

in Alkohol mit Eisenchlorid rot. Wird 0.1 g mit 0.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin in wenig Alkohol gelöst und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, so scheidet sich beim Abkühlen das Hydrazon ab, gelbe Tafeln vom Schmp. 163° (aus Alkohol).

4.075 mg Hydrazon: 0.243 ccm N (759 mm, 18°).

$C_{32}H_{37}O_6N_3$. Ber. N 6.91. Gef. N 6.99.

Dicarbäthoxy-imbricarsäure: 0.5 g Carbäthoxy-imbricaraldehyd werden wie der Perlatolinaldehyd carbäthoxyliert und in Acetonlösung mittels Permanganats oxydiert. Die so erhaltene Dicarbäthoxy-imbricarsäure bildet farblose Prismen vom Schmp. 102—103° (aus Benzol-Lösung durch Petroläther-Zusatz gefällt). Ausb. 0.2 g.

3.590 mg Sbst.: 8.210 mg CO_2 , 2.170 mg H_2O .

$C_{29}H_{36}O_{11}$. Ber. C 62.11, H 6.47. Gef. C 62.37, H 6.76.

Imbricarsäure: 0.15 g Dicarbäthoxylat werden in 2 ccm Aceton gelöst, mit 4 ccm *n*-NaOH versetzt und bei Raumtemperatur 2 Stdn. stehen gelassen. Aus der angesäuerten Lösung fällt beim Verjagen des Acetons im Vak. das freie Depsid, das, aus Benzol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 122° bildet. Ausb. 0.1 g. Eine Mischprobe mit der natürlichen Imbricarsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.665 mg Sbst.: 8.920 mg CO_2 , 2.310 mg H_2O .

$C_{23}H_{26}O_7$. Ber. C 66.32, H 6.78. Gef. C 66.38, H 7.05.

Dimethyläther-imbricarsäure-methylester: Dargestellt durch Permethylieren mittels Diazomethans. Farblose Nadeln vom Schmp. 86—87.5° (aus Methanol).

3.580 mg Sbst.: 8.956 mg CO_2 , 2.355 mg H_2O .

$C_{26}H_{34}O_7$. Ber. C 68.07, H 7.47. Gef. C 68.30, H 7.36.

313. Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXVI. Mittel.: Synthese der Divaricat- und Anziasäure.

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

(Eingegangen am 9. Juli 1937.)

Die Divaricatsäure, eine Komponente der Divaricat- und Sekikasäure, wurde schon lange von Sonn¹⁾ synthetisiert. Als Ausgangsmaterial benutzten wir nun das jetzt leichter zugänglich gewordene Divarin²⁾, indem wir dessen Aldehyd nach Carbäthoxylieren zur Säure oxydierten. Der daraus dargestellte Divarsäure-methylester liefert bei partiellem Methylieren mittels Jodmethyls und Kaliumcarbonats in Aceton den Divaricatsäure-methylester.

Ebenso gut bewährte sich die früher ausgearbeitete Methode bei der Synthese der Divaricatsäure. Wird das Carbäthoxy-divaricatsäurechlorid mit Divarinaldehyd gekuppelt, so entsteht der Carbäthoxy-divaricat-aldehyd, welcher sich nach weiterem Carbäthoxylieren zur Dicarbäthoxy-divaricatsäure oxydieren läßt. Das daraus durch Entcarbäthoxylieren erhaltene Depsid erwies sich als identisch mit der natürlichen Divaricatsäure.

Zur Synthese der Anziasäure³⁾ wurde das Dicarbäthoxy-olivitol-carbonsäurechlorid mit Olivitolaldehyd gekuppelt und der so erhaltene Dicarb-

¹⁾ B. **64**, 1851 [1931].

²⁾ B. **69**, 1643 [1936].

³⁾ B. **68**, 1705 [1935].

äthoxy-anzia-aldehyd nach weiterem Carbäthoxylieren zur Tricarbäthoxy-anziasäure oxydiert. Versucht man diese durch Alkalilauge zu entcarbäthoxylieren, so wird die Depsidbindung mit angegriffen. Erst durch Anwendung von alkoholischer Baryt- oder Kaliumcarbonat-Lösung gelangt man zum Ziel.

Beschreibung der Versuche.

Synthese der Divaricatsäure.

Dicarbäthoxy-divarsäure: 3.5 g des öligen Dicarbäthoxy-divarinaldehyds werden in 30 ccm Aceton gelöst und bei 40° unter Umrühren mit einer Lösung von 8 g Permanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Dann wird der Manganschlamm durch Einleiten von schwefliger Säure in Lösung gebracht, das Aceton im Vak. entfernt und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand (2.5 g) bildet beim Umlösen aus Benzol-Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 81°.

3.745 mg Sbst.: 7.750 mg CO₂, 2.005 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₈. Ber. C 56.47, H 5.93. Gef. C 56.44, H 5.99.

Divaricatsinsäure: Die aus dem oben erhaltenen Dicarbäthoxyolat durch Entcarbäthoxylieren dargestellte Divarsäure (Schmp. 179°) liefert beim Behandeln mit Diazomethan den Methylester (Schmp. 78°)⁴). 0.7 g des Methylesters werden mit 5 ccm Jodmethyl in 10 ccm Aceton unter Zusatz von 0.5 g Kaliumcarbonat einige Stdn. erhitzt. Beim Verdampfen der Aceton-Lösung verbleibt ein öliger Rückstand, der beim Verseifen mit Kalilauge und Ansäuern die freie Säure liefert. Farblose Nadeln vom Schmp. 157° (aus Benzol). Ausb. 0.7 g. Eine Mischprobe mit der Divaricatsinsäure aus Divaricatsäure zeigt keine Schmp.-Depression.

Dicarbäthoxy-divaricataldehyd: 1.6 g Carbäthoxy-divaricatsinsäure⁵) werden mittels Thionylchlorids in das Säurechlorid übergeführt. Dann löst man das letztere in 5 ccm Pyridin, versetzt bei -15° mit 1.02 g Divarinaldehyd (in 3 ccm Pyridin) und läßt 2 Tage stehen. Man gießt das Gemisch in eiskalte 2-n. Salzsäure, äthert aus, wäscht den Äther mit Bicarbonatlösung und verdampft. Der Rückstand (Monocarbäthoxy-divaricataldehyd) bildet ein bräunliches Öl, dessen alkohol. Lösung sich mit Eisenchlorid weinrot färbt. Ausb. 2.2 g.

Zum weiteren Carbäthoxylieren werden 2 g des letzteren in 8 ccm Pyridin gelöst und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz mit 2 g Chlorkohlensäureäthylester versetzt. Beim Ansäuern und Ausäthern wird der Dicarbäthoxy-divaricataldehyd als Öl erhalten. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

Dicarbäthoxy-divaricatsäure: 2.2 g oben erhaltenen Aldehyds werden in 30 ccm Aceton gelöst und bei 45° mit 2 g Kaliumpermanganat (in 25 ccm Wasser) versetzt. Nach völliger Zersetzung des Permanganats wird das Reaktionsgemisch mit schwefliger Säure entfärbt, im Vak. von Aceton befreit und ausgeäthert. Aus Benzol-Petroläther umgelöst, bildet das Oxydationsprodukt farblose Prismen vom Schmp. 101°. Ausb. 1 g. Eine Mischprobe mit dem Dicarbäthoxyolat der Divaricatsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.730 mg Sbst.: 8.315 mg CO₂, 2.050 mg H₂O.

C₂₇H₃₂O₁₁. Ber. C 60.88, H 6.06. Gef. C 60.80, H 6.15.

⁴) B. 68, 1131 [1935].

⁵) B. 68, 1136 [1935].

Divaricatsäure: 0.5 g Dicarbäthoxylat werden unter Zusatz von wenig Alkohol in 10 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und nach $\frac{1}{2}$ Stde. unter Eiskühlung angesäuert. Das Ausgeschiedene bildet beim Umlösen aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 137°. Ausb. 0.3 g. Eine Mischprobe mit der natürlichen Divaricatsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.670 mg Sbst.: 8.690 mg CO₂, 2.125 mg H₂O.

C₂₁H₂₄O₇. Ber. C 64.95, H 6.18. Gef. C 64.58, H 6.48.

Synthese der Anziasäure.

Dicarbäthoxy-olivetolcarbonsäure: Wie Asahina und Yasue⁶⁾ kurz angeben, ist der Dicarbäthoxy-olivetolaldehyd ein Öl. Durch Oxydieren von 3.4 g des Aldehyds in 30 ccm Aceton mit 8.3 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser bei 40° und übliche Aufarbeitung erhält man krystallisierte Dicarbäthoxy-olivetolcarbonsäure. Farblose Prismen vom Schmp. 62—63° (aus Benzol durch Petroläther-Zusatz). Ausb. 2.75 g. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; farblos löslich in Bicarbonat-Lösung.

3.828 mg Sbst.: 8.218 mg CO₂, 2.224 mg H₂O.

C₁₈H₂₄O₈. Ber. C 58.70, H 6.57. Gef. C 58.55, H 6.50.

Tricarbäthoxy-anzia-aldehyd: Das aus 2.1 g Dicarbäthoxy-olivetolcarbonsäure dargestellte Säurechlorid wird in 3 ccm Pyridin gelöst, mit 1.2 g Olivetolaldehyd in 5 ccm Pyridin versetzt und nach 1-tägigem Stehenlassen in 100 ccm 6-proz. Essigsäure eingetragen. Das so ausgeschiedene Produkt wird ausgeäthert und der Äther nach Schütteln mit Sodalösung verdampft. Der ölige Rückstand (Dicarbäthoxy-anzia-aldehyd) färbt sich in Alkohol mit Eisenchlorid weinrot. Zur weiteren Carbäthoxylierung wird das Produkt (2 g) in 10 ccm Äther gelöst und mit 2 g Chlorkohlensäure-äthylester behandelt. Der so erhaltene Tricarbäthoxy-anzia-aldehyd bildet immer noch ein Öl, färbt sich aber mit Eisenchlorid in Alkohol nicht mehr.

Tricarbäthoxy-anziasäure: 2.4 g Tricarbäthoxy-anzia-aldehyd werden in 30 ccm Aceton gelöst und bei 40° mit einer Lösung von je 1.5 g Kaliumpermanganat und Magnesiumsulfat in 30 ccm Wasser versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wird Schwefeldioxyd eingeleitet und nach Entfernung des Acetons im Vak. ausgeäthert. Die so erhaltene Säure (1.1 g) bildet beim Umlösen aus Benzol-Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 108°. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.590 mg Sbst.: 8.070 mg CO₂, 2.120 mg H₂O.

C₃₃H₄₂O₁₃. Ber. C 61.27, H 6.55. Gef. C 61.31, H 6.61.

Anziasäure: 0.3 g Tricarbäthoxylat werden in 15 ccm alkohol. Barytlösung aufgenommen und nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren bei Zimmertemperatur unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure angesäuert. Das Ausgeschiedene bildet beim Umlösen zunächst aus Benzol, dann aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 124°. Ausb. 0.15 g. Eine Mischprobe mit der natürlichen Anziasäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Beim Entcarbäthoxylieren kann man ebenso gut 5-proz. Kaliumcarbonat-Lösung benutzen.

3.487 mg Sbst. (exsiccator trocken): 8.432 mg CO₂, 2.226 mg H₂O.

C₂₄H₃₀O₇ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 65.60, H 7.06. Gef. C 65.95, H 7.14.

⁶⁾ B. 70, 208 [1937].