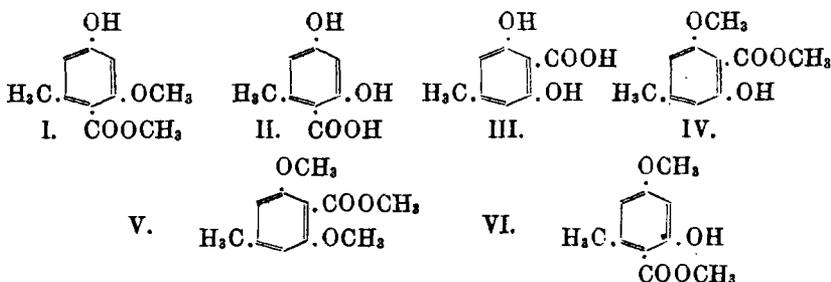


## 85. Ernst Späth und Karl Jeschki: Über das Sparassol.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 10. Januar 1924.)

Im Dezemberheft der »Berichte« erschienen zwei interessante Abhandlungen über ein Stoffwechselprodukt des Pilzes *Sparassis ramosa*. Die eine von Richard Falck<sup>1)</sup> behandelt die Isolierung dieser Verbindung, die Sparassol genannt wurde, aus der Reinkultur des Pilzes, die zweite Arbeit von E. Wedekind und K. Fleischer<sup>2)</sup>, hat die Aufklärung der Konstitution des Sparassols zum Gegenstand. Diese Autoren kommen auf Grund der Analyse, der Spaltung des Sparassols durch rauchende Salzsäure in Orcin- und Kohlensäure und einiger anderer Umwandlungen zur Konstitution I des Sparassols. E. Wedekind und K. Fleischer fassen das Sparassol als den 2-Methyläther-methylester der Orcin-carbonsäure auf, der sie nach älteren Literaturangaben die Formel II zuerteilen. Sie übersehen aber, daß nach E. Fischer und K. Hoesch<sup>3)</sup> die Konstitution der Orcin-carbonsäure durch die Formel III festgelegt erscheint. Wäre das Sparassol nach Wedekind und Fleischer der Methyläther-methylester der Orcin-carbonsäure, so müßte ihm die Formel IV zukommen. Aber auch dieser Schluß ist nicht zutreffend. Wedekind und Fleischer nehmen nämlich für den Aufbau des Sparassols die Orcin-carbonsäure deshalb an, weil die bei der Verseifung des Sparassols entstehende Säure vom Schmp. 165—166° nicht in Übereinstimmung steht mit der nach Herzig und Wenzel<sup>4)</sup> bei 145—146° schmelzenden Monomethyläther-orsellinsäure. Da aber nach neueren Angaben von E. Fischer und K. Hoesch die 4-Monomethyläther-orsellinsäure bei 170° schmilzt, kam dieser beträchtliche Unterschied der Schmelzpunkte, die eigentlich Zersetzungspunkte sind, in Fortfall, und es schien wahrscheinlicher, daß das Sparassol identisch sein konnte mit dem bereits bekannten, bei der gleichen Temperatur (68°) schmelzenden Monomethyläther-orsellinsäure-methylester, der durch Methylierung von Orsellinsäure mit Diazo-methan erhalten wird.



Da wir im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen derartige Verbindungen eben bearbeiten, haben wir den Monomethyläther-orsellinsäure-methylester aus synthetisch nach Hoesch gewonnener Orsellinsäure dargestellt und damit jene Umwandlungen vorgenommen, die E. Wedekind und K. Fleischer an ihrem Sparassol studiert hatten. Alle Derivate, die wir aus dem synthetischen Ester erhielten, waren mit den

1) B. 56, 2555 [1923].

2) B. 56, 2556 [1923].

3) A. 391, 349 [1912].

4) M. 24, 881 [1903].

entsprechenden Abkömmlingen des Sparassols im Schmelzpunkt gleich, wie die folgende Tabelle zeigt:

	Sparassol:	Methyläther- orsellinsäure- methylester:	Methyläther- -orcin-carbon- säure-methylester
	67—68°	67—68°	96—97°
Methyläther .	42—43.5°	41—42°	84—85°
Nitroprod. .	168—169°	168—169°	
Acetylprod. .	63—64°	63—64°	
Säure . . .	165—166°	167—168°	170°

Dagegen war der Dimethyläther-orcin-carbonsäure-methylester vom Methyläther des Sparassols verschieden. Die Angaben von Herzig und Wenzel über den Schmelzpunkt dieses Esters, die von E. Wedekind und K. Fleischer wegen der Abweichung vom Methyläther des Sparassols in Zweifel gezogen werden, können wir bestätigen. Die Konstitution dieser Verbindung muß aber durch V ausgedrückt werden. Daß bei der Darstellung dieses Esters keine Kernmethylierung eingetreten war — was wohl zu erwarten, aber zur Sicherstellung bewiesen werden mußte —, ergab sich, abgesehen von dem Resultat der Bestimmung nach Zeisel, auch daraus, daß aus der Jodwasserstoffsäure nach der Methoxyl-Bestimmung Orcin gewonnen werden konnte. Auf Grund der Untersuchungen von Wedekind und Fleischer über das Sparassol und der vorliegenden Ergebnisse über den Monomethyläther des Orsellinsäure-methylesters halten wir beide Verbindungen für identisch. Nun sind aber zwei strukturisomere Methyläther-orsellinsäure-methylester möglich (VI und I). Das Methylierungsprodukt der Orsellinsäure mit Diazo-methan vom Schmp. 67—68° konnte man mit großer Wahrscheinlichkeit als 4-Methyläther-orsellinsäure-methylester (VI) auffassen. Dafür sprach vor allem die Erfahrung von Herzig und Pollak bei der Methylierung der Polyoxy-benzol-carbonsäuren. Wir haben aber auch einen strengen Beweis für diese Annahme erbracht, indem wir nach Hoesch<sup>5)</sup> Orcylaldehyd in den Methyläther-orcylaldehyd, in welchem infolge der Möglichkeit der Cumarin-Bildung die freie Hydroxylgruppe sicher in *ortho*-Stellung zur Aldehydgruppe steht, überführten und diese Verbindung dann zur Everninsäure oxydierten. Damit war nach Hoesch die Konstitution der Everninsäure als 4-Methyläther-orsellinsäure eindeutig ermittelt. Da wir leicht feststellen konnten, daß der Methylester der Everninsäure identisch ist mit dem bei 67—68° schmelzenden Monomethyläther-orsellinsäure-methylester, war für uns kein Zweifel, daß dieser Verbindung und damit auch dem Sparassol die Konstitution VI zukommt. Über den direkten Vergleich dieser als identisch angesprochenen Substanzen werden jedenfalls die HHrn. Wedekind und Fleischer, denen wir das synthetische Präparat zur Verfügung stellten, berichten können. Die Angabe dieser Autoren, daß das Sparassol durch überschüssiges Diazo-methan in ätherischer Lösung nicht methylierbar sei, dürfte dahin zu korrigieren sein, daß es durch dieses Reagens ziemlich langsam weiter methyliert wird.

Bemerkenswert sind die chemischen Beziehungen des Sparassols zu einigen Flechtenstoffen, die ebenso wie das Sparassol durch Pilze gebildet werden. Wir halten es für wahrscheinlich, daß man durch zweckmäßige Aufarbeitung gewisser Flechten auch Sparassol aus ihnen isolieren wird.

<sup>5)</sup> B. 46, 886 [1913].

### Beschreibung der Versuche.

Vorerst wurde nach Gattermann und Köbner<sup>6)</sup> Orcin in Orcylaldehyd übergeführt und diese Verbindung nach Hoesch<sup>7)</sup> in glatter Reaktionsfolge in Orsellinsäure umgewandelt. Die Methylierung der Orsellinsäure erfolgte mit Diazo-methan ungefähr nach den Angaben von Herzig und Wenzel, ferner E. Fischer und K. Hoesch.

5 g Orsellinsäure wurden mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung, die aus 15 ccm Nitroso-methylurethan erhalten worden war, über Nacht stehen gelassen. Der Äther wurde nun mit Sodalösung und dann mit Ätzkali erschöpfend ausgezogen. Beim Ansäuern der ersteren Lösung bekamen wir in der Hauptsache Orsellinsäure-methylester und aus der zweiten Fraktion den 4-Methyläther-orsellinsäure-methylester bereits ziemlich rein vom Schmp. 64—66°. Durch Umlösen aus Äthylalkohol stieg der Schmp. 67—68°. Herzig und Wenzel finden für dieselbe Verbindung 63—65°, E. Fischer und K. Hoesch 68°.

Die Substanz bildet so wie Sparassol weiße, glänzende Nadeln von eigenartigem Geruch. Mit Wasserdampf ist die Verbindung gleichfalls flüchtig und wird so aus unreinen Fraktionen sogleich rein erhalten.

0.0891 g Sbst.: 0.2139 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_6O_2(OCH_3)_2$ . Ber.  $OCH_3$  31.63. Gef.  $OCH_3$  31.68.

Acetylprodukt: 0.3 g 4-Methyläther-orsellinsäure-methylester wurden mit einem Gemisch von 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 10 Min. auf 100° erhitzt. Beim Versetzen mit verd. Sodalösung erhielt man ein Öl, welches allmählich krystallinisch erstarrte. Nach dem Umlösen aus wenig Alkohol und Wasser wurden Krystalle vom Schmp. 63—64° erhalten. Der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial lag bei 35—45°.

0.0750 g Sbst.: 0.1463 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{10}H_8O_3(OCH_3)_2$ . Ber.  $OCH_3$  26.05. Gef.  $OCH_3$  25.75.

### Methylierung des

#### 4-Methyläther-orsellinsäure-methylesters.

0.5 g 4-Methyläther-orsellinsäure-methylester wurden mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung, die aus 3 ccm Nitroso-methylurethan entwickelt worden war, 44 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die dann erhaltene ätherische Lösung wurde erschöpfend mit Kalilauge ausgezogen und durch Ansäuern der alkalischen Lösung unveränderter 4-Methyläther-orsellinsäure-methylester zurückgewonnen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0.23 g eines Öles, welches nach dem Übergießen mit wenig Petroläther und Eintauchen in eine Kältemischung rasch krystallisierte. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 39—40°, nach dem Umlösen aus Petroläther bei 41—42°. Herzig und Wenzel hatten diese Verbindung bereits unrein in den Händen.

0.0312 g Sbst.: 0.1053 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_5O(OCH_3)_3$ . Ber.  $OCH_3$  44.30. Gef.  $OCH_3$  44.37.

#### 4-Methyläther-orsellinsäure (Everninsäure).

Die durch Verseifung von 4-Methyläther-orsellinsäure-methylester mit wäßriger Kalilauge erhaltene Säure schmolz nach dem Umlösen aus wäßrigem Methylalkohol bei 167—168°. E. Fischer und K. Hoesch finden für diese Verbindung den Schmp. 170°, während Herzig und Wenzel 145—146° angeben. Der Schmelzpunkt der durch Verseifung des Sparassols erhaltenen Säure liegt gleichfalls bei 165—166° unter Gasentwicklung. Er hängt von der Geschwindigkeit der Erhitzung ab.

<sup>6)</sup> B. 32, 278 [1899].

<sup>7)</sup> B. 46, 886 [1913].

0.0765 g Sbst.: 0.0973 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_7O_5(OCH_3)$ . Ber.  $OCH_3$  17.04. Gef.  $OCH_3$  16.79.

### Nitrierung des

#### 4-Methyläther-orsellinsäure-methylesters.

Dieselbe erfolgt nach den Angaben von E. Wedekind und K. Fleischer bei der Darstellung des Mononitro-sparassols. Wir lösten aus Methylalkohol um und erhielten gleichfalls ein bei 168—169° schmelzendes Mononitroderivat.

0.0484 g Sbst.: 0.0947 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_5O_4N(OCH_3)_2$ . Ber.  $OCH_3$  25.72. Gef.  $OCH_3$  25.82.

Derivate der Orcin-carbonsäure: Wir methylierten nach Herzig und Wenzel Orcin-carbonsäure durch mehrere Tage mit überschüssigem Diazo-methan und erhielten hierbei den bei 84—85° schmelzenden Dimethyläther-orcin-carbonsäure-methylester, für welchen die genannten Autoren den Schmp. 80—84° angeben.

0.0521 g Sbst.: 0.1735 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_5O(OCH_3)_3$ . Ber.  $OCH_3$  44.30. Gef.  $OCH_3$  44.01.

Die Jodwasserstoffsäure von der Methoxyl-Bestimmung wurde im Vakuum übergetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt das bei 106° schmelzende Orcin, das im Gemisch mit wasserfreiem Orcin keine Änderung des Schmelzpunktes gab.

Bei weniger langer Einwirkung von Diazo-methan auf Orcin-carbonsäure erhielt man in der Hauptsache den bereits von Herzig und Wenzel beschriebenen Methyläther-orcin-carbonsäure-methylester vom Schmp. 96—97°.

0.0490 g Sbst.: 0.1170 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_6O_2(OCH_3)_2$ . Ber.  $OCH_3$  31.63. Gef.  $OCH_3$  31.67.

Auch hier konnte aus dem Rückstand der Methoxyl-Bestimmung Orcin gewonnen werden.

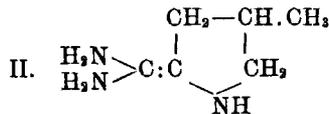
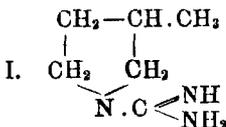
Durch Verseifung des Methyläther-orcin-carbonsäure-methylesters entsteht die bei 169—170° unter Kohlensäure-Entwicklung schmelzende Methyläther-orcin-carbonsäure.

## 86. Ernst Späth und Sigurd Prokopp: Über das Galegin.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 10. Januar 1924.)

Vor etwa 10 Jahren hat G. Tanret in einer bemerkenswerten Untersuchung aus dem Geisklee (*Galega officinalis*) eine alkaloid-artige Verbindung isoliert, welcher er den Namen Galegin gab. Er ermittelte die Formel dieser Base zu  $C_6H_{13}N_3$  und zeigte, daß dieselbe bei der Einwirkung von Barytlaug in 3-Methyl-pyrrolidin und Harnstoff zerfällt. Unter Zugrundelegung dieser Spaltreaktion hat dann dieser Autor auf die Formel I oder II des Galegins geschlossen; eine Entscheidung zwischen diesen beiden Konstitutionen konnte er aber nicht erbringen. Wir versuchten nun durch Synthese eine Klärung herbeizuführen.



<sup>1)</sup> Tanret, C. 1914, II 52, 146, 646, 721.