

beim Destillieren im Vakuum Sphaerophorol-dimethyläther, ein Öl vom Sdp.₅ 150°. Ausbeute 10 g. Zum Identifizieren wird eine Probe mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, wobei man leicht 6-Methoxy-2-(*n*-)heptyl-1.4-benzochinon¹⁰⁾ (gelbe Nadeln vom Schmp. 67°) erhält.

Sphaerophorol: Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure genau so wie bei Divarin und Olivetol liefert 5 g Sphaerophorol-dimethyläther etwa 4 g eines Öls vom Sdp.₅ 175—176°. Aus Wasser umgelöst, bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 57°, die sich durch Mischschmp.-Bestimmung als identisch mit dem natürlichen Sphaerophorol erweisen.

67.80 mg Sbst. (wasserhaltig): 5.210 mg Gew.-Verlust (bei 80° im Vakuum).

$C_{13}H_{20}O_2 + H_2O$. Ber. H_2O 7.96. Gef. H_2O 7.69.

3.755 mg Sbst. (wasserfrei): 10.295 mg CO_2 , 9.680 mg H_2O .

$C_{13}H_{20}O_2$. Ber. C 74.94, H 9.68. Gef. C 74.77, H 9.59.

Tribrom-sphaerophorol: Dargestellt durch Zusatz von überschüssigem Brom in Eisessig. Farblose Nadeln vom Schmp. 75° (aus Eisessig).

0.1238 g Sbst.: 0.1541 g AgBr (nach Carius).

$C_{13}H_{17}O_2Br_3$. Ber. Br 53.54. Gef. Br 52.96.

301. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXIX. Mitteil.: Über die Usninsäure (I. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 20. Mai 1936.)

Durch die schöne analytische Untersuchung von Schöpf und Heuck¹⁾ wurde gezeigt, daß das Gerüst der Usninsäure ein kondensiertes System aus Phloroglucin und Furan darstellt. Dann haben Curd und Robertson²⁾ durch sorgfältige synthetische Arbeiten die Konstitution der 2 wichtigsten Abbauprodukte der Usninsäure, der Usnetinsäure (I) und der Pyro-usninsäure (II) aufgeklärt, wobei aber die gegenseitige Stellung der Essigsäure- und der Methyl-Gruppe am Furan-Kern unentschieden blieb.

Um diesen wichtigen Punkt aufzuklären, haben wir in der vorliegenden Arbeit versucht, die Usnetinsäure bzw. die Pyro-usninsäure durch teilweises Aboxydieren des Phloroglucin-Kerns in das einfache Furan-Derivat überzuführen. Wie seinerzeit Wessely und Kallab³⁾ aus dem Pimpinellin Furan-2.3-dicarbonsäure gewonnen haben, ließen wir auf Usnetinsäure oder auf Pyro-usninsäure Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung einwirken. Erwartungsgemäß haben wir eine Dicarboxy-methylfuran-essigsäure (III) erhalten, deren Trimethylester eine Isonitroso-Verbindung (IV) liefert. Wird die letztere zur freien Säure verseift und mit Essigsäure-anhydrid gekocht⁴⁾, so wird ein Nitril der Dicarboxy-methyl-furan-carbonsäure (V) erhalten. Durch Decarboxylieren des letzteren entsteht ein Öl, das wohl das Methyl-furan-carbonsäure-nitril VI sein dürfte. Wegen Mangel an Material haben wir es nicht gereinigt, sondern ohne weiteres verseift, wobei wir die Bildung der Elsholtzia-Säure (3-Methyl-furan-

¹⁾ A. 459, 233 [1927]. ²⁾ Journ. chem. Soc. London 1933, 437, 714, 1173.

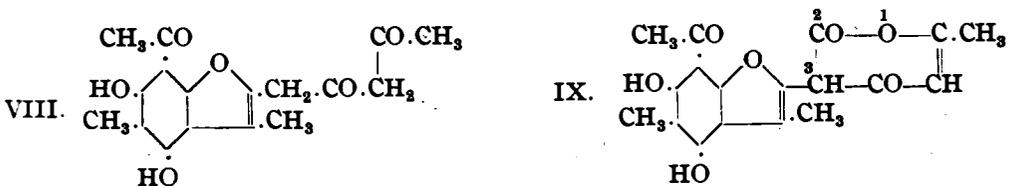
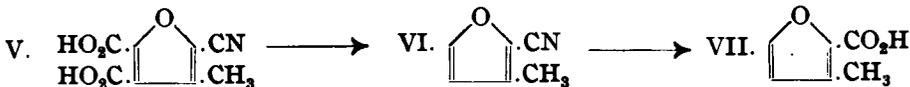
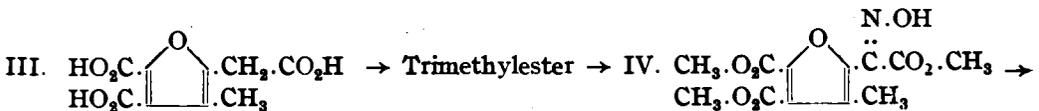
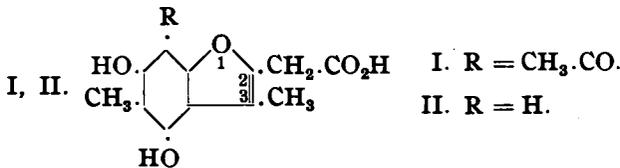
³⁾ Monatsh. Chem. 59, 161 [1932].

⁴⁾ Reichstein u. Zschokke, Helv. chim. Acta 14, 1270 [1931].

2-carbonsäure⁵⁾ (VII) festgestellt haben. Hieraus folgt, daß die Essigsäure-Gruppe in 2- und die Methyl-Gruppe in 3-Stellung des Furan-Kerns sitzt.

Wie Schöpf schon darauf hingewiesen hat, ist die sog. Decarbo-usninsäure keine Carbonsäure, sondern ein Enol mit 4 acetyl-ersetzbaren Wasserstoffatomen. Da die Usnetinsäure $C_{14}H_{14}O_6$ aus der Decarbo-usninsäure durch Aceton-Spaltung entsteht, so kommt der Decarbo-usninsäure die Konstitution VIII zu. Daß sie ein β -Diketon ist, ist aus der Widmannschen Arbeit⁶⁾ ersichtlich, nach welcher sie ein grünes, unlösliches Kupfersalz, ein Oxim-anhydrid (Isoxazol-Derivat!) liefert und ein Diphenyl-hydranon-anhydrid $C_{17}H_{16}O_3 (N_2H.C_6H_5)_2$, welches wohl als ein Pyrazol-Derivat anzusehen ist. Hierzu können wir noch einen Beweis beifügen. Durch Einwirkung von *o*-Phenylendiamin in saurer Lösung ergibt die Decarbo-usninsäure ein tief violett gefärbtes Kondensationsprodukt, was nach Thiele und Steimmig⁷⁾ eine charakteristische Reaktion von β -Diketonen ist. Da die Usninsäure mit *o*-Phenylendiamin keinen Farbstoff liefert, so besitzt sie keine freie β -Diketon-Gruppe, woraus man schließen darf, daß die in Lacton-Form befindliche Carboxyl-Gruppe der Usninsäure an der β -Diketon-Seitenkette der Decarbo-usninsäure verankert ist.

Mit Rücksicht auf diese Tatsachen haben wir für die Usninsäure die Konstitution IX, eines substituierten Cumarons mit einer dehydracetsäureartigen Pyronon-Seitenkette aufgestellt. Das asymmetrische Zentrum bildet das Kohlenstoffatom 3 des Pyronon-Kerns, dessen Racemisierung auf die Enolisierbarkeit der nebenstehenden Keto-Gruppe zurückzuführen ist.



⁵⁾ Acta phytochim. 2, 21 [1924—1926]; C. 1924 II, 1694; Helv. chim. Acta 14, 1277 [1931]. ⁶⁾ A. 810, 269—274 [1900]. ⁷⁾ B. 40, 955 [1907].

Beschreibung der Versuche.

Oxydation von Usnetinsäure und Pyro-usninsäure mit Wasserstoffperoxyd. 4.5-Dicarboxy-3-methyl-furan-2-essigsäure (III).

3 g Usnetinsäure werden in 100 ccm 3-proz. Kalilauge gelöst und mit 40 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Lösung erwärmt sich von selbst und färbt sich zunächst olivgrün, dann dunkelviolett; nach einigem Stehenlassen wird sie auf 80° erwärmt und solange portionsweise Wasserstoffperoxyd zugefügt, bis das Gemisch hellgelb geworden ist, was nach Zugabe von 50—60 ccm Peroxyd-Lösung in 5—7 Stdn. der Fall ist. Dann wird die Lösung abgekühlt, angesäuert, ausgesalzen und 5-mal mit Essigester ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der zuvor entwässerten Essigester-Lösung verbleibt ein Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrt und dann abgesaugt wird. Roh-Ausbeute höchstens 0.4 g. Zur Reinigung wird in Essigester gelöst und darauf Petroläther bis zur Trübung zugefügt. Die hierdurch ausgeschiedene Substanz bildet farblose, glänzende Täfelchen oder Prismen, die sich gegen 220° verfärben und bei 251—252° unter Aufbrausen schmelzen. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol leicht, in Essigester, Äther und Chloroform schwer, in Petroläther und Benzol fast unlöslich.

3.955 mg Sbst.: 6.860 mg CO₂, 1.160 mg H₂O. — 0.1184 g Sbst. verbraucht.: 15.14 ccm 0.1-n. KOH (Phenolphthalein).

C₉H₈O₇. Ber. C 47.37, H 3.51, Mol.-Gew. 228.

Gef. „ 47.30, „ 3.28, „ 245 (3-bas.).

Nach dem gleichen Verfahren erhält man aus 3 g Pyro-usninsäure im günstigsten Fall bis 0.8 g der Säure III.

Trimethylester: Dargestellt durch Behandlung der Säure III mit ätherischem Diazomethan. Farbloses, dickes Öl vom Sdp.₁₀ 193—195°, Sdp.₂ 162°.

2.135 mg Sbst.: 4.180 mg CO₂, 1.040 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₇. Ber. C 53.33, H 5.19. Gef. C 53.40, H 5.45.

Isonitroso-Verbindung IV.

Eine Auflösung von 0.8 g des Trimethylesters in etwa 2 ccm absol. Alkohol läßt man unter Eiskühlung in ein Gemisch von 0.07 g Natrium in 5 ccm Alkohol und 0.33 g Amylnitrit eintropfen. Die so erhaltene dunkelbraune Lösung, aus der sich bald ein krystallinisches Pulver ausscheidet, wird am anderen Tag mit 30 ccm Wasser versetzt, von der bleibenden Trübung durch Ausschütteln mit Äther befreit, mit verd. Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt die Isonitroso-Verbindung als hellbrauner Syrup. Ausbeute 0.8 g.

4.5-Dicarboxy-3-methyl-furan-2-carbonsäure-nitril (V).

Beim Verseifen mit verdünnter Kalilauge liefert 1 g der Isonitroso-Verbindung etwa 0.6 g freie Tricarbonsäure, die ohne weiteres mit 1 ccm Essigsäure-anhydrid vermischt und auf 120° erhitzt wird, wobei eine vorübergehende, ziemlich starke Kohlensäure-Abspaltung eintritt. Dann wird die Acetanhydrid-Lösung verdampft, der Rückstand mit wenig Benzol angerührt und im Eisschrank stengelassen. Die so ausgeschiedene Substanz (0.4 g) bildet beim Umlösen aus Essigester durch Petroläther-Zusatz farblose, derbe Täfelchen, die gegen 165° sintern, sich bei 171—172° verflüssigen, aber

bald zu einer weißen Masse erstarren, um endlich bei weiterem Erhitzen auf 260° wieder zu schmelzen. Sie ist in Alkohol und warmem Wasser leicht, in Benzol schwer löslich, in Petroläther fast unlöslich. Die Lassaiguesche Stickstoff-Probe fällt positiv aus.

3.750 mg Sbst.: 6.725 mg CO₂, 0.970 mg H₂O.

C₉H₈O₆N. Ber. C 49.23, H 2.56. Gef. C 48.91, H 2.89.

Überführung des Nitrils V in die Elsholtzia-Säure (VII).

0.2 g des Nitrils V werden unter Zusatz von wenig Kupferbronze mit 1 ccm Chinolin vermischt, einige Min. auf 210° erhitzt und dann samt dem Chinolin destilliert. Das Destillat wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung durch Schütteln mit verd. Salzsäure von Chinolin befreit und verdampft. Der bräunliche Rückstand, der 3-Methyl-furan-2-carbonsäurenitril (VI) sein dürfte, wird ohne weiteres mit heißem, methanol. Kali verseift. Dieses Verseifungsprodukt bildet, aus Petroläther umgelöst, farblose Nadeln, die für sich oder gemischt mit der Elsholtzia-Säure (Schmp. 135°) bei 133° schmelzen. Aus der wäbr. Lösung fällt durch Eisenchlorid ein orangegelber, flockiger Niederschlag⁸⁾.

Kondensation von Decarbo-usninsäure mit *o*-Phenylendiamin.

Zu einer Auflösung von 0.3 g *o*-Phenylendiamin in einem Gemisch von 1.5 ccm Alkohol und 0.5 ccm Eisessig fügt man eine Suspension von 0.9 g Decarbo-usninsäure in 5 ccm Alkohol allmählich hinzu und schüttelt so lange, bis die Krystalle vollständig gelöst sind. Aus der dunkelvioletten Lösung fällt beim Verdünnen mit 30 ccm Wasser ein schmutzig brauner Niederschlag, der sich auf Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure in fast schwarze, glänzende Nadeln verwandelt. Dieses Salz sintert beim Erhitzen bei 260° und zersetzt sich bei 274—275° unter Aufbrausen. Es löst sich in warmem Alkohol mit dunkelvioletter Farbe.

5.030 mg Sbst.: 0.263 ccm N₂ (11°, 763 mm). — 3.685 mg Sbst.: 1.350 mg AgCl.
C₂₂H₂₃O₄N₂, HCl. Ber. N 6.55, Cl 8.30. Gef. N 6.31, Cl 9.06.

⁸⁾ Reichstein, Zschokke u. Goerg, *Helv. chim. Acta* 14, 1282 [1931].