt, um die Fälschung der Azetylwerte durch das bei der Bestimmung aus den Flechtensäuren abgespaltene Kohlendioxyd zu vermeiden.

Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester.

0.1 g der Tetraazetyl-gyrophorsäure wurde mit einer ätherischen Diazomethanolösung, welche aus 0.8 cm^3 Nitrosomethylurethan bereitet war, übergossen und 4 Stunden stehengelassen. Lösung trat hiebei nicht ein. Da die so gewonnene Verbindung zu tiefe Methoxylwerte gab, wurde fein verrieben und mit einer Diazomethanolösung, die aus 0.4 cm^3 Nitrosomethylurethan gewonnen war, behandelt. Durch Umfällen aus Azeton und Wasser wurde der Schmelzpunkt 202° (evakuiertes Röhrchen) erreicht. Der Stoff setzt sich frisch gefällt in Form einer weißen Gallerte zu Boden, gibt auf der Nutsche eine topfige Masse, die sich beim Trocknen zusammenzieht und weiße, bröckelige Aggregate bildet, die unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet, deutlich Auslöschungen geben und mit Azeton benetzt zu einer Gallerte aufquellen. Ausbeute 0.07 g.

4.253 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9.541 mg CO_2 , 1.935 mg H_2O

0.1285 g „ (nach ZEISEL) gaben 0.0448 g AgJ

0.1753 g „ (nach FREUDENBERG) verbrauchen 5.33 cm^3 NaOH (1 cm^3 = 0.00784 g)

0.0232 g Substanz (nach RAST) gaben in 0.2423 g Kampfer 6° Depression.

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$. Ber. C 60.90, H 4.65, $\text{O}\cdot\text{CH}_3$ 4.77, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 26.46%,
 M.-G. 650.2.

Gef. C 61.17, H 5.07, $\text{O}\cdot\text{CH}_3$ 4.60, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 25.75%,

M.-G. 638.0.

Um die Bindungsart des Methoxyls zu ermitteln, wurden 0.15 g der Verbindung mit 1 g Kalilauge in 5 cm³ Wasser 3 Stunden im Wasserstoffstrom unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit reinem Äther extrahiert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Es blieb ein braunes, essigsäurehaltiges Öl, welches aus einem Sublimationsröhrchen bei 12 mm über freier Flamme vorsichtig destilliert wurde. Das übergelassene farblose Öl, welches rein süßen Geschmack aufwies (die Halbäther des Orzins und Betaorzins erzeugen Brennen auf der Zunge), wurde nach ZEISEL auf Methoxyl geprüft. Es entstand keine Spur Jodsilber.

Triazetyl-lekanorsäure.

Die Lekanorsäure, welche zu diesem Versuche verwendet wurde, stammte aus reiner *Parmelia fuliginosa*, welche mühevoll in den Laubwäldern des Wiener Waldes gesammelt war. Sie zersetzte sich im evakuierten Röhrchen um 182°. 0.3 g dieser Säure wurde mit 5 g Pyridin gelöst und 3 g Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Es wurde weiter wie bei der Azetylierung der Gyrophorsäure verfahren. Die Triazetyl-lekanorsäure wurde aus Azeton und Wasser in Form von schimmernden Blättchen erhalten, welche an Weißfischschuppen erinnerten. Die Säure zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 197—198°. Ausbeute quantitativ.

3.501 mg Substanz (nach PREGL) gaben 7.643 mg CO₂, 1.403 mg H₂O
 0.1720 g „ (nach FREUDENBERG) verbrauchten 5.98 cm³ NaOH (1 cm³ = 0.00784 g NaOH).

C₂₂H₂₀O₁₀. Ber. C 59.43, H 4.53, CO.CH₃ 29.05%.
 Gef. C 59.52, H 4.45, CO.CH₃ 29.31%.

Triazetyl-lekanorsäure-methylester.

0.5 g der Azetyllekanorsäure wurden mit einer Diazomethanlösung aus 1 cm³ Nitrosomethylurethan übergossen und 6 Stunden stehengelassen. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren einen weißen Rückstand, der durch Lösen in lauem Azeton und Fällen mit Wasser einen Schmelzpunkt von 157° im evakuierten Röhrchen erreichte. Ausbeute 0.45 g.

0.0912 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0.0449 g AgJ.

C₂₃H₂₂O₁₀. Ber. O.CH₃ 6.77%.
 Gef. 6.50%.

Monoazetyl-lekanorsäure-methylester.

Bereits qualitative Untersuchungen zeigten, daß der Triazetyl-lekanorsäure-methylester eine Azetylgruppe enthält, welche schon in der Kälte derart rasch verseifbar ist, daß bei der Anwesenheit von Phenolphthalein beim Zutropfen von Lauge keine Rötung auftritt. Es war nun zu ermitteln, ob ein oder zwei Mol Lauge notwendig sind, um diese eine Azetylgruppe zu verseifen. Die Desazetylierung mit 2 Mol Lauge führte bereits zu einem Monoazetyl-lekanorsäure-methylester.

0.5 g des Triazetyl-lekanorsäure-methylesters wurden mit 40 cm³ Methylalkohol übergossen und 40 cm³ Azeton hinzugefügt, worauf vollständige Lösung eintrat. Es wurden nun aus einer Bürette 11.1 cm³ Natronlauge (1 cm³ = 0.00784 g NaOH), entsprechend zwei Mol, unter Rühren zugetropft. Die schwachgelbe Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und im Vakuum bei 40° auf zirka 30 cm³ eingedampft. Es tritt hierbei eine nur geringfügige Abscheidung auf. Es wurde nun mit Wasser versetzt und die milchige Flüssigkeit ausgeäthert. Der mit Natriumsulfat getrocknete Äther hinterließ ein Öl, welches bei längerem Stehen im Exsikkator fast vollständig kristallisierte. Die mit einer klebenden Verunreinigung behaftete Substanz wurde mit 15 cm³ Methylalkohol kalt in Lösung gebracht, von ungelösten Flocken filtriert und mit Wasser gefällt. Die Kristalle wurden abgesaugt. Ausbeute 0.3 g. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit tiefsiedendem Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 167° (evakuiertes Röhrchen). Der in weißen Nadeln anschließende Stoff löst sich glatt in Pottaschelösung. Er ist jedoch in Bikarbonatlösung unlöslich, ein Zeichen dafür, daß die salzbildende Gruppe phenolischer Natur ist.

3.492 mg Substanz (nach PREGL) gaben 7.839 mg CO₂, 1.621 mg H₂O
 0.1123 g „ (nach FREUDENBERG) verbrauchten 1.71 cm³ NaOH (1 cm³ =
 0.007842 g NaOH)
 0.0497 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0.0305 g AgJ.

C₁₉H₁₈O₈. Ber. C 60.94, H 4.84, CO.CH₃ 11.49, O.CH₃ 8.29%.
 Gef. C 61.19, H 5.18, CO.CH₃ 12.83, O.CH₃ 8.10%.

Über die Lage der Azetylgruppe kann keine Aussage gemacht werden. Wurde die Desazetylierung des Triazetyl-lekanorsäure-methylesters jedoch nur mit 1 Mol Natronlauge vorgenommen, so wurde mit leidlichen Ausbeuten ein Diazetyl-lekanorsäure-methylester gewonnen.

Diazetyl-lekanorsäure-methylester.

1.46 g des Triazetyl-lekanorsäure-methylesters wurden in 120 cm³ Azeton gelöst und in einer Kältemischung auf — 10° abgekühlt. Diese Temperatur wurde während des ganzen Vorganges beibehalten. In diese Lösung wurde unter Rühren 16.65 cm³ Natronlauge, welche dieselbe Stärke aufwies, wie die beim vorigen Versuch verwandte Lauge (1 Mol), im Verlaufe von ½ Stunde zugetropft. Die gelbliche Lösung wurde auch über Nacht auf 0° gehalten, nach 12 Stunden 360 cm³ Eiswasser hinzugefügt und nach einer Viertelstunde die abgeschiedenen wolkigen Kristallmassen, welche unverändertes Ausgangsmaterial sind, abgesaugt. Das Filtrat wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die milchige Flüssigkeit wiederholt ausgeäthert. Beim Abdestillieren wurden 0.96 g eines gelben Öles erhalten, welches durch Anreiben mit Azeton und Methylalkohol zum Kristallisieren gebracht werden konnte. Die Substanz wurde abgesaugt und die noch anhaftenden klebrigen Stoffe durch Nachwachsen mit Methylalkohol nach Möglichkeit entfernt. Ausbeute 0.48 g. Da der Stoff unscharf bei 143—147° schmolz, wurde die Verbindung in 100 cm³ Äther gelöst und mit kleinen Portionen einer 2%igen Kaliumkarbonatlösung so lange ausgeschüttelt, bis die jeweils sofort angesäuerten Auszüge keine stärkere Trübung mehr erkennen ließen. Durch Durchblasen von Luft wurde die mit farblosen Kristallen durchsetzte Flüssigkeit vom gelösten Äther befreit und abgesaugt. Ausbeute 0.3 g. Nach Umfällen aus Wasser + Azeton wurde der Schmelzpunkt 149—150° (evakuiertes Röhrchen) erreicht.

5.003 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11.142 mg CO₂, 2.350 mg H₂O

0.1030 g „ (nach FREUDENBERG) verbrauchten 3.38 cm³ NaOH (1 cm³ = 0.00818 g)

0.0501 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0.0273 g AgJ.

C₂₁H₂₀O₆. Ber. C 60.55, H 4.84, CO.CH₃ 20.67, OCH₃ 7.45%.

Gef. C 60.73, H 5.25, CO.CH₃ 20.32, OCH₃ 7.19%.

Diazetyl-evernsäure-methylester.

Der Übergang unseres Diazetyl-lekanorsäure-methylesters in den Diazetyl-evernsäure-methylester führte einerseits in die Evernsäurereihe und war anderseits beweisend für die Lage der freien phenolischen Hydroxylgruppe.

0.2 g des Diazetyl-lekanorsäure-methylesters wurden mit einer Diazomethanlösung aus 2 cm³ Nitrosomethylurethan übergossen und 12 Stunden stehengelassen. Der überschüssige Äther

wurde mit dem überschüssigen Methylierungsmittel abdunsten gelassen und der ölige Rückstand mit wenig Methylalkohol angerieben. Die nach kurzer Zeit beginnende Kristallisation wurde durch Zugabe einiger Tropfen Wasser beschleunigt. Die mitfallenden Schmierer wurden mit wenig Methylalkohol neuerlich in Lösung gebracht und die Kristalle abgesaugt. Ausbeute 0·12 g. Durch wiederholtes verlustreiches Umlösen aus Methylalkohol konnte der Schmelzpunkt 128—129° erreicht werden. Mit dem aus Evernsäure, wie im folgenden beschrieben, gewonnenen Diazetyl-evernsäure-methylester vom Schmelzpunkt 129° gemengt, ergab sich keine Depression. Die beiden Stoffe sind demnach identisch.

0·0410 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0·0458 g AgJ.

$C_{22}H_{22}O_9$. Ber. OCH_3 14·42 %.

Gef. 14·74 %.

Diazetyl-orsellinsäure.

3 g Orsellinsäure wurden mit 15 cm³ Pyridin und 9 cm³ Essigsäureanhydrid 90 Stunden stehengelassen. Die gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen und mit verdünnter Salzsäure gegen Kongopapier sauer gemacht und dann noch etliche Kubikzentimeter verdünnter Salzsäure hinzugefügt. Die klare Lösung wurde ausgeäthert, das Lösungsmittel mit Natriumsulfat getrocknet. Der Äther hinterließ eine stark mit Essigsäure behaftete Kristallmasse, welche nach dem Entfernen der Essigsäure im Exsikkator über Lauge mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht wurde und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 3·2 g. Durch Umlösen aus Benzol wurde der Schmelzpunkt 142° (evakuiertes Röhrchen erreicht).

0·1247 g Substanz (nach FREUDENBERG) verbrauchten 4·87 cm³ NaOH (1 cm³ = 0·007842 g NaOH).

$C_{12}H_{12}O_6$. Ber. $CO\cdot CH_3$ 34·51 %.

Gef. 32·92.

Diazetyl-orsellinsäurechlorid.

1 g Diazetyl-orsellinsäure wurde mit 1 g Phosphorpentachlorid in 4 cm³ Tetrachlorkohlenstoff so lange geschüttelt, als noch Aggregate der Säure wahrnehmbar waren und hierauf die gelbe Lösung vom überschüssigen Pentachlorid abgegossen. Bei 40° bei 12 mm wurden das Lösungsmittel und die Phosphorchloride nach Möglichkeit entfernt und der ölige Rückstand neuerlich in

4 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Es wurde nun so lange tief-siedender Petroläther zugesetzt, bis Trübung eintritt. Von einer geringen Abscheidung wird nun unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert, im Vakuum der Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff entfernt und der ölige Rückstand kristallisieren gelassen. Ausbeute 0.8 g. Schmelzpunkt $56-58^\circ$. Die Substanz wurde in reiner Sodalösung gelöst und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure aus nicht zu kleinem Volumen mit Silbernitrat das Chlorion gefällt.

0.1708 g Substanz gaben 0.0949 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Cl}$. Ber. Cl 13.10 %.

Gef. 13.70 %.

Diazetyl-evernsäure.

0.5 g Evernsäure, welche aus *Evernia prunastri* extrahiert war, wurden mit 7.5 g Pyridin und 4.5 g Essigsäureanhydrid 60 Stunden stehengelassen. Es wurde dann ganz so wie bei der Darstellung der Azetyl-lekanorsäure verfahren. Ausbeute 0.55 g. Durch Umfällen aus Wasser und Azeton wurde der Schmelzpunkt auf 155° gebracht (evakuiertes Röhrchen).

4.103 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9.144 mg CO_2 , 1.814 mg H_2O

0.1123 g „ (nach FREUDENBERG) verbrauchten 2.76 cm^3 NaOH (1 $\text{cm}^3 =$ 0.00818 g NaOH).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$. Ber. C 60.55, H 4.84, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 20.67 %.

Gef. C 60.76, H 4.92, $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ 21.61 %.

Diazetyl-evernsäure-methylester.

0.2 g der Diazetyl-evernsäure wurden mit einer Diazomethanolösung aus 0.8 cm^3 Nitrosomethylurethan übergossen und 12 Stunden stehengelassen. Es wurde dann wie bei der Methylierung der Triazetyl-lekanorsäure verfahren. Ausbeute 0.18 g. Durch Umlösen aus Methylalkohol, dem etliche Tropfen Wasser zugesetzt waren, wurde der Schmelzpunkt $128-129^\circ$ (evakuiertes Röhrchen) erreicht.

4.202 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9.475 mg CO_2 , 2.018 mg H_2O

0.0899 g „ (nach ZEISEL) gaben 0.0956 g AgJ.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$. Ber. C 61.37, H 5.15, OCH_3 14.42 %.

Gef. C 61.49, H 5.35, OCH_3 14.04 %.

Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester.

1 g des Diazetyl-lekanorsäure-methylesters wurde mit 0.64 g Diazetyl-orsellinsäurechlorid in 10 cm^3 absolutem Pyridin 4 Tage

stehengelassen. Die gelbe Lösung wurde hierauf auf Eis gegossen, wobei klebrige Massen ausfielen. Es wurde nun mit verdünnter eisgekühlter Salzsäure angesäuert und abgesaugt. Die so gewonnene gelbliche, klebrige Masse wurde mit Wasser verknetet, noch feucht in Azeton gelöst und mit Wasser gefällt. Der Stoff wird abgesaugt. Ausbeute 0.9 g. Der noch immer etwas klebrige Stoff wurde abermals in Azeton gelöst und so lange Wasser zutropft, bis der anfangs auftretende, in der Flüssigkeit schwebende Niederschlag durch ausfallende Schmier zu Boden gerissen wird. Es wurde abgesaugt, mit verdünntem Azeton nachgewaschen. Nach neuerlichem Umfällen aus Wasser und Azeton wurden 0.13 g Substanz gewonnen, welche in ihren physikalischen Eigenschaften schon sehr große Ähnlichkeit mit dem aus natürlicher Gyrophorsäure gewonnenen Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester aufwiesen. Durch oftmaliges Umfällen aus Azeton und Wasser gelang es, den Schmelzpunkt 198—200° zu erreichen. Die Ausbeute an reiner Substanz ist äußerst schlecht. Die synthetische Verbindung löst sich ebenso wie der aus natürlicher Gyrophorsäure gewonnene Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester äußerst schwer in kaltem Azeton, u. zw. geht dem Lösungsvorgang eine Quellung voraus, welche aus den vor dem Benetzen weißen Massen sagokornähnliche, durchscheinende, gallertige Gebilde entstehen läßt. Mit dem Tetraazetyl-gyrophorsäure-methylester gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes. Es ist eine Versuchsreihe im Gang, die Ausbeuten an dieser Verbindung zu verbessern.

3.781 mg Substanz (nach PREGL) gaben 8.502 mg CO₂, 1.701 mg H₂O
 2.167 mg „ (nach RAST) gaben in 23.73 mg Kampfer 6° Depression
 3.433 mg „ (nach ZEISEL—PREGL) gaben 1.105 mg AgJ.

C₃₃H₃₀O₁₄. Ber. C 60.90, H 4.65; M.-G. 650.2, O.CH₃ 4.77%.
 Gef. C 61.30, H 5.03; M.-G. 603.0, O.CH₃ 4.25%.

Partielle Hydrolyse der Gyrophorsäure.

0.5 g Gyrophorsäure wurden mit 10 cm³ 30%iger Natronlauge 48 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre sich selbst überlassen. Die gelbe Lösung wurde verdünnt und mit Salzsäure gefällt. Die ausfallende Gallerte wurde mit Äther aufgenommen und diesen Auszügen mit Hilfe einer Natriumbikarbonatlösung die sauren Spaltstücke entzogen. Der Äther enthielt Spuren von Orzin. Die Bikarbonatlösung wurde angesäuert und die ausgefallenen Säuren neuerlich mit Äther aufgenommen. Es wurden so

0.518 g einer gelblichen Kristallmasse erhalten, welche mit wenig Wasser auf eine Nutsche gespült wurde. Das Säuregemisch schmolz im evakuierten Röhrchen bei 190° unter Zersetzung. Die gesamte Menge wurde nun in etwas mehr Azeton gelöst, als zur Auflösung in der Kälte erforderlich war, und mit Wasser die halbe Substanz abgeschieden. Die abgesaugte Kristallmasse dieser ersten Fraktion wog 0.15 g und zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 183°. Daß in dieser Fraktion noch ein Depsid vorliegen mußte, wurde durch trockene Destillation des Stoffes im Vakuum nachgewiesen. Es wurde nämlich hierbei neben Orzin das bei der thermischen Spaltung der Lekanorsäure auftretende Dimethyldioxyxanthon gewonnen. Die Verbindung zeigte nach Behandeln mit heißem Wasser und Umlösen aus verdünntem Alkohol einen F. P. 180°.

Zur weiteren Identifizierung wurde die Säure mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in eine azetylierte Säure übergeführt, welche den gleichen Zersetzungspunkt aufwies wie die Triazetyl-lekanorsäure und durch Behandeln mit Diazomethan in den bereits beschriebenen Triazetyl-lekanorsäure-methylester (F. P. 156°) übergeführt wurde. Der Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen ergab keine Depression.

Die wässerig-azetonischen Mutterlaugen nach der Lekanorsäure wurden mit Wasser vollständig gefällt und das Ausfallende, welches sich als eine unreinere Lekanorsäure erwies, durch Absaugen entfernt. Das Filtrat wurde mit Äther ausgeschüttelt und so eine neue Säurefraktion gewonnen, die in einer Menge von 0.25 g vorlag und im evakuierten Röhrchen bei 188° schmolz. Durch Umlösen aus wenig verdünntem Alkohol wurde die Säure in weißen farblosen Nadeln erhalten, welche den unerwartet hohen Zersetzungspunkt von 189° zeigten. Die Säure gab beim Erhitzen Orzin.

Zur Identifizierung wurde die Säure in das von E. SPÄTH und JESCHKI in seiner Konstitution erkannte und synthetisierte Sparassol⁶ übergeführt, ein Verfahren, welches sich auch zur Feststellung kleinster Orsellinsäuremengen vorzüglichst eignet.

0.02 g der Säure wurden mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung übergossen und die gelbe Lösung zwei Tage stehengelassen. Der Äther mit dem überschüssigen Methylierungsmittel wurde hierauf abdunsten gelassen, der sofort kristalli-

⁶ Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 2555.

sierende Rückstand mit Äther aufgenommen und dieser dreimal mit wenig verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Die Laugenauszüge wurden angesäuert und die sich abscheidenden Kriställchen, welche den typischen Sparassolgeruch aufwiesen, mit Äther aufgenommen. Das Lösungsmittel hinterließ beim Abdestillieren ein Öl, welches sofort erstarrte. Ausbeute 0.015 g. Der Stoff wurde durch Sublimation bei 0.03 mm und 60° gereinigt. Durch Umlösen aus wenig verdünntem Alkohol wurde er in Form von farblosen Nadeln gewonnen, welche bei 67° schmolzen und mit Sparassol, dem Orsellinsäuremonomethyläther-methylester vom Schmelzpunkt 67° beigemengt, keine Depression des Schmelzpunktes gab. Es liegt demnach Orsellinsäure vor.

Thermische Zersetzung der Gyrophorsäure und der Lekanorsäure.

0.5 g Gyrophorsäure wurden im Wasserstoffstrome in einem Kölbchen, welches in ein Metallbad tauchte, eine Stunde auf 230° erhitzt. Der entweichende Wasserstoff wurde durch ein tariertes Chlorkalzium- und Natronkalkröhrchen geschickt, um die Menge des abgespaltenen Wassers und Kohlendioxyds festzustellen. Die Zunahme der beiden Absorptionsapparate ergab 23% CO₂, während sich für die Abspaltung dreier Karboxyle in Form von Kohlendioxyd 28.20% errechnen lassen. Des weiteren wurde ungefähr 1 Mol Wasser im Chlorkalziumröhrchen festgehalten. Der Kolbenrückstand wurde in ein Kugelrohr gebracht und der Hochvakuumsublimation unterworfen. Zuerst ging um 100° ein farbloses Öl über, welches sich als Orzin erwies. Bei 190° und 0.04 mm folgten gelbe Nadeln. Das Sublimat wurde mit Wasser verrieben, wobei das Orzin in Lösung ging und der gelbe Stoff ungelöst blieb. Ausbeute 0.1 g. Der Stoff wurde heiß in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Feine gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 260°. Die Verbindung löst sich in Lauge und erleidet durch Stehen mit starker Lauge unter Wasseraufnahme eine Umwandlung in eine bei 306° schmelzende Verbindung, welche ungefärbt ist.

Die Analyse des gelben Stoffes stimmte auf ein Dimethyldioxyxanthon.

4.228 mg Substanz (nach PREGL) gaben 10.953 mg CO₂, 1.911 mg H₂O
2.457 mg „ (nach RAST) gaben in 25.414 mg Kampfer 14° Depression.

C₁₅H₁₂O₄. Ber. C 70.81, H 4.72, M.-G. 256%.
Gef. C 70.65, H 5.05, M.-G. 276.2%.

Wird die Lekanorsäure derselben Behandlung unterworfen, so resultiert neben Orzin dasselbe gelbe Dimethyldioxyxanthon. Um nun mit Sicherheit den Nachweis zu führen, daß in der gelben Verbindung ein Xanthonabkömmling vorliegt, habe ich mich der üblichen Xanthonsynthese von KONSTANECKY ⁷ bedient, welche durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf Phenolkarbonsäuren zu Xanthonderivaten führt. Es war zu erwarten, daß aus Orsellinsäure und Essigsäureanhydrid ein Dimethyldioxyxanthon resultieren könne, dessen Konstitution, da der Xanthonringschluß nach zwei Richtungen erfolgen kann, nicht eindeutig feststeht.

2 g Orsellinsäure wurden mit 4 g Essigsäureanhydrid im Metallbad zwei Stunden zum Sieden erhitzt, hierauf im Vakuum die leicht flüchtigen Stoffe entfernt und das überbleibende gelbe Öl im Hochvakuum destilliert. Nach einem farblosen öligen Vorlauf, der, wie sich zeigte, außer Azetylderivaten des Orzins bereits geringe Mengen azetylierter Xanthone führte, ging bei höherer Temperatur eine gelbe kristallinische Masse über. Das gesamte Sublimat, durch Behandeln mit wenig Alkohol von öligen Beimengungen befreit, wurde, um die Azetyl-xanthone in die Verbindungen mit bloßliegenden phenolischen Hydroxylgruppen überzuführen, zwei Stunden mit einer Mischung von 10 cm³ Methylalkohol und 20 cm³ Salzsäure 1:1 unter Rückfluß gekocht und der abgeschiedene Stoff im Hochvakuum sublimiert. Er geht ebenso wie die aus Lekanorsäure und Gyrophorsäure gewonnene Verbindung bei 0.07 mm und 200° rasch über; gelbe, bei 260° schmelzende Nadeln. Ausbeute 0.03 g. Mit der aus Gyrophor- und Lekanorsäure gewonnenen Verbindung (260°) gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

⁷ BISTRZYCKI u. KONSTANECKY, Ber. D. ch. G. 18, S. 1986.