

wie stark die Löslichkeit in Wasser bei der intensiven Reinigung, d. h. Entsalzung, von Farbstoffen wie Kongorot, Kongorubin, Benzopurpurin, Nachtblau, Baumwollgelb usw. herabsinkt.

5. Die vorliegenden Beobachtungen erklären auch gewisse Ausnahmen von einer Regel, die der Verfasser vor längerer Zeit aufgestellt hat<sup>7)</sup>, gemäß der Farbverschiebungen in kolloiden Systemen bei Teilchen-Vergrößerung bathochrom verlaufen. Zu dieser Regel, die ein Analogon der bekannten Nietzkischen Regel für das kolloide Gebiet ist, haben sich neben sehr zahlreichen Bestätigungen<sup>8)</sup> anscheinend auch gewisse Ausnahmen ergeben, z. B. beim Sulfonycyanin, Pinachrom-Farbstoffen usw. Diese Farbstoffe schlagen bei Neutralsalz-Zusatz hypsochrom um. Da man bisher nur koagulierende, aber nicht peptisierende und dissolvierende Neutralsalz-Wirkungen auf Farbstoffe kannte bzw. in Rechnung zog, widersprachen diese Beispiele anscheinend der Regel. Voranstehende und analoge Versuche bei letzteren Farbstoffen zeigen, daß Neutralsalze auch peptisierend, d. h. dispersitäts-erhöhend, wirken können, so daß diese Ausnahmen der Regel doch gehorchen und sie erweitern.

6. Da diese hypsochromen Umschläge speziell der Kongosäure regelmäßig mit Auflösung oder Dispersitäts-Erhöhung verknüpft sind, erscheinen sie kolloidchemisch als Peptisationen oder Dissolutionen. Damit ist indessen nicht gesagt, daß rein chemische Faktoren hier etwa unbeteiligt wären. Die Ausnahmestellung der Ammoniumsalze weist bereits auf die Rolle chemischer Faktoren hin. Ferner liegt es nahe, das Verhalten von Farbsäuren mit dem der Amino-säuren zu vergleichen, wieweil letztere bekanntlich nach P. Pfeiffer besonders unter Löslichkeits-Erhöhung Neutralsalz-Verbindungen eingehen können. Versuche zur Darstellung solcher Neutralsalz-Verbindungen von Farbsäuren sind im Gang.

### 183. Yasuhiko Asahina und Setzuji Ihara: Untersuchungen über Flechtenstoffe, V.<sup>1)</sup>: Über die Konstitution der Thamnolsäure (I.).

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

(Eingegangen am 18. März 1929.)

Die Thamnolsäure wurde zuerst von Zopf<sup>2)</sup> in *Thamnotia vermicularis* entdeckt und als Erreger der Gelbfärbung des Thallus durch Alkali erkannt. Auch verschiedene *Cladonia*-Arten, wie *C. uncialis*, *C. sterepsilis*, *C. macilenta* v. *styracella* und *C. digitata*<sup>3)</sup>, die sich durch Alkali gelb färben, sind als thamnolsäure-haltig erkannt worden. Nach Hesse<sup>4)</sup> besitzt die Thamnolsäure die Zusammensetzung  $C_{20}H_{18}O_{11}$  und wird durch Erwärmen mit Barytwasser in Thamnolinsäure,  $C_{16}H_{20}O_9$ , Methylalkohol und Kohlensäure gespalten:  $C_{20}H_{18}O_{11} + 3H_2O = C_{16}H_{20}O_9 + CH_3 \cdot OH + 3CO_2$ . Ferner hat

<sup>7)</sup> Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2, 409 [1911].

<sup>8)</sup> Eine besonders schöne Bestätigung ist z. B. die Farbverschiedenheit des molekular-dispersen und kolloiden Chlorophylls nach R. Willstätter.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: C. 1925, II 1765; II. Mitteil.: C. 1926, II 2728; III. Mitteil.: C. 1927, II 265; IV. Mitteil.: Journ. Pharmac. Soc. Japan No. 561, Nov. 1928.

<sup>2)</sup> Hedwigia 1893, 66.

<sup>3)</sup> Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 265.

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 62, 430.

Hesse zeigt, daß die Thamnolsäure beim Kochen mit Alkali und Chloroform eine rote Lösung gibt, die grünlich fluoresciert. Dies weist darauf hin, daß diese Flechtensäure wohl einen Orcin- bzw.  $\beta$ -Orcin- oder einen ähnlichen Kern besitzt und sehr wahrscheinlich zur Depsid-Gruppe gehört.

Neuerdings haben wir *Cladonia flabelliformis* Flk. v. *polydactyla* (Flk.) Wainio<sup>5)</sup>, die in der Nähe der meisten vulkanischen Schwefelthermen Japans massenhaft vorkommt, chemisch untersucht und darin als Hauptbestandteile *l*-Usninsäure (0.34%) und Thamnolsäure (1.2%) aufgefunden. Die Eigenschaften unseres Thamnolsäure-Präparates stimmen gut mit den Literatur-Angaben überein. Dagegen zeigten die Analysenzahlen eine kleine Differenz im Vergleich mit denen von Hesse:

	Hesse	Asahina u. Ihara (durchschnittlich)
C	55.04, 54.85, 55.07	54.46
H	4.61, 4.24, 4.17	3.99

Um dies aufzuklären, haben wir auch aus *Thamnoia vermicularis*, die ebenfalls auf hohen Bergen Japans wächst, Thamnolsäure dargestellt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die beiden Präparate vollkommen identisch sind. Der höhere Kohlenstoff-Gehalt kommt wohl dadurch zustande, daß die Thamnolsäure ziemlich zersetzlich ist und beim unnötig langen Trocknen bei höherer Temperatur etwas Kohlensäure abspaltet und durch kohlenstoffreichere Substanz verunreinigt wird. Anfangs haben auch wir höhere Zahlen, ja sogar noch höhere als Hesse, gefunden; später haben wir uns aber überzeugt, daß diese unrichtig sind. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser Flechtensäure ist die ebullioskopische Molekulargewichts-Bestimmung unzuverlässig und ebenso die Rastsche Mikro-Methode, denn man bemerkt schon während des Erhitzens mit Campher die Entwicklung von Kohlensäure. Obwohl die Thamnolsäure sich mit Alkali gelb färbt und deshalb der Endpunkt der Neutralisation nicht ganz scharf ist, läßt sie sich doch mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und Hämatoxylin als Indicator annähernd titrieren. Wir erhielten hierbei die Zahlen 423 und 442, berechnet auf eine dreibasische Säure. Auch aus ihrer Methoxylzahl (rund 7%) läßt sich die Zahl 440 berechnen, wenn man das Vorhandensein von einer Methoxygruppe annimmt. Auf Grund dieser Erwägungen stellen wir für Thamnolsäure die Molekularformel  $C_{19}H_{16}O_{11}$  (C 54.3, H 3.8,  $CH_2O$  7.3, Mol.-Gew. 420) auf, die wir durch die Untersuchung der Spaltungsprodukte noch weiter gesichert haben.

Mit Phenyl- und *p*-Nitrophenyl-hydrazin kondensiert sich Thamnolsäure zu den entsprechenden Hydrazonen. Dies zeigt uns, daß sie eine Carbonylgruppe besitzt. Beim Zusammenbringen von Anilin und Thamnolsäure resultiert ein Anilin-Salz, das beim Schütteln mit verd. Säure sofort in seine Komponenten zerlegt wird; ausgeschlossen ist aber nicht, daß es sich hier in Wirklichkeit um ein Anil mit 1 Mol. Krystallwasser handelt.

Beim Erhitzen von Thamnolsäure mit Kaliumbicarbonat-Lösung, Barytwasser oder Kalilauge erhielten wir Orcin-monomethyläther und Everninsäure, neben viel dunkel gefärbtem Harz, aus dem wir nichts Bestimmtes isolieren konnten. Die sogenannte Thamnolinsäure von Hesse war nicht aufzufinden. Es ist zu bemerken, daß die Everninsäure je nach der Art und Weise des Umkrystallisierens verschiedene Schmelzpunkte

<sup>5)</sup> von Hrn. Sandstede bestimmt.

aufweist. In der Literatur findet man daher sehr schwankende Angaben, z. B. 145—146° nach Herzig, Wenzel und Kurzweil<sup>6)</sup>, 158° nach Hesse<sup>7)</sup>, 165—166° nach Späth und Jeschki<sup>8)</sup>, 170° nach E. Fischer und Hoesch<sup>9)</sup>. Wir ermittelten, daß die Säure nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther am höchsten schmilzt, nämlich bei 172°. Krystallisiert man dasselbe Präparat aus Wasser oder Alkohol um, so erhält man eine Substanz, die tiefer (bei 153°, 168° usw.) schmilzt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Everninsäure beim Kochen mit Lösungsmitteln spurenweise zersetzt wird und beim Auskrystallisieren (ausgenommen aus Petroläther) mit dem Zersetzungsprodukt hartnäckig verunreinigt ist. Sehr wahrscheinlich hat Hesse tatsächlich die Everninsäure in Händen gehabt, denn er gibt für seine „Thamnolinsäure“ den Schmelzpunkt 163° und die prozentische Zusammensetzung C 58.86 und H 5.91 an, während die Everninsäure einen damit fast übereinstimmenden Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt (C 59.3, H 5.5) aufweist.

Mit Anilin im Rohr auf 200° erhitzt, liefert die Thamnolsäure das Anilid der Everninsäure, welches durch Vergleich mit dem aus Everninsäure und Anilin dargestellten Produkt identifiziert wurde. Nach dem Erhitzen mit Methylalkohol ließ sich unter den Reaktionsprodukten nur Everninsäure-methylester nachweisen. Kocht man Thamnolsäure in einem offenen Gefäß mit Eisessig, so bleibt sie größtenteils unverändert; dagegen erleidet sie beim Erhitzen mit demselben Lösungsmittel im Rohr auf 150° eine tiefgreifende Zersetzung und liefert dann Orcin-monomethyläther, ferner Monomethyläther-*p*-orsellinsäure und eine in gelben Prismen krystallisierende Substanz C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, die wir Thamnol nennen. Die letztere ist von ausgeprägt saurer Natur und zugleich ein Aldehyd, da sie in Bicarbonat-, wie auch in Bisulfit-Lösung löslich ist und ein Anil, Phenylhydrazon und *p*-Nitrophenylhydrazon gibt.

Durch diese Eisessig-Spaltung wurde erst der zweite Kern der Thamnolsäure ausfindig gemacht. Was die Ausbeute an Thamnol anbetrifft, so blieb viel zu wünschen übrig. Aus 2 g Thamnolsäure (einer Portion von einem Rohr) konnten wir kaum 0.2 g rohes Thamnol gewinnen. Wenn wir nicht eine noch bequemere Methode hätten ausarbeiten können, so wäre die Untersuchung sehr langsam vor sich gegangen. Das Ziel wurde aber bald erreicht, als wir statt des Eisessigs Pelargonsäure anwendeten. Beim Erhitzen von Thamnolsäure mit Pelargonsäure in einem offenen Gefäß beginnt schon gegen 170° eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung, die durch weiteres Erhitzen bis auf 200° zu Ende geführt wird. Um nun das Thamnol zu isolieren, braucht man nur das dunkle Öl mit heißer Bisulfit-Lösung zu extrahieren, die letztere anzusäuern und mit Äther auszuschütteln. In dieser Weise erhielten wir aus 5 g Ausgangsmaterial ca. 2 g Roh-Thamnol. Bei der Wasserdampf-Destillation des Pelargonsäure-Gemisches blieb Orcin-monomethyläther zurück.

Der Zusammensetzung nach enthält das Thamnol ein Atom Sauerstoff mehr als das Atranol, welches von Pfau<sup>10)</sup> unter den Spaltungsprodukten des Atranorins entdeckt und als *p*-Orsellinaldehyd erkannt wurde. Auch die äußere Gestalt und die chemischen Eigenschaften des Thamnols sind denen des Atranols täuschend ähnlich. Beim Reduzieren des Thamnols nach Clemmensen erhielten wir ein Phenol C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, das gegen Alkali

<sup>6)</sup> Monatsh. Chem. **24**, 900.

<sup>7)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **57**, 245.

<sup>8)</sup> B. **57**, 471 [1924].

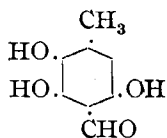
<sup>9)</sup> A. **391**, 347.

<sup>10)</sup> Helv. chim. Acta **9**, 650.

äußerst empfindlich ist. Wäre das Thamnol ein Oxy-atranol, so müßte das Reduktionsprodukt das Oxy- $\beta$ -orcin (1.4-Dimethyl-2.3.5-trioxy-benzol) sein. Da das letztere noch nicht in der Literatur beschrieben ist, so hat es der eine von uns mit Ishibashi<sup>11)</sup> synthetisch dargestellt; das Reduktionsprodukt des Thamnols erwies sich dann als vollkommen identisch mit dem Oxy- $\beta$ -orcin:

	Oxy- $\beta$ -orcin (synthet.)	Reduktionsprodukt des Thamnols	Misch- probe
Schmp. ....	158°	156—157°	156°
Triacetat, Schmp. ....	109°	108°	108°

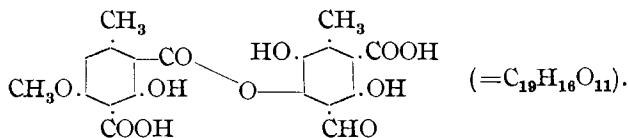
Hieraus folgt, daß dem Thamnol die nebenstehende Formel zukommt.



Eine andere, theoretisch mögliche Formel, in welcher sich die Methyl- und Aldehydgruppe in umgekehrter Stellung zueinander befinden, erscheint uns weniger wahrscheinlich.

Es wurden also als wichtige Spaltungsprodukte der Thamnolsäure drei Substanzen isoliert: Everninsäure, Monomethyläther - *p* - orsellinsäure und

Thamnol. Es fragte sich nun, ob diese beiden isomeren Monomethyläther-orsellinsäuren aus einem und demselben Kern oder aus von Anfang an verschiedenen Kernen herstammten. Es ist uns geglückt, diese Aufgabe in verhältnismäßig einfacher Weise zu lösen: Wir nahmen die Thamnolsäure in Kaliumbicarbonat-Lösung auf und erhitzen unter Zusatz von Natriumsulfit. Die dunkle Färbung der Lösung wurde von Zeit zu Zeit durch Hinzufügen von Natriumbisulfit aufgehellt. Beim Erkaltenlassen der angesäuerten Lösung schieden sich aus ihr lange Nadeln der Formel  $C_{10}H_{10}O_6$  ab, die sich gegen 205° unter starkem Aufbrausen zersetzten. Diese Nadeln sind eine Dicarbonsäure und gehen beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlensäure in Orcin-monomethyläther über. Diese Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure muß die Muttersubstanz der oben erwähnten Monomethyläther-orcin-monocarbonsäuren sein, indem sie, je nach den Bedingungen, bald die eine, bald die andere Carboxylgruppe abspaltet. Nach diesen Resultaten wollen wir die Konstitution der Thamnolsäure durch die folgende Formel ausdrücken, wobei die Stellung der Depsid-Bindung willkürlich gewählt ist:



### Beschreibung der Versuche.

Extraktion der Flechte *Cladonia flabelliformis* v. *polydactyla*.

Die zerschnittenen Flechten wurden zuerst mit Äther bei Zimmer-Temperatur erschöpfend extrahiert und dann die von Äther befreiten Thalli mit kaltem Aceton wiederholt ausgezogen. Beim Verdampfen des Äthers wurde ein gelber, krystallinischer Rückstand erhalten, den man in einer möglichst kleinen Menge Chloroform löste und die filtrierte Lösung dann mit dem 3—5-fachen Volumen Alkohol versetzte. Die hierdurch ausgefällte

<sup>11)</sup> vergl. die auf S. 1207 folgende Abhandlung.

Substanz bildet schöne gelbe Prismen vom Schmp. 200—201°. Die alkohol. Lösung derselben wird durch Spuren von Eisenchlorid rotbraun gefärbt. 0.1049 g Substanz, gelöst in 10 ccm Chloroform, drehten im 0.5-dm-Rohr bei 14° das polarisierte Licht um 2.40° nach links. Mithin  $[\alpha]_D^{14} = -457.6^{\circ}$ . Diese Eigenschaften stimmen mit denen der *l*-Usninsäure überein.

Der Aceton-Auszug wurde soweit eingengt, bis die Krystall-Abscheidung begann, und dann stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und die Mutterlauge nochmals verdampft, wobei sich eine weitere Menge Krystalle erhalten ließ. Wie unten beschrieben, stellen diese Krystalle Roh-Thamnolsäure dar. Aus 5.5 kg Flechten erhielten wir 16.6 g *l*-Usninsäure (0.34%) und 69.2 g Thamnolsäure (1.2%).

#### Thamnolsäure.

Zur Reinigung dieser Flechtensäure krystallisiert man am besten aus Aceton um. Das früher ebenfalls angewendete Umlösen aus Eisessig ist weniger geeignet, weil die daraus abgeschiedene Säure, besonders wenn sie in diesem Lösungsmittel etwas länger erhitzt wird, schmutzig violett gefärbt und ziemlich unrein ist. Läßt man eine gesättigte Aceton-Lösung freiwillig verdunsten, so erhält man schwach gelblich oder rötlich gefärbte, feine Prismen, die zwischen 212—214° unt. Zers. schmelzen. Die Säure ist in Äther sehr wenig, in Wasser gar nicht löslich. In Alkohol ist sie etwas löslich, und die Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlich rot gefärbt. Von Alkalicarbonat-Lösung, und namentlich von Alkalilauge, wird sie mit tief gelber Farbe aufgenommen. Beim Erwärmen mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform liefert sie eine rote Lösung, die grünlich fluoresciert.

Zum Vergleich haben wir 155 g Thalli von *Thamnia vermicularis* mit heißem Aceton extrahiert, wobei 9 g (6%) Roh-Thamnolsäure erhalten wurden, die nach dem Reinigen gelblichweiße Prismen vom Schmp. 211—213° bildeten. Die Eigenschaften und Reaktionen der so gewonnenen Säure stimmen mit denen der aus *Cladonia* erhaltenen völlig überein.

Präparat aus *Cladonia*, im Toluol-Bade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0.0974 g Sbst.: 0.1943 g CO<sub>2</sub>, 0.0353 g H<sub>2</sub>O. — 0.1142 g Sbst.: 0.2273 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O. — 0.1135 g Sbst.: 0.2273 g CO<sub>2</sub>, 0.0425 g H<sub>2</sub>O. — 0.0979 g Sbst.: 0.1960 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>. Ber. C 54.30, H 3.82. Gef. C 54.40, 54.28, 54.62, 54.50, H 4.05, 3.90, 3.99, 4.04.

Präparat aus *Thamnia*, im Toluol-Bade bis zur Gewichtskonstanz getrocknet: 0.0926 g Sbst.: 0.1864 g CO<sub>2</sub>, 0.0320 g H<sub>2</sub>O. — 0.0634 g Sbst.: 0.1265 g CO<sub>2</sub>, 0.0228 g H<sub>2</sub>O. — 0.0673 g Sbst.: 0.1338 g CO<sub>2</sub>, 0.0232 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>. Ber. C 54.30, H 3.82. Gef. H 54.90, 54.43, 54.22, H 3.87, 4.02, 3.86.

Titration (Hämatoxylin als Indicator): 0.0440 g Sbst.: 3.0 ccm *n*/<sub>10</sub>-KOH. — 0.0308 g Sbst.: 2.1 ccm *n*/<sub>10</sub>-KOH. — C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>. Mol.-Gew. Ber. 420, gef. 423, 442 (ber. als dreibasische Säure).

Methoxyl-Bestimmung: 0.1480 g Sbst.: 0.0781 g AgJ. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>(OCH<sub>3</sub>). CH<sub>3</sub>O ber. 7.37, gef. 6.95.

Thamnolsaures Anilin: Löst man 1 g Thamnolsäure in warmem Alkohol und versetzt mit 0.21 g Anilin, so erhält man beim Erkalten einen orangegelben, krystallinen Niederschlag, der bei 206—208° schmilzt. Er löst sich in Alkalilauge mit roter Farbe, die beim Erhitzen gelb wird.

0.0763 g Sbst.: 0.1639 g CO<sub>2</sub>, 0.0314 g H<sub>2</sub>O. — 0.0637 g Sbst.: 1.5 ccm N (21°, 753 mm). — 0.1205 g Sbst.: 0.0521 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>O<sub>11</sub>N. Ber. C 58.47, H 4.40, N 2.70, CH<sub>3</sub>O 6.0.  
Gef. „ 58.49, „ 4.60, „ 2.75, „ 5.7.

Das Anilin-Salz löst sich in viel Äther mit gelber Farbe, die beim Schütteln mit verd. Salzsäure entfärbt wird. Diese farblose Lösung hinterläßt beim Verdampfen die Thamnolsäure.

Phenyl-hydrizon der Thamnolsäure: 0.1 g Thamnolsäure wurde in 10 ccm Alkohol heiß gelöst und mit 0.1 g Phenyl-hydrazin versetzt. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Stehen schön gelbe Prismen vom Schmp. 173—174° ab.

0.0404 g Sbst.: 1.8 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{25}H_{22}O_{10}N_2$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.23.

*p*-Nitrophenyl-hydrizon der Thamnolsäure: Genau so wie das Phenyl-hydrizon dargestellt. Orangegelbe Krystalle vom Schmp. 238—239°.

0.0420 g Sbst.: 2.6 ccm N (17°, 756 mm).

$C_{25}H_{21}O_{12}N_3$ . Ber. N 7.55. Gef. N 7.12.

Beim Schütteln mit kalter verd. Salzsäure werden die beiden Hydrazone nicht angegriffen.

### Spaltung der Thamnolsäure mittels Alkalis: Bildung von Orcin-monomethyläther und Eversninsäure.

2 g Thamnolsäure wurden in 50 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst und unter Zusatz von Zinkstaub auf dem Sandbade 2 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtriert, mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung blieben 0.2 g braunes Öl zurück, das sich beim Umkrystallisieren aus Petroläther in farblose Blättchen vom Schmp. 61—63° verwandelte. Die Präparate, die bei mehreren Operationen erhalten worden waren, wurden vereinigt und der Destillation unterworfen. Hierbei ging zwischen 135—140° (8 mm) ein farbloses Öl über, das bald krystallinisch erstarrte und bei 63° schmolz. Es ist in Wasser und Soda-Lösung schwer löslich, in Alkohol, Äther, heißem Benzol und Alkalilauge leicht löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erwärmen mit Alkali und Chloroform wird eine rote Lösung erhalten, die grün fluoresciert.

0.0436 g Sbst.: 0.1110 g CO<sub>2</sub>, 0.0286 g H<sub>2</sub>O. — 0.0190 g Sbst.: 0.0320 g AgJ (nach Zeisel).

$C_7H_7O(OCH_3)$ . Ber. C 69.56, H 7.24, CH<sub>3</sub>O 22.44. Gef. C 69.43, H 7.24, CH<sub>3</sub>O 22.1.

Eine Mischprobe dieser Substanz mit reinem Orcin-monomethyläther schmolz bei 61—63°.

Die von Orcin-monomethyläther befreite, bicarbonat-alkalische Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei sich ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag (0.5 g) ausschied. Die Präparate aus mehreren Ansätzen wurden miteinander vereinigt und aus Petroläther fraktioniert krystallisiert. Zuerst schieden sich hierbei weiße Nadeln vom Schmp. 163° und dann beim Einengen schwach rötlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 171—172° aus, die beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Petroläther rein weiße, seidenglanzende Nadeln bildeten und ebenfalls bei 171—172° schmolzen. Die alkohol. Lösung nimmt mit Spuren Eisenchlorid eine rotviolette Farbe an, die beim Verdünnen mit Wasser in violett umschlägt. Beim Kochen mit Alkali und Chloroform entsteht eine rote Lösung, die grün fluoresciert. Eine Mischprobe mit aus Eversninsäure dargestellter Eversninsäure (Schmp. 170°) schmolz bei 170°.

0.0654 g Sbst.: 0.1420 g CO<sub>2</sub>, 0.0328 g H<sub>2</sub>O. — 0.0298 g Sbst.: 0.0340 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>O). Ber. C 59.30, H 5.55, CH<sub>3</sub>O 16.98. Gef. C 59.23, H 5.62, CH<sub>3</sub>O 15.1.

Titration: 0.0112 g Sbst.: 2.88 ccm n/80-KOH.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Mol.-Gew. ber. 182, gef. 184.

Beim Umkrystallisieren der Everninsäure vom Schmp. 171—172° aus Wasser wurden verschiedene Präparate erhalten, die bald bei 163—165°, bald bei 152—153° schmolzen. Diese niedriger schmelzenden Präparate zeigten aber ganz dieselben Reaktionen, wie das hochschmelzende und besaßen auch dieselbe Zusammensetzung:

0.0473 g Sbst. (Schmp. 163°): 0.1025 g CO<sub>2</sub>, 0.0237 g H<sub>2</sub>O: C 59.10, H 5.60. — 0.0762 g Sbst. (Schmp. 153°): 0.1660 g CO<sub>2</sub>, 0.0381 g H<sub>2</sub>O: C 59.20, H 5.42.

#### Spaltung der Thamnolsäure mittels Kaliumbicarbonats.

1 g Thamnolsäure wurde mit 5 g Kaliumbicarbonat und 5 ccm Wasser in ein Rohr eingeschlossen und 2 Stdn. im Wasserbade auf 90—95° erhitzt. Der tief gelb gefärbte Rohrinhalt wurde mit Wasser herausgespült und mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung blieben fast farblose Krystalle vom Schmp. 62° zurück, die sich als identisch mit Orcin-monomethyläther erwiesen. Die von letzterem befreite, carbonat-alkalische Lösung wurde angesäuert und die hierbei ausgeschiedene Substanz aus Petroläther umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung schmolz bei 170° und gab bei einer Mischprobe mit Everninsäure keine Schmelzpunkts-Depression.

#### Spaltung der Thamnolsäure mittels Barytwassers.

Man löst 2 g Thamnolsäure in 40 ccm Barytwasser, die 5 g krystallisiertes Barythydrat enthalten, und erhitzt 10 Stdn. unter Durchleiten von Wasserstoff im Wasserbade. Nach Entfernung des Bariums mittels Kohlensäure wurde die Lösung wie oben bei der Bicarbonat-Spaltung aufgearbeitet, wobei nur die Everninsäure (Schmp. 153°) mit Sicherheit nachgewiesen wurde.

#### Spaltung der Thamnolsäure mittels Anilins: Bildung von Everninsäure-anilid.

1 g Thamnolsäure wurde mit 20 g Anilin im Ölbad (Bad-Temperatur 170—200°) 3—4 Stdn. erhitzt, wobei vorübergehend eine starke Kohlensäure-Entwicklung eintrat. Dann wurde das Produkt durch Wasserdampf-Destillation von Anilin befreit, der Rückstand mit verd. Salzsäure angesäuert und von dunklem Harz abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit einer Bicarbonat-Lösung gewaschen, dann getrocknet und verdampft. Der so erhaltene, braunrote, halbflüssige Rückstand hinterließ beim Waschen mit Benzol eine Substanz, die beim Umkrystallisieren aus heißem Benzol ein schwach rötlich gefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 175° lieferte. Das Waschbenzol hinterließ beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand vom Schmp. 61°, welcher alle Eigenschaften des Orcin-monomethyläthers zeigte. Das Produkt vom Schmp. 175° entwickelte beim Kochen mit Alkali und Chloroform den charakteristischen Isonitril-Geruch.

0.0614 g Sbst. (Schmp. 175°): 0.1591 g CO<sub>2</sub>, 0.0310 g H<sub>2</sub>O. — 0.0645 g Sbst.: 3.2 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 70.00, H 5.87, N 5.45. Gef. C 70.05, H 5.64, N 5.60.

Zum Vergleich haben wir das Everninsäure-anilid dargestellt, indem wir 0.8 g Evernsäure mit 15 g Anilin 2 Stdn. auf 170—200° erhitzten und dann wie oben weiter verarbeiteten. Es hat sich dabei gezeigt, daß die so erhaltene Substanz mit den obigen Krystallen (Schmp. 175°) identisch ist.

#### Spaltung der Thamnolsäure mittels Methylalkohols.

2 g Thamnolsäure wurden mit 15 ccm Methylalkohol in ein Rohr eingeschlossen und 20 Stdn. auf 150° erhitzt. Dann wurde die ungelöst gebliebene Substanz abfiltriert und das Filtrat verdampft. Der ölige Rückstand wurde in Äther gelöst, mit Bicarbonat-Lösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Dabei blieb ein braunes, bald krystallinisch erstarrendes Produkt zurück, welches nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther fast farblose Nadeln vom Schmp. 67—68° bildete. Es ist in Wasser unlöslich. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid violett gefärbt. Eine Mischprobe mit synthetischem Everninsäure-methylester zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0.0765 g Sbst.: 0.1716 g CO<sub>2</sub>, 0.0438 g H<sub>2</sub>O. — 0.0684 g Sbst.: 0.0125 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 61.19, H 6.17, CH<sub>2</sub>O 31.63. Gef. C 61.05, H 6.36, CH<sub>2</sub>O 31.28.

#### Spaltung der Thamnolsäure mittels Eisessigs: Bildung von Monomethyläther-*p*-orsellinsäure und Thamnol.

2 g Thamnolsäure wurden mit 20 ccm Eisessig im Rohr 7 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres, wobei eine ziemlich starke Kohlensäure-Entwicklung stattfand, wurde der schwarze Inhalt mit wenig Eisessig herausgespült und dann im Vakuum zur Sirup-Konsistenz eingedampft. Der Sirup wurde zunächst mit kaltem Wasser extrahiert und die gelbe, wäßrige Lösung dann mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers blieben etwa 0.08 g gelber Krystalle (A) zurück. Das in Wasser unlösliche Spaltungsprodukt wurde mit je 30 ccm konz. Bisulfit-Lösung unter starkem Umschütteln in der Wärme wiederholt ausgelaugt, bis neu zugesetzte Bisulfit-Lösung nicht mehr gelb gefärbt wurde. Dann säuerte man die vereinigten Lösungen mit Salzsäure an und filtrierte die hierbei ausgeschiedene, grauweiße, krystallinische Substanz ab (B). Ausbeute 0.1 g. Das Filtrat wurde nun ausgesalzen und erschöpfend ausgeäthert. Die tief gelbe ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen einen gelben, krystallinischen Rückstand (0.15 g) (C). Der in Bisulfit-Lösung unlösliche Rest wurde schließlich in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung nacheinander mit Bisulfit-, Bicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Hierbei blieb eine kleine Menge dunkles Öl zurück, aus dem sich beim Stehen Krystalle ausschieden. Diese bildeten nach dem Abpressen auf Ton weiße Nadeln vom Schmp. 62—63° und erwiesen sich als identisch mit Orcin-monomethyläther.

#### Monomethyläther-*p*-orsellinsäure.

Die oben erwähnten Krystalle B verwandelten sich beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in weiße Nadeln vom Schmp. 171—172°. Diese waren in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol löslich, die alkohol. Lösung wurde durch Spuren Eisenchlorid rotviolett gefärbt. Beim Erhitzen spalteten sie Kohlensäure ab und lieferten Orcin-monomethyläther. Obwohl



die Eigenschaften der Substanz denen der Everninsäure täuschend ähnlich sind, so wird doch ein Misch-Schmelzpunkt der beiden Verbindungen stark herabgesetzt. Er liegt ungefähr bei  $130^{\circ}$ . Eine Mischprobe mit Monomethyläther-*p*-orsellinsäure zeigte dagegen keine Depression.

0.0139 g Sbst. neutralisierten 3.85 ccm  $n_{D}^{20}$ -KOH.

$C_9H_{10}O_4$ . Mol.-Gew. ber. 182, gef. 181.

Zur Darstellung der Monomethyläther-*p*-orsellinsäure.

Bei der Darstellung der *p*-Orsellinsäure nach der üblichen Methode durch Erhitzen von Orcin mit Bicarbonat erhielt Pfau<sup>12)</sup> ein unbefriedigendes Resultat; beim Arbeiten im kleinen Maßstabe fanden wir jedoch die alte Methode als vorteilhaft. Wir erhitzen ein Gemisch von 1 g Orcin und 4 g Kaliumbicarbonat im Rohr 5 Stdn. auf  $130^{\circ}$ . Aus dem Reaktionsprodukt konnten wir 0.83 g (71%) *p*-Orsellinsäure isolieren. Bezüglich ihres Schmelzpunktes existieren verschiedene Angaben. Wir haben gefunden, daß die reine *p*-Orsellinsäure bei  $171-172^{\circ}$  schmilzt und gegen  $176^{\circ}$  sich unter Kohlensäure-Abgabe zersetzt. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf eine Soda-Lösung der Säure haben wir den Methylester dargestellt; durch weiteres Einwirkenlassen von Diazo-methan auf diesen Ester läßt sich ein Gemisch von Mono- und Dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester gewinnen. Der mit Hilfe von alkohol. Kali aus diesem Gemisch isolierte Monomethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester (Schmp.  $95^{\circ}$ ) liefert beim Verseifen die freie Säure, die bei  $171-172^{\circ}$  schmilzt.

0.0160 g Sbst. neutralisierten 4.38 ccm  $n_{D}^{20}$ -KOH.

$C_9H_{10}O_4$ . Mol.-Gew. ber. 182, gef. 180.8.

#### Thamamol.

Durch Umlösen der oben erwähnten Krystalle A und C aus heißem Benzol wurde das Thamamol in Form von schön gelben, körnigen Krystallen erhalten. In der Benzol-Mutterlauge verblieb etwas Monomethyläther-*p*-orsellinsäure. Leichter läßt sich aber das Thamamol nach der folgenden Methode darstellen: 5 g Thamamolsäure werden mit 30 ccm Pelargonensäure in einem mit Luftkühler versehenen Kolben im Ölbad 3 Stdn. erhitzt. Gegen  $170^{\circ}$  bemerkt man eine lebhafte Kohlensäure-Entwicklung, die allmählich nachläßt; dann wird die Temperatur bis auf  $200^{\circ}$  gesteigert. Nach dem Erkalten extrahiert man das dunkelbraune Reaktionsprodukt wiederholt mit heißer Bisulfit-Lösung unter starkem Umschütteln, bis die Bisulfit-Lösung kaum noch gelb gefärbt wird. Dann zersetzt man die Bisulfit-Verbindung durch Zusatz von Salzsäure und extrahiert die Lösung erschöpfend mit Äther. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelber, krystallinischer Rückstand (2 g) zurück, den man aus Benzol umkrystallisiert. In der Benzol-Mutterlauge befindet sich etwas Monomethyläther-*p*-orsellinsäure.

Das aus Benzol umkrystallisierte Thamamol bildet schön gelbe, körnige Prismen vom Schmp.  $185^{\circ}$ . In Wasser ist es mit saurer Reaktion wenig löslich. In Alkalibicarbonat-, Alkalicarbonat-Lösung und namentlich in Alkalilauge löst es sich mit intensiv gelber Farbe. Aus einer Bisulfit-Lösung wird es durch Säure-Zusatz nicht gefällt. In Alkohol, Äther, Essigester und Pyridin ist es leicht, in kaltem Benzol schwerer löslich. Die alkohol.

<sup>12)</sup> Helv. chim. Acta 9, 667.

Lösung gibt mit Spuren Eisenchlorid eine grüne Färbung, die allmählich dunkler wird; auf Wasser-Zusatz geht die Farbe in olivgrün über, auf Zusatz von Bicarbonat schlägt die ursprüngliche grüne Farbe in dunkel weinrot um. Beim Erhitzen mit Alkali und Chloroform entsteht eine rote, aber nicht fluoreszierende Lösung. In konz. Schwefelsäure löst sich das Thamnol mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in gelb übergeht. Mit Phloroglucin und verd. Schwefelsäure erhitzt, liefert es eine orangerote Lösung bzw. einen braunen Niederschlag.

0.0613 g Sbst.: 0.1282 g CO<sub>2</sub>, 0.0270 g H<sub>2</sub>O. — 0.0692 g Sbst.: 0.1441 g CO<sub>2</sub>, 0.0316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 57.15, H 4.75. Gef. C 57.04, 56.79, H 4.92, 5.11.

Titration (Methylrot als Indicator): 0.0336 g Sbst.: 10.2 ccm *n*/<sub>50</sub>-KOH. — 0.0358 g Sbst.: 11.5 ccm *n*/<sub>50</sub>-KOH. — C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Mol.-Gew. ber. (als einbasisch) 168, gef. 179, 173.

Thamnol-anil: Beim Zusammenbringen von 0.4 g Thamnol und 1 ccm Anilin tritt die Kondensation sofort ein. Das durch Waschen mit Benzol von Anilin befreite Produkt bildet bräunliche Blättchen vom Schmp. 128—129°. Die alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid zunächst grün, dann gelbgrün gefärbt. Das Anil ist in Sodälösung unlöslich, in Alkalilauge löslich. Schüttelt man die ätherische Lösung desselben mit verd. Salzsäure und verdampft den Äther, so gewinnt man Thamnol zurück.

0.0531 g Sbst.: 0.1352 g CO<sub>2</sub>, 0.0256 g H<sub>2</sub>O. — 0.0692 g Sbst.: 3.7 ccm (20°, 764 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 69.10, H 5.38, N 5.76. Gef. C 69.44, H 5.39, N 6.10.

Thamnol-Phenyl-hydrazon: Krystallisiert beim Lösen von 0.5 g Thamnol und 0.5 g Phenyl-hydrazin in wenig Alkohol aus. Auf Ton mit Petroläther gewaschen, bildet es braunrote Schuppen, die bei 194° unt. Zers. schmelzen. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt.

0.0624 g Sbst.: 0.1494 g CO<sub>2</sub>, 0.0324 g H<sub>2</sub>O. — 0.0374 g Sbst.: 3.6 ccm N (19°, 764 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.12, H 5.46, N 10.84. Gef. C 65.3, H 5.81, N 11.14.

Thamnol-*p*-Nitrophenyl-hydrazon: Entsteht bei gelindem Erwärmen von 0.2 g Thamnol und 0.15 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in wenig Alkohol. Aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet es braunviolette Nadeln, die gegen 320° unt. Zers. schmelzen. Gibt beim Erwärmen mit Soda eine blutrote Lösung.

0.0482 g Sbst.: 0.0978 g CO<sub>2</sub>, 0.0204 g H<sub>2</sub>O. — 0.0412 g Sbst.: 4.9 ccm N (18°, 768 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 55.46, H 4.32, N 13.84. Gef. C 55.3, H 4.7, N 13.86.

Triacetyl-thamnol: 0.5 g Thamnol, gelöst in 3 ccm Pyridin, wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid versetzt und kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich dann ein öliges Produkt ab, das bald krystallinisch erstarrte. Aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bildet es büschelig verfilzte Nadeln vom Schmp. 133°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Mit Anilin verbindet sich das Acetylderivat sofort zu einer krystallinischen Substanz (Anil!) vom Schmp. 129°.

0.0565 g Sbst.: 0.1180 g CO<sub>2</sub>, 0.0263 g H<sub>2</sub>O. — 0.0374 g Sbst.: 0.0787 g CO<sub>2</sub>, 0.0172 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 57.15, H 4.75. Gef. C 56.96, 57.04, H 5.20, 5.14.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0138 g Sbst. in 0.96 g Campher: Δ = 20° (Durchschnitt von 5 Ablesungen).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Mol.-Gew. ber. 294, gef. 289.

Reduktion von Thamnol nach Clemmensen: Bildung von Oxy- $\beta$ -orcin.

0.15 g Thamnol wurden in 40 ccm 15-proz. Salzsäure eingetragen und unter Zusatz von 15 g Zink-Amalgam auf dem Sandbade erhitzt. Die Lösung färbte sich hierbei zunächst braunrot, war aber innerhalb 3—5 Stdn. vollkommen entfärbt. In dieser Zeit wurden noch 30 ccm Salzsäure und 15 g Zink-Amalgam in 2 Portionen zugesetzt und dann weitere 3—4 Stdn. gekocht. Schließlich wurde die Lösung vom ausgeschiedenen Harz abfiltriert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein öliges Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisiert, weiße Krystalle bildete. Der Schmelzpunkt der letzteren lag anfangs bei 153°, stieg aber bei längerem Aufbewahren im Exsiccator auf 157°. Diese Substanz löst sich in Wasser mit hell purpurroter Farbe, die beim Erwärmen oder durch Zusatz von Spuren Alkali dunkelviolett wird. Die alkohol. Lösung zeigt eine hellrote Färbung, die durch Spuren Eisenchlorid in gelb umschlägt. Sie reduziert ammoniakalische Silber-Lösung momentan. Beim Verreiben mit festem Ätzkali färben sich die Krystalle zunächst grün und dann dunkelviolett. Eine Mischprobe mit synthetischem Oxy- $\beta$ -orcin (vergl. die auf S. 1207 folgende Mitteilung) schmolz bei 156°.

0.0352 g Sbst.: 0.0804 g CO<sub>2</sub>, 0.0210 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.23, H 6.53. Gef. C 62.3, H 6.67.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.0352 g Sbst. in 0.1082 g Campher:  $\Delta = 24.5^\circ$ . — C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Mol.-Gew. ber. 154, gef. 148.

Acetylderivat: 0.2 g des Reduktionsproduktes wurden in 10 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 2 Tropfen konz. Schwefelsäure im Wasserbade 20 Min. auf 60—70° erwärmt. Dann wurde das Produkt mit Wasser gefällt und der hierbei erhaltene, anfangs klebrige, allmählich krystallinisch werdende Niederschlag aus verd. Alkohol umgelöst. Die so gereinigte Substanz bildet, auf Ton mit Petroläther gewaschen, ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 107—108°. Eine Mischprobe mit dem synthetischen Triacetat des Oxy- $\beta$ -orcins schmolz bei 108°.

Spaltung der Thamnolsäure mittels Natriumsulfits: Bildung von Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure.

1 g Thamnolsäure wurde in 10 ccm 4-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung gelöst, mit 10 ccm 10-proz. Natriumsulfit-Lösung versetzt und unter Rückfluß 3 Stdn. auf dem Sandbade gekocht. Die bald eintretende starke Schwärzung wurde durch Zusatz von möglichst wenig Natriumbisulfit aufgehellt. Die braunschwarze Lösung wurde dann noch heiß filtriert, mit Salzsäure stark angesäuert und vom sofort entstandenen flockigen Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten eine in Nadeln krystallisierte Substanz (D) aus. Die von (D) abfiltrierte, stark saure Lösung wurde mit Äther erschöpft und die ätherische Lösung eingengt, wobei noch kleine Mengen derselben Krystalle (D) erhalten wurden. Die Ausbeute an letzteren betrug im ganzen 0.25—0.3 g. Das ätherische Filtrat wurde nun zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser extrahiert und die gelbe wäßrige Lösung ausgeäthert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung wurde ein gelber, krystallinischer Rückstand erhalten (0.15 g), der gegen 182° schmolz und sich in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid grün färbte (Thamnol!).

Die Krystalle (D), aus Äther umkrystallisiert und auf Ton mit Petroläther gewaschen, bildeten hell bräunliche Nadeln und schmolzen bei 205—206° unter starker Kohlensäure-Entwicklung. Diese Substanz löst sich sowohl in Alkali, als auch in Soda-Lösung farblos. Sie ist in Alkohol leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot bis weinrot gefärbt. Im Probierrohr über freier Flamme erhitzt, spaltet sie Kohlensäure ab und gibt Orcinmonomethyläther (Schmp. 62°).

0.0632 g Stbst.: 0.1224 g CO<sub>2</sub>, 0.0285 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 52.82, H 4.56.

Titration: 0.0176 g Stbst. neutralisierten 1.52 ccm  $n/_{10}$ -KOH.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Mol.-Gew. ber. 226, gef. 231.

#### 184. Yasuhiko Asahina und Ei-iti Ishibashi: Über Oxy- $\beta$ -orcin (1.4-Dimethyl-2.3.5-trioxy-benzol).

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

(Eingegangen am 18. März 1929.)

Bei der Untersuchung der Thamnolsäure haben Asahina und Ihara<sup>1)</sup> mit einer Verbindung zu tun gehabt, die das bisher noch unbekante Oxy- $\beta$ -orcin zu sein schien. Die Darstellung des in Frage stehenden Dimethyl-oxy-hydrochinons gelingt nach der Thieleschen allgemeinen Methode sehr leicht:

##### Triacetat des Oxy- $\beta$ -orcins.

6 g *p*-Xylochinon werden mit 50 g Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 5 g konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Farbe des Chinons verschwunden ist. Dann gießt man das Produkt in Wasser ein, saugt den krystallinischen Niederschlag ab und löst ihn aus heißem Xylol um. Die so gereinigte Substanz bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 108° und ist in den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich.

0.0895 g Stbst.: 0.1970 g CO<sub>2</sub>, 0.0451 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 60.00, H 5.71. Gef. C 59.78, H 5.63.

##### Oxy- $\beta$ -orcin.

4 g Triacetat wurden in 70 g konz. Salzsäure, die mit 70 ccm Wasser verdünnt war, eingetragen und auf dem Drahtnetz gekocht, bis sich die Substanz klar aufgelöst hatte, was etwa 20 Min. in Anspruch nahm. Dann wurde das Produkt noch mit etwas Wasser verdünnt und mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung ergab sich ein hell rötlich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der, aus Benzol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 158° bildete. Ausbeute 1.3 g. In Wasser löst sich das Oxy- $\beta$ -orcin leicht mit purpurroter Farbe, die beim Erwärmen oder durch Spuren Alkali in dunkelvioletten übergeht. In Äther und Alkohol ist es ebenfalls leicht löslich; durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung goldgelb gefärbt, auf Zusatz von Bicarbonat schlägt die Farbe in dunkelbraun um. Trägt man die Krystalle in eine Chlorkalk-Lösung

<sup>1)</sup> vergl. voranstehende Abhandlung.