

Tafeln und nochmals umgelöst in glänzenden Blättchen. Schmp. gegen 290° (unt. Zers.). Ausbeute sehr gering: 1—2%.

Bei 100%<sub>1</sub> kein Verlust.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (350). Ber. C 75.43, H 7.43. Gef. C 74.70, H 7.55 (M.).

Der Stoff hatte zwar die erwartete Zusammensetzung, gab aber in *n*-HCl mit Ferrichlorid starke Strychnidin-Reaktion: Rotfärbung. Demnach hatte nur die *a*-N.CO-Gruppe reagiert.

1a) und 2a) Die hydrierte Base (Schmp. 293°) wurde ebenfalls von Semicarbazid-Salz nicht angegriffen. Die Clemmensen-Reduktion unreinigte sie etwas mehr. Bei den meisten Fraktionen trat starke Strychnidin-Reaktion auf, doch ließ sich ihr Träger nicht isolieren, sondern rein nur unveränderte Base.

#### 414. Yasuhiko Asahina, Masaiti Yanagita und Sanro Mayeda: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXVII. Mitteil.: Über die Usninsäure (IV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 3. November 1937.)

Bei weiterer Verfolgung der Usninsäure-Frage erwies sich die von uns<sup>1)</sup> aufgestellte Konstitutionsformel mit einem Pyronon-Kern nicht mehr als stichhaltig<sup>2)</sup>. Ebenso wenig erscheint die von Curd und Robertson<sup>3)</sup> vertretene Meinung, daß die beim Übergang in die Decarbo-usninsäure als Kohlensäure abgespaltene Carbonyl-Gruppe primär nicht als Lacton, sondern als Keto-Gruppe existiert, den Tatsachen zu entsprechen. Wie wir<sup>3)</sup> neuerdings darzulegen haben, liefert die Usninsäure beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr einen Carbonsäure-äthylester C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, den wir Aceto-usnetinsäure-äthylester nennen. Beim Verseifen mit Alkali wird er einerseits in Usnetinsäure und Essigsäure, andererseits in Acet-usnetol (Desacetyl-decarbousninsäure) und Kohlensäure gespalten, so daß wir damals dem Ester die Konstitution I gegeben haben. Hiernach erfährt die Usninsäure bei der Äthanalyse nicht nur eine Lactonspaltung, sondern verliert dabei auch unter Säurespaltung eine Acetyl-Gruppe. Daher spricht man dem Acet-usnetinsäure-äthylester besser die Konstitution II (Usnetinoyl-essigsäure-äthylester) zu. Hiernach kann man die partielle Struktur der Usninsäure durch III ausdrücken.

Es hat sich nun gezeigt, daß die von O. Widman<sup>4)</sup> dargestellte inaktive Usnonsäure, die nur ein Atom Sauerstoff mehr als die Usninsäure enthält, bei der Reduktion mittels Zinks und Eisessigs leicht desoxydiert und in die Usninsäure zurückverwandelt wird.

Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr liefert die Usnonsäure einen Carbonsäure-äthylester C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, der sich vom Acet-usnetinsäure-äthylester durch einen Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff unterscheidet und Iso-oxy-acet-usnetinsäure-äthylester genannt werden soll. Bei weiterem Erhitzen

<sup>1)</sup> B. **69**, 1646 [1936].

<sup>2)</sup> vgl. Curd u. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1937**, 894.

<sup>3)</sup> Proceed. Imp. Acad. Tokyo **XIII**, 270 [1937].

<sup>4)</sup> A. **310**, 277 [1900].

mit konz. Kalilauge geht er in eine Säure  $C_{14}H_{14}O_7$ , Iso-oxy-usnetinsäure über, die 1 Atom Sauerstoff mehr als Usnetinsäure enthält. Bei Behandlung mit Zinkstaub in Eisessig wird der Iso-oxyacetusetnetinsäure-äthylester zum Acet-usnetinsäure-äthylester desoxydiert. Ohne Zweifel dürfte die Iso-oxy-usnetinsäure bei der Reduktion Usnetinsäure liefern, was sich aber aus Mangel an Material noch nicht verwirklichen läßt. Der Verlauf dieser Umwandlung der Usnonsäure ist also ganz analog dem der Usninsäure. Bei dieser Gelegenheit haben wir auch die aktive Usnonsäure dargestellt, die beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr den aktiven Iso-oxy-acetusetnetinsäure-äthylester,  $C_{18}H_{20}O_8$ , gibt. Hieraus folgt, daß der Eintritt von Sauerstoff sehr wahrscheinlich nicht in die 1.3-Diketon-Seitenkette, sondern in den bisher angenommenen Cumaron-Kern erfolgt, in welchem sich von Anfang an ein asymmetrisches Kohlenstoffatom befindet. Um die Struktur dieses unbekanntes Kerns aufzuklären, muß der Tatsache Rechnung getragen werden, daß die Usninsäure beim Übergang in die Decarbo-usninsäure unter Verlust der optischen Aktivität einen echten Phloroglucin-Kern bildet, während sie beim Oxydieren mittels Permanganats ein O-Atom aufnimmt und die so gebildete Usnonsäure bei der Äthanolyse Iso-oxy-acetusetnetinsäure-äthylester mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom gibt.

Mit Rücksicht auf diese Tatsachen kommt für Usninsäure die Konstitution IV in Betracht, die wir einer näheren Prüfung unterwerfen wollen. Hiernach ist die Usninsäure ein intramolekularer Chinolester, der beim Verseifen unter Umständen eine Umlagerung zu einem Phloroglucin-Derivat erfahren kann. Sie ist auch ein 1.3-Diketon-Derivat, liefert aber infolge der Substitution an der mittelständigen Methylen-Gruppe durch Carboxyl keinen tiefvioletten Farbstoff mit *o*-Phenylendiamin<sup>5)</sup>. Beim Oxydieren mittels Permanganats addiert die Usninsäure zunächst zwei Hydroxyle an die Doppelbindung in 2.3-Stellung, woraus durch Wasser-Austritt die Usnonsäure (V) entsteht. Bei deren Lacton-Spaltung ist das Wandern des Chinol-Hydroxyls nicht mehr möglich, so daß die optische Aktivität erhalten bleibt. Beim Reduzieren nimmt also die Usnonsäure in 2.3-Stellung Wasserstoff auf und die so erhaltene Dihydro-Verbindung bildet unter Wasser-Abspaltung (OH an 2 und H an 3) wieder Usninsäure zurück. In gleicher Weise wird der Iso-oxy-acetusetnetinsäure-ester (II') beim Reduzieren in 2.3-Stellung hydriert und dann unter Wasser-Abspaltung (OH an 1 und H an 2) und Aromatisierung des Chinol-Kerns in den Acetusetnetinsäure-ester (II) übergeführt.

Auf Grund der neuen Formel müssen die Acetyl-Gruppen der Schöpfchen Diacetyl-usninsäure<sup>6)</sup> in der Furan-Seitenkette sitzen, und zwar mit Rücksicht auf die Bildung der Dehydracetsäure aus Triacetsäure-Lacton<sup>7)</sup> wenigstens teilweise in Form von *C*-Acetyl (VI). Hiermit stehen die schwach sauren und eisenchloridpositiven Eigenschaften der Diacetyl-usninsäure und deren Umwandlung in die Diacetyl-decarbousninsäure durch 3-stdg. Kochen mit 60-proz. Essigsäure — eine ziemlich grobe Behandlung für eine *O*-Acetyl-Verbindung — im Einklang. Der von Schöpf entdeckten Triacetyl-decarbousninsäure kommt entweder die Konstitution VII oder VII' zu. Im ersten

<sup>5)</sup> Dehydracetsäure liefert auch keinen tiefvioletten Farbstoff mit *o*-Phenylendiamin und Salzsäure.

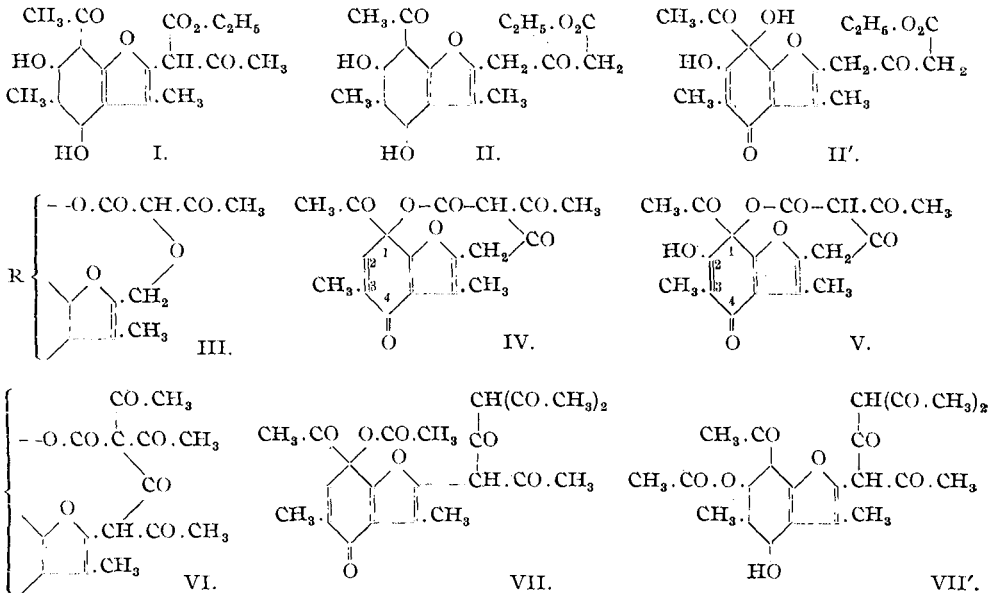
<sup>6)</sup> A. **459**, 233—286 [1927].

<sup>7)</sup> Dieckmann u. Breest, B. **37**, 3387 [1904].

Falle müßte bei der Entstehung eine Racemisierung eintreten, da sie, wie wir gefunden haben, optisch inaktiv ist.

Bei der katalytischen Hydrierung der Usninsäure haben Schöpf und Heuck kein nennenswertes Produkt gefaßt. Dagegen haben wir gefunden, daß die Diacetyl-usninsäure zunächst unter Bildung der Diacetyl-dihydro-usninsäure und dann der Diacetyl-tetrahydro-desoxy-usninsäure stufenweise hydriert wird.

Das Diacetyl-dihydro-Derivat der *d*-Usninsäure ist schwach rechts drehend, während die entacetylierte Dihydro-usninsäure daraus linksdrehend ist. Ebenso liefert die *l*-Usninsäure das schwach linksdrehende Diacetyl-dihydro-Derivat, das beim Entacetylieren in eine rechtsdrehende Dihydro-usninsäure übergeht. Auf die Konstitution der Reduktionsprodukte kommen wir später noch einmal zurück.



### Beschreibung der Versuche.

#### Aceto-usnetinsäure-äthylester (II).

3 g Usninsäure werden mit 20 ccm absol. Äthylalkohol im Rohr 4 Stdn. auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt bildet eine klare bräunliche Flüssigkeit, und beim Öffnen ist kein Druck vorhanden. Aus der Lösung scheiden sich beim Stehenlassen reichlich Krystalle aus. Roh-Ausb. 1.3 g. Aus Methanol umgelöst, bildet das Produkt farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 150°. In Methyl- und Äthylalkohol ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig schwarzblau. In Bicarbonatlösung ist es unlöslich.

3.575 mg Sbst.: 8.090 mg CO<sub>2</sub>, 1.930 mg H<sub>2</sub>O. — 7.650 mg Sbst.: 5.170 mg AgJ (Mikro-Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>. C 62.08, H 5.75, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 12.85. Gef. C 62.38, H 5.84, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 12.97.

Die ursprüngliche Mutterlauge dieses Esters wurde auf dem Wasserbade destilliert, das Destillat unter Zusatz von Kalilauge erwärmt und dann vom Alkohol befreit. Säuert man nun die alkalische Lösung stark an und äthert aus, so erhält man beim Verdampfen des Äthers eine stark nach Essigsäure riechende Flüssigkeit.

**Mono-semicarbazon:** Dargestellt durch Erwärmen des Esters II mit Semicarbazid-acetat in alkohol. Lösung. Hell gelbliche Prismen vom Schmp. 196° (unt. Zers.). In Alkohol ist es auch in der Wärme sehr schwer löslich.

3.812 mg Sbst.: 7.838 mg CO<sub>2</sub>, 2.021 mg H<sub>2</sub>O. — 4.058 mg Sbst.: 0.382 ccm N (27° 755 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.29, H 5.68, N 10.37. Gef. C 56.08, H 5.93, N 10.42.

#### Alkalische Verseifung des Aceto-usnetinsäure-äthylesters.

1.3 g des Äthylesters werden in 15 ccm 20-proz. Kalilauge gelöst und unter Einleiten von Wasserstoff 45 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Ansäuern scheidet sich eine gelbe, harzige Substanz aus, die nach scharfem Trocknen auf Ton in Essigester gelöst und mit Bicarbonatlösung geschüttelt wird.

**Usnetinsäure:** Beim Ansäuern scheiden sich aus der Bicarbonatlösung haarfeine Nadeln (0.3 g) aus, die beim Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 202° (unter Zers.) bilden. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig blaugrün.

4.240 mg Sbst.: 9.365 mg CO<sub>2</sub>, 1.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 60.43, H 5.04. Gef. C 60.24, H 4.75.

Eine Probe der Substanz wird mit Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Schwefelsäure einige Zeit erhitzt. Der durch Wasser-Zusatz ausgeschiedene Äthylester, farblose schmale Tafeln, schmilzt für sich, wie auch gemischt mit Usnetinsäure-äthylester (s. unten), bei 147°.

**Aceto-usnetol (Desacetyl-decarbousninsäure):** Die von Usnetinsäure befreite Essigester-Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen kristallinen Rückstand (0.3 g), der beim Umlösen aus Alkohol hell bräunliche Tafeln vom Schmp. 197—198° bildet. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelblau. Eine Mischprobe mit der Desacetyl-decarbousninsäure (Iso-decarbousninsäure von Widman) zeigt keine Schmp.-Depression.

3.867 mg Sbst.: 9.270 mg CO<sub>2</sub>, 2.066 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.22, H 5.80. Gef. C 65.38, H 6.00.

#### Usnetinsäure-äthylester.

0.5 g Usnetinsäure (aus Usninsäure) werden in 10 ccm absol. Alkohol eingetragen und unter Zusatz von 1 ccm konz. Schwefelsäure 1.5 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Der durch Wasser-Zusatz ausgefällte Niederschlag bildet beim Umlösen aus Alkohol hellgelbe, schmale Tafeln vom Schmp. 147°. Der Ester ist in den meisten Lösungsmitteln leichtlöslich, und die alkoholische Lösung ruft durch Eisenchlorid tintenartige Färbung hervor.

3.867 mg Sbst.: 8.929 mg CO<sub>2</sub>, 2.103 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 62.75, H 5.88. Gef. C 62.98, H 6.08.

## Optische Aktivität der Triacetyl-decarbousninsäure.

0.0189 g Triacetyl-decarbousninsäure (dargestellt nach Schöpf und Heuck<sup>6)</sup>, Schmp. 166<sup>0</sup>), gelöst in Chloroform zu 1 ccm, =  $\pm 0^0$  (1 dm, 22<sup>0</sup>).

*racem.* Usnonsäure.

(Bearbeitet mit Sh. Kawamura.)

Bei der Darstellung der Usnonsäure nach Widman<sup>4)</sup> ist es bequemer, mit verdünnteren Lösungen zu arbeiten.

5 g *racem.* Usninsäure werden in 60 ccm 10-proz. Kalilauge gelöst, mit 1 l Wasser verdünnt und unter Umrühren mit 82 ccm 4-proz. Kaliumpermanganat-Lösung im Laufe von etwa 4 Stdn. tropfenweise versetzt. Die vom Manganschlamm abfiltrierte Lösung wird angesäuert, von etwa ausgeschiedener Usninsäure befreit und nach Aussalzen 3-mal mit Chloroform geschüttelt. Die rotbraune vereinigte Chloroform-Lösung wird entwässert, im Vak. bei Zimmertemperatur verdampft. Dann wird der teilweise kristallinisch erstarrende Rückstand mit wenig Methanol versetzt und im Eisschrank einige Stunden stehengelassen, wobei 1—1.5 g Roh-Substanz erhalten werden. Aus Alkohol-Chloroform umgelöst, bildet die Substanz glänzende, gelbe, rhombische Blättchen, die gegen 160<sup>0</sup> unter Rotfärben zusammensintern und bei 167—168<sup>0</sup> unter Aufbrausen schmelzen. Die Usnonsäure ist in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol und Äther schwer, in Wasser sehr schwer löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. Alkalilauge sowie Alkalibicarbonat lösen sie mit gelber Farbe.

3.915 mg Sbst.: 8.650 mg CO<sub>2</sub>, 1.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.00, H 4.44. Gef. C 60.26, H 4.33.

Titration: 0.1917 g Sbst., in 20 ccm Aceton gelöst, neutralisierten 10.74 ccm 0.1-n. KOH.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub> (2-basisch). Ber. Mol.-Gew. 360.1, gef. 356.4.

Reduktion der *racem.* Usnonsäure.

0.5 g *racem.* Usnonsäure werden in 5 ccm Eisessig gelöst, unter Zusatz von 1 g Zinkstaub 10 Min. auf dem Drahtnetz gekocht und heiß filtriert. Die aus dem braunroten Filtrat ausgeschiedenen Krystalle (0.2 g) bilden beim Umlösen aus Benzol gelbe Prismen, die für sich sowie gemischt mit der *racem.* Usninsäure bei 193<sup>0</sup> schmelzen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

3.870 mg Sbst.: 8.885 mg CO<sub>2</sub>, 1.680 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 62.79, H 4.65. Gef. C 62.62, H 4.86.

*d*-Usnonsäure.

(Bearbeitet mit Sh. Kawamura.)

5 g *d*-Usninsäure, genau so wie oben verarbeitet, liefern aus dem Chloroform-Extrakt erst nach 2-tägigem Stehenlassen im Eisschrank nur 0.3 g Roh-Oxydationsprodukt. Aus Methanol umgelöst, bildet es glänzende, gelbe, derbe Tafeln, die sich gegen 135<sup>0</sup> rötlich färben und bei 143—144<sup>0</sup> unter Aufschäumen schmelzen. Löslichkeit und Farbreaktionen sind genau so wie bei der racemischen Säure.

0.0359 g in Chloroform zu 1 ccm gelöst,  $\alpha$ : 13.95° (1-dm-Mikro-Rohr, 21°). Mithin  $[\alpha]_D^{21}$ : +388.6°.

3.815 mg Sbst.: 8.385 mg CO<sub>2</sub>, 1.570 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.00, H 4.44. Gef. C 59.94, H 4.60.

*racem.* Iso-oxy-acetusnetinsäure-äthylester.  
(Bearbeitet mit Sh. Kawamura.)

1 g *racem.* Usnonsäure wird mit 5 ccm 96-proz. Alkohol im Einschmelzrohr 3 Stdn. auf 100—105° erhitzt. Beim Öffnen des Rohrs ist kein Überdruck vorhanden und der Inhalt erstarrt unter Krystallabscheidung breiartig. Ausb. 0.5 g. Die Mutterlauge liefert beim Einengen noch 0.2 g desselben Produkts. Aus Alkohol umgelöst, bildet es hellgelbe, feine Nadeln, die bei 145° unter Bräunung schmelzen. In Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich. Auch in viel Wasser und Alkalilauge löst es sich gelb. Es löst sich in Bicarbonat- sowie in Sodalösung unter Kohlensäure-Entwicklung. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grünlich-blau.

4.605 mg Sbst.: 10.060 mg CO<sub>2</sub>, 2.418 mg H<sub>2</sub>O. — 6.265 mg Sbst.: 4.080 mg AgJ.  
C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 59.34, H 5.49, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 12.36. Gef. C 59.58, H 5.85, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 12.49.

Reduktion des *racem.* Iso-oxy-acetusnetinsäure-äthylesters.

0.2 g *racem.* Iso-oxy-acetusnetinsäure-äthylester werden in 5 ccm Eisessig gelöst, unter Zusatz von 1 g Zinkstaub 10 Min. gekocht und filtriert. Aus dem gelben Filtrat fällt bei Wasser-Zusatz ein weißer, krystalliner Niederschlag (0.12 g), der aus Alkohol farblose, seidenglänzende, feine Nadeln vom Schmp. 149° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tintenartig schwarzblau. Eine Mischprobe mit Acetusnetinsäure-äthylester (Schmp. 150°) zeigt keine Schmp.-Depression.

*d*-Iso-oxy-acetusnetinsäure-äthylester.

Erhitzt man 0.5 g *d*-Usnonsäure mit 3 ccm 96-proz. Alkohol 3 Stdn. im Rohr auf 100—105° und arbeitet dann wie oben auf, so werden 0.2 g Krystalle erhalten. Aus Alkohol umgelöst, bildet sie hellgelbe, feine Nadeln, die bei 124° unter Bräunung schmelzen. Löslichkeit und Farb-reaktion stimmen vollständig mit denen der racemischen Verbindung überein.

0.0416 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1 ccm,  $\alpha$ : +5.30° (1-dm-Mikro-Rohr, 22°). Mithin  $[\alpha]_D^{22}$ : +127.4°.

3.920 mg Sbst.: 8.568 mg CO<sub>2</sub>, 2.053 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 59.34, H 5.49. Gef. C 59.61, H 5.85.

*racem.* Iso-oxy-usnetinsäure.

1 g *racem.* Iso-oxy-acetusnetinsäure-äthylester wird in 15 ccm 50-proz. Kalilauge gelöst und in Wasserstoff-Atmosphäre 45 Min. auf 60° bis 70° erwärmt. Die dunkel-weinrot gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Ansäuern unter Eiskühlung einen ziegelroten Niederschlag ab, welcher ausgeäthert wird. Die Äther-Lösung wird mit Bicarbonatlösung geschüttelt, diese angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äther-Auszugs verbleibt ein dunkelbraunes Harz, das beim Lösen in Äther-Essigester und Stehenlassen im Eisschrank 0.1 g gelbe Krystalle ausscheidet. Aus Essigester-

Ligroin umgelöst, bilden sie glänzende, gelbe, lange Prismen, die, im Capillarröhrchen erhitzt, gegen 175° ein braunrotes Destillat liefern und dann bei 186° unter Aufschäumen schmelzen. Diese Substanz ist in Äther ziemlich schwer, in Ligroin sehr schwer, in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich. In Wasser ist sie wenig löslich. Alkalilauge und Bicarbonatlösung lösen leicht mit gelber Farbe. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt.

3.610 mg Sbst.: 7.570 mg CO<sub>2</sub>, 1.529 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 57.14, H 4.76. Gef. C 57.19, H 4.74.

#### Katalytische Reduktion der Diacetyl-usninsäure.

*d*-Dihydro-diacetyl-usninsäure: 2 g *d*-Diacetyl-usninsäure werden unter Zusatz von 0.2 g Palladium-Mohr in Eisessig gelöst und in Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach der Absorption von etwa 120 ccm (ber. für 1 Mol. 104 ccm) Wasserstoff, was in kurzer Zeit der Fall ist, wird die Operation unterbrochen, vom Palladium abfiltriert und die Eisessig-Lösung mit Wasser verdünnt. Das Ausgeschiedene bildet beim Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 151°. Das Reduktionsprodukt ist in warmem Alkohol leicht, in kaltem schwerer löslich. In Chloroform ist es sehr leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbbraun. In Sodalösung ist es löslich.

0.2444 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1 ccm,  $\alpha$ : +1.35° (1 dm, 30°). Mithin  $[\alpha]_D^{20}$ : +5.52°.

3.500 mg Sbst.: 7.880 mg CO<sub>2</sub>, 1.620 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 61.37, H 5.15. Gef. C 61.40, H 5.18.

Wird die Hydrierung in Essigester mit Palladium-Kohle als Katalysator ausgeführt, so hört die Wasserstoff-Absorption gerade nach Verbrauch von 1 Mol. auf.

*l*-Dihydro-usninsäure: Man löst 1 g *d*-Dihydro-diacetyl-usninsäure in 5 ccm konz. Schwefelsäure, läßt 10 Min. stehen und gießt die Lösung in Eiswasser. Das so ausgeschiedene, weißliche Koagulum wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Methanol umgelöst, wobei gelb-bräunliche Tafeln oder Prismen vom Schmp. 150° erhalten werden. Ausb. 0.8 g. Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer, in Chloroform sehr leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. In kalter Sodalösung ist sie leicht löslich.

0.0656 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1 ccm,  $\alpha$ : -5.50° (1 dm, 29°). Mithin  $[\alpha]_D^{20}$ : -83.84°.

3.695 mg Sbst.: 8.470 mg CO<sub>2</sub>, 1.755 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 62.40, H 5.24. Gef. C 62.52, H 5.31.

*l*-Dihydro-diacetyl-usninsäure: Das Ausgangsmaterial *l*-Usninsäure stammte aus Cladonia-Arten. Beim Acetylieren nach Schöpf und Heuck wurde das Diacetat vom Schmp. 203° und  $[\alpha]_D^{20}$ : -208.4° ( $c = 4.54$  in Chloroform,  $\alpha = -9.46^\circ$ ) erhalten.

Wird die *l*-Diacetyl-usninsäure genau so wie die *d*-Verbindung im Eisessig mit Palladium-Mohr als Katalysator hydriert, so wird das Dihydroderivat vom Schmp. 151° erhalten.

0.0562 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1 ccm,  $\alpha$ : -0.30° (1 dm, 30°). Mithin  $[\alpha]_D^{20}$ : -5.38°.

*d*-Dihydro-usninsäure: Verseift man wie oben *l*-Dihydro-diacetyl-usninsäure mit konz. Schwefelsäure und krystallisiert das Produkt aus Methanol um, so erhält man hellgelbe Prismen vom Schmp. 150—151°.

0.0305 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1 ccm,  $\alpha$ : 2.49° (1 dm, 29°). Mithin  $[\alpha]_D^{29}$ : +81.73°.

*d*-Diacetyl-tetrahydro-desoxy-usninsäure: 1 g *d*-Diacetyl-usninsäure wird in Eisessig gelöst und unter Zusatz von 0.3 g Palladium-Mohr in Wasserstoff-Atmosphäre so lange geschüttelt, bis 180 ccm (ber. für 3 Mol. 152 ccm) H<sub>2</sub> verbraucht werden. Die vom Palladium abgetrennte Eisessig-Lösung wird nach Verdünnen mit Wasser durch Soda bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert. Beim Stehenlassen im Eisschrank wird der anfangs harzige Niederschlag allmählich krystallinisch. Aus Methanol umgelöst, bildet das Produkt farblose, lange Prismen vom Schmp. 194°. Es ist in Chloroform und warmem Alkohol leicht löslich. In Sodalösung ist es auch leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

0.0505 g Sbst. gelöst in Chloroform zu 1.5 ccm,  $\alpha$ : +0.93° (1 dm, 30°). Mithin  $[\alpha]_D^{30}$ : +27.7°.

3.195 mg Sbst.: 8.425 mg CO<sub>2</sub>, 1.910 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 63.46, H 5.76. Gef. C 63.91, H 5.94.

#### 415. Elisa Ghigi: Über die Konstitution des Benzanthrone von Liebermann.

[Aus d. Institut für pharmazent. u. toxikolog. Chemie d. Kgl. Universität Bologna.]  
(Eingegangen am 27. Oktober 1937.)

Im Jahre 1882 erhielt C. Liebermann<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *ms*-Isoamyl-oxanthranol das erste Derivat des 1.9-Benzanthrone-(10); aber die Entdeckung des Benzanthrone schreibt man gerechterweise Oscar Bally<sup>2)</sup> zu, der es im Frühjahr des Jahres 1904, während er unter der Leitung von R. Scholl arbeitete, darstellte. Roland Scholl selbst schrieb vor kurzem in einer seiner Arbeiten<sup>3)</sup>: „Benzanthrone ist also mit meiner geistigen Vaterschaft und durch Ballys Meisterhand entstanden“, da Bally bei der Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf das Meso-Reduktionsprodukt des Anthrachinone die einfachste Verbindung dieser Klasse erhielt, deren Konstitution er gemeinsam mit R. Scholl bald aufklärte. Wenn man die Geschichte des Benzanthrone, „eines der wissenschaftlich bemerkenswertesten und technisch wichtigsten Zwischenprodukte der Teerfarbenindustrie“<sup>4)</sup> betrachtet, muß man berücksichtigen, daß ein Derivat des 1.9-Benzanthrone-(10), nämlich *Bz*-1.2-Dimethyl-1.9-benzanthrone-(10), schon 23 Jahre vor der Entdeckung von R. Scholl und O. Bally dargestellt wurde, und daß das Verdienst der wichtigen Entdeckung des ersten Benzanthrone-Derivates anstatt den obengenannten Autoren C. Liebermann zukäme, wenn dieser die genaue chemische Struktur hätte aufklären können. Aber C. Liebermann besaß keine genaue Vorstellung von der Konstitution des von ihm im Jahre 1882 bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf *ms*-Iso-

<sup>1)</sup> A. 212, 96 u. 120 [1882].

<sup>2)</sup> B. 38, 194 [1905].

<sup>3)</sup> Chem.-Ztg. 61, 27 [1937].

<sup>4)</sup> R. Scholl, B. 69, 154 [1936].