

## 196. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCI. Mitteil.: Über die Usninsäure (VI. Mitteil.).

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

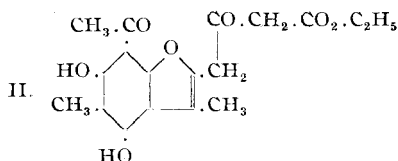
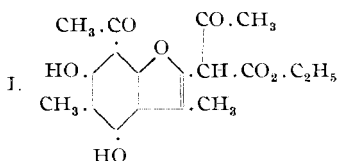
(Eingegangen am 2. Mai 1939.)

In der V. Mitteilung unserer Usninsäure-Untersuchungen<sup>1)</sup> haben wir eine bequeme Methode zur Darstellung der Diacetyl-usninsäure (Digerieren der *d*-Usninsäure in Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von konz. Schwefelsäure bei 50°) beschrieben. Wird dabei das Reaktionsgemisch über 60° erhitzt, so ist der gebildeten *d*-Diacetyl-usninsäure ein schwerer lösliches Produkt beigemischt, das sich als *d,l*-Diacetyl-usninsäure, entstanden durch Racemisierung des Ausgangsmaterials, erwies. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 90° entsteht hauptsächlich die *d,l*-Diacetyl-usninsäure.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Diacetyl-usninsäuren eine entsprechende Umwandlung wie die Monoacetyl-usninsäure erleidet. Wird nämlich jene mit 95-proz. Alkohol längere Zeit gekocht, so wird sie unter Bildung eines Äthoxylats<sup>2)</sup> alkoholisiert. Dieses Äthoxylat liefert bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure glatt den Usnolsäure-äthylester und geht beim Erhitzen mit 60-proz. Essigsäure in den Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylester über, der durch kalte, konz. Schwefelsäure in den Acetusnetinsäure-äthylester übergeführt wird.

Beim Erhitzen mit Acetanhydrid allein wird die Usninsäure unterhalb 80° gar nicht acetyliert, während sie beim Erhitzen darüber verschmiert. Dagegen liefert der Acetusnetinsäure-ester mit Acetanhydrid bei 80° das Monoacetyl-Derivat und die Dihydro-usninsäure beim Kochen mit demselben Reagens größtenteils Diacetyl-dihydro-usninsäure — ein bemerkenswertes Verhalten der Hydroxyl(bzw. Enol)-Gruppe bei den genannten drei Verbindungen.

Um nun die Konstitution des Acetusnetinsäure-esters näher kennen zu lernen, haben wir den Ester mit Resorcin sowie mit  $\alpha$ -Naphthol mittels konz. Schwefelsäure kondensiert und das Kondensationsprodukt mit  $\alpha$ -Naphthol längere Zeit in Wasserstoffatmosphäre mit starker Lauge so gekocht, daß gebildete Chromone hätten zersetzt werden müssen. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches gewannen wir aber das Kondensationsprodukt teilweise zurück. Da nach Jacobson und Ghosh<sup>3)</sup>  $\alpha$ -substituierte  $\beta$ -Keton-säure-ester bei der Kondensation mit Phenolen mittels konz. Schwefelsäure ausschließlich Chromone liefern, die beim Kochen mit starker Lauge in kleinere Stücke gespalten werden, so ist das obige Kondensationsprodukt kein Chromon-, sondern ein Cumarin-Derivat, der Acetusnetinsäure-ester ist daher kein  $\alpha$ -substituierter (I), sondern ein  $\gamma$ -substituierter Acetessigester (II).



<sup>1)</sup> B. 71, 2260 [1938].

<sup>2)</sup> Früher wurde das analoge Derivat aus der Monoacetyl-usninsäure *O*-Äthyl-Derivat genannt. Da die Substanz ein Carbonsäure-ester ist, so ist der Name Äthoxylat dem früheren vorzuziehen. <sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 107, 424, 959, 1051 [1915].

Wie wir wissen, färben sich alle Abbauprodukte der Usninsäure (Acetusnetinsäure-ester, Usnetinsäure und Usnetol), die zwei freie Hydroxyle am Phloroglucinkern besitzen, mit Eisenchlorid tintenartig blauschwarz, während sich Monoacetyl-usnetol, Monoacetyl-acetusnetinsäure-ester und 3-Methyl-6-oxy-7-acetyl-cumaron<sup>4)</sup> mit demselben Reagens grün färben. Da sich der Diacetyl-acetusnetinsäure-ester mit Eisenchlorid auch grün färbt, so muß das eine, und zwar dem Kern-Acetyl benachbarte Hydroxyl frei sein. Man muß also annehmen, daß nicht beide neu eingetretene Acetyl-Gruppen der Diacetyl-usninsäure am Phloroglucin-Kern sitzen, sondern die eine, die beim Lösen in Sodalösung leicht abspaltbare, in die Furan-Seitenkette eingeführt worden ist. Diese Schlußfolgerung ist um so wahrscheinlicher, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß das Diacetyl-usnetol beim Kochen mit 60-proz. Essigsäure unter Verlust eines zum Kern-Acetyl *o*-ständigen Acetyls in das Monoacetyl-usnetol übergeführt wird. Ferner ist der Übergang des Diacetyl-usninsäure-äthoxylats in den Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylester so zu erklären, daß dabei eine zur Usnolsäure-Bildung notwendige, ursprünglich im Usninsäure-Molekül vorhandene Acetyl-Gruppe abgespalten wird.

Über den Schmelzpunkt des aktiven Usninsäure-anilids bestehen Unstimmigkeiten. Paternò<sup>5)</sup>, der das Anilid zuerst dargestellt hat, fand den Schmp. 170—171°, während Widman<sup>6)</sup> recht schwankende Werte (138° bis 158°) erhielt. Wie wir gefunden haben, trifft für frisch bereitete Präparate die Widmansche Angabe zu. Bei längerem Aufbewahren (3 bis 4 Monate) wandelt sich aber die niedrig schmelzende in die bei 170° schmelzende Modifikation um. Bei erneutem Darstellen des Anilids konnten wir jetzt nur solche Präparate, die sogar direkt bei 173° schmelzen, gewinnen. Sowohl das Anilid als auch das Amid bzw. das von uns neu dargestellte Methylamid werden bei längerem Kochen mit 80-proz. Essigsäure ohne merkliche Racemisierung in die ursprüngliche Usninsäure übergeführt. Dagegen wird das Usninsäure-anilid beim Kochen mit Alkohol in das Decarbusninsäure-anilid übergeführt. Ferner geht das Usninsäure-anilid, durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure in die Anilino-usnolsäure über, die ihrerseits durch Kochen mit 80-proz. Essigsäure, genau so wie Usnolsäure selbst Decarbusninsäure liefert — ein Zeichen, daß sie kein Carbonsäureanilid, sondern Anilino-usnolsäure mit einer freien Carboxylgruppe ist. Die Anilino-usnolsäure nimmt leicht ein Mol. Wasserstoff auf und geht in das Dihydro-Derivat über.

Das Usninsäureamid endlich wird durch konz. Schwefelsäure in eine Substanz übergeführt, deren Reinigung jedoch nicht gelang. Da sie die Ehrlichsche Reaktion stark gibt, so ist sie auch als ein Usnolsäure-Derivat anzusprechen.

Die *l*-Dihydro-usninsäure liefert ebenfalls ein Amid  $C_{18}H_{19}O_6N$ , das beim Kochen mit 80-proz. Essigsäure das Ausgangsmaterial zurückbildet. Gegen kalte konz. Schwefelsäure ist es beständiger und wird bei Wasserzusatz unverändert ausgeschieden.

### Beschreibung der Versuche.

#### *d, l*-Diacetyl-usninsäure.

Bei der Acetylierung der Usninsäure nach unserer Methode tritt oft eine in Methanol sehr schwer lösliche Substanz auf. Aus Benzol-Alkohol umgelöst, bildet sie gelbliche Prismen vom Schmp. 205—207°, die in 4-proz. Chloroform-

<sup>4)</sup> Limaye u. Sathe, C. 1937 I, 2597.

<sup>5)</sup> Gazz. chim. Ital. 12, 247 [1882].

<sup>6)</sup> A. 310, 256 [1900].

lösung keine Drehung des Lichtes aufweisen. Werden 0.5 g *d*-Usninsäure in 5 ccm Acetanhydrid suspendiert und unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure 30 Min. auf dem Dampfbade auf 90° erhitzt, so werden 0.3 g derselben, in Alkoholen schwerlöslichen, bei 205—207° schmelzenden Substanz erhalten. Daß es sich hier um *d,l*-Diacetyl-usninsäure handelt, geht daraus hervor, daß die *d,l*-Usninsäure bei der Einwirkung von Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 50° ausschließlich das bei 205—207° schmelzende Diacetyl-Derivat gibt.

Die *d,l*-Diacetyl-usninsäure ist in Äther und Alkohol schwer, in heißem Benzol und kaltem Chloroform leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rötlichbraun.

#### *d,l*-Monoacetyl-usninsäure.

2 g *d,l*-Diacetyl-usninsäure werden in 30 ccm 10-proz. Sodalösung eingetragen und 1 Stde. geschüttelt, wobei sich das schwerlösliche Natriumsalz teilweise ausscheidet. Man säuert mit verd. Salzsäure an und löst das Ausgeschiedene aus Benzol-Alkohol um. Die so gereinigte Substanz bildete gelbe Prismen vom Schmp. 191°. Ausb. 1.4 g. Die Löslichkeit in verschiedenen Mitteln und die Farbreaktion gegen Eisenchlorid sind fast gleich wie bei der *d,l*-Diacetyl-usninsäure.

3.615 mg Sbst.: 8.240 mg CO<sub>2</sub>, 1.450 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 62.18, H 4.46. Gef. C 62.17, H 4.49.

#### Diacetyl-usninsäure-äthoxylat.

0.3 g *d,l*-Diacetyl-usninsäure werden in 10 ccm 95-proz. Alkohol eingetragen, 5 Stdn. auf dem Dampfbad gekocht, auf 5 ccm eingengt und im Eisschrank über Nacht stehen gelassen. Die so ausgeschiedenen Krystalle (0.2 g) bilden rein weiße, seidengänzende Nadeln vom Schmp. 88—89°. Sie sind leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme, in Benzol schon in der Kälte. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrötlich. In Sodalösung löst sich die Substanz unter Braunfärbung.

3.570 mg Sbst.: 7.950 mg CO<sub>2</sub>, 1.680 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 60.76, H 5.49. Gef. C 60.73, H 5.29.

Bei gleicher Behandlung liefert die *d*-Diacetyl-usninsäure dasselbe Äthoxylat.

Werden 0.4 g Diacetyl-usninsäure-äthoxylat in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, die braune Lösung 10 Min. bei Raumtemperatur stehen gelassen und in viel Wasser eingetragen, so wird eine Substanz gefällt, die, aus Methanol umgelöst, gelbe Prismen vom Schmp. 177° bildet, sich mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Salzsäure tief blau färbt und bei der Mischprobe mit Usnolsäure-äthylester keine Schmelzpunktserniedrigung zeigt.

#### Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylester.

Man kocht 0.4 g Diacetyl-usninsäure-äthoxylat mit 2 ccm 60-proz. Essigsäure 3.5 Stdn. im Ölbad, fügt Wasser bis zur beginnenden Trübung zu und läßt stehen. Die erhaltene krystalline Fällung (0.2 g) bildet beim Umlösen aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 125°. Sie sind in den meisten organischen Mitteln leicht löslich und die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich grün.

3.785 mg Sbst.: 8.440 mg CO<sub>2</sub>, 2.010 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 61.12, H 5.56. Gef. C 60.81, H 5.94.

Beim Lösen in konz. Schwefelsäure und darauffolgenden Fällen mit Wasser geht der Diacetyl-acetusnetinsäure-äthylester in den Acetusnetinsäure-äthylester, der für sich sowie gemischt mit dem genuinen Präparat bei 150° schmilzt.

#### Monoacetyl-usnetol.

Wird 0.1 g Diacetyl-usnetol (Schmp. 157°) mit 5 ccm 60-proz. Essigsäure 6 Stdn. gekocht und mit Wasser verdünnt, so fällt eine krystalline Substanz aus, die beim Umlösen aus Methanol gelbliche Nadeln vom Schmp. 173° bildet. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Die Eigenschaften stimmen mit denen des Monoacetyl-usnetols überein.

#### Einwirkung vom Acetanhydrid auf *l*-Dihydro-usninsäure.

0.2 g *l*-Dihydro-usninsäure werden mit 5 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt und das Gemisch in Wasser gegossen. Das ausgefällte Harz, das später krystallinisch wird, bildete beim Umlösen aus Methanol farblose Prismen, die für sich sowie gemischt mit Diacetyldihydro-usninsäure bei 150° schmelzen.

#### Einwirkung von Acetanhydrid auf Acetusnetinsäure-äthylester.

0.1 g Acetusnetinsäure-äthylester wird mit 5 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. auf dem Dampfbad auf 90—95° erhitzt und die hellgelbe Lösung in Wasser gegossen. Die so erhaltene krystalline Fällung (0.1 g) bildet beim Umlösen aus Alkohol gelbliche Nadeln vom Schmp. 153°. Eine Mischprobe mit dem Monoacetyl-acetusnetinsäure-äthylester zeigt keine Schmp.-Depression.

#### Kondensation von Acetusnetinsäureester mit Resorcin.

Zu einem Gemisch von 2.0 g Acetusnetinsäure-äthylester und 0.7 g Resorcin werden 20 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis allmählich zugefügt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann gießt man das Reaktionsprodukt in Eiswasser, saugt ab, wäscht gründlich mit Wasser und löst aus Alkohol um. Die so gereinigte Substanz bildet gelbliche, asbestähnliche Nadeln, die sich gegen 275° verfärben und bei 295° unter Dunkelwerden schmelzen. Sie enthält ein Mol. Krystall-Alkohol.

3.865 mg Sbst.: 9.255 mg CO<sub>2</sub>, 1.850 mg H<sub>2</sub>O. — 4.400 mg Sbst.: 0.340 mg Gew.-Verlust, 4 Stdn. bei 130—150° im Vak. getrocknet.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O. Ber. C 65.45, H 5.45, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 10.41.

Gef. „ 65.30, „ 5.36, „ 8.01.

#### Kondensation von Acetusnetinsäure-ester mit $\alpha$ -Naphthol.

Ein Gemisch von 2 g Acetusnetinsäure-ester und 1 g  $\alpha$ -Naphthol wird tropfenweise mit 15 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung mit Eis versetzt und stehen gelassen. Aus der dunkelroten Flüssigkeit scheiden sich allmählich Krystalle aus und nach 3 Tagen erstarrt das Ganze breiartig. Dann verdünnt man mit Wasser, saugt das Ausgeschiedene ab, digeriert einige Zeit mit heißem Methanol und löst das Ungelöste aus heißem Eisessig oder Pyridin um. Das so gereinigte Kondensationsprodukt bildet farblose Prismen vom

Schmp. 272°. Es ist in den meisten Mitteln sehr schwer löslich, etwas löslich in heißem Eisessig, besser in heißem Pyridin. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrünlich.

3.605 mg Sbst.: 9.590 mg CO<sub>2</sub>, 1.510 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 72.87, H 4.68. Gef. C 72.55, H 4.67.

0.5 g dieses Kondensationsprodukts werden in 10 g 50-proz. Kalilauge gelöst und im Wasserstoffstrom 4 Stdn. im Ölbad zu gelindem Sieden erhitzt. Säuert man die erkaltete Lauge mit Salzsäure an, so gewinnt man das Ausgangsmaterial teilweise zurück.

#### *d*-Usninsäure-amid.

Zum Gemisch von 3 g *d*-Usninsäure, 10 ccm Benzol und 20 ccm absol. Alkohol fügt man 4 ccm konz. Ammoniakwasser und erhitzt 2 Stdn. unter Rückfluß, wobei eine klare gelbe Lösung entsteht. Beim Einengen der letzteren erhält man gelbe Krystalle (2.5 g), die beim Umlösen aus Eisessig hellgelbe, dicke Tafeln vom Schmp. 251° bilden. Dieses Amid ist in Alkohol schwer, in heißem Eisessig und Chloroform ziemlich leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelviolet. In Sodalösung ist es unlöslich, in Alkalilauge mit gelber Farbe löslich.

0.0205 g Sbst., in Chloroform zu 1 ccm gelöst,  $\alpha$ : +8.35° (1 dm, 25°).  $[\alpha]_D^{25}$ : +407.32°.  
3.870 mg Sbst.: 8.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.630 mg H<sub>2</sub>O. — 6.245 mg Sbst.: 0.220 ccm N<sub>2</sub> (25°, 761 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 62.97, H 4.95, N 4.08. Gef. C 63.21, H 4.71, N 3.96.

Kocht man 0.5 g *d*-Usninsäure-amid mit 10 ccm 80-proz. Essigsäure 7 Stdn. auf dem Sandbad, fügt dazu Wasser bis zur schwachen Trübung und läßt stehen, so erhält man einen krystallinen Niederschlag, der beim Umlösen aus Benzol-Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 199° bildet.

0.0898 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 15 ccm,  $\alpha$ : +2.72° (1 dm, 21°).  $[\alpha]_D^{21}$ : +454.3°.  
3.940 mg Sbst.: 9.065 mg CO<sub>2</sub>, 1.725 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 62.75, H 4.90.

#### *l*-Usninsäure-methylamid.

Man suspendiert 5 g *l*-Usninsäure in 100 ccm Alkohol, fügt dazu 5 ccm 33-proz. Methylaminlösung, säuert nach 1.5-stdg. Kochen auf dem Dampfbad mit Eisessig an und engt ein. Die so ausgeschiedenen Krystalle (4.8 g) bilden beim Umlösen aus Alkohol gelbe, federartig verzweigte Blättchen vom Schmp. 209—209.5°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkel braunrot.

0.1918 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 10 ccm,  $\alpha$ : -7.37° (1 dm, 19°).  $[\alpha]_D^{19}$ : -384.3°.  
3.635 mg Sbst.: 8.495 mg CO<sub>2</sub>, 1.795 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 63.87, H 5.32. Gef. C 63.74, H 5.52.

Beim Kochen mit 80-proz. Essigsäure (wie bei *d*-Usninsäure-amid) bildet das *l*-Usninsäure-methylamid die Usninsäure zurück.

#### *d*-Usninsäure-anilid.

Wie Widman bemerkte, schmilzt das frisch bereitete *d*-Usninsäure-anilid bald gegen 140°, bald gegen 160° unscharf. Ein etwa 4 Monate auf-

bewahrtes Präparat schmolz aber scharf bei 170°. Dann erhielten wir bei erneuter Darstellung immer das bei 170° schmelzende Anilid.

0.1066 g frisch bereitetes Anilid vom unscharfen Schmp., gelöst in Chloroform zu 10 ccm,  $\alpha$ : +2.83° (1 dm, 19°).  $[\alpha]_D^{19}$ : +265.5°.

0.0763 g Anilid vom Schmp. 170°, gelöst in Chloroform zu 1 ccm,  $\alpha$ : +20.9° (1 dm, 19°).  $[\alpha]_D^{19}$ : +273.9°.

Wird 1 g *d*-Usninsäure-anilid mit 10 ccm 80-proz. Essigsäure 2 Stdn. gekocht, so löst sich alles klar auf. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die beim Umlösen aus Benzol gelbe Prismen vom Schmp. 200° bilden und alle Eigenschaften der Usninsäure zeigen. Ausb. 0.3 g.

#### Anilino-usnolsäure.

2 g *d*-Usninsäure-anilid werden in 15 ccm kalte konz. Schwefelsäure eingetragen und nach 12-stdg. Stehenlassen die braunrote Lösung in Eiswasser gegossen. Der so entstandene Niederschlag bildet beim Umlösen aus Benzol zunächst feine, haarförmige Nadeln, die bei erneutem Umlösen aus Alkohol gelbe, glänzende, 6-eckige Blättchen vom Schmp. 223—225° ergaben. Ausb. 0.3 g. Diese sind in Alkohol, Benzol und Eisessig in der Wärme ziemlich leicht, in Chloroform leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün. Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und Salzsäure bildet die Substanz einen tief blauen Farbstoff. In Sodalösung löst sie sich schwer, in Alkalilauge leicht.

4.020 mg Sbst.: 10.175 mg CO<sub>2</sub>, 1.945 mg H<sub>2</sub>O. — 6.488 mg Sbst.: 0.181 ccm N<sub>2</sub> (12°, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.73, H 5.01, N 3.34. Gef. C 69.05, H 5.41, N 3.34.

Überführung in die Decarbonsäure: 0.15 g Anilino-usnolsäure werden in 5 ccm 80-proz. Essigsäure eingetragen und 3 Stdn. auf dem Sandbade gekocht, wobei die anfangs rote Lösung stark verblaßt. Beim Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung und Stehenlassen scheidet sich daraus eine krystalline Substanz aus, die, aus Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 176° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Mit *o*-Phenylendiamin liefert sie ein dunkelrotviolett Kondensationsprodukt. Eine Mischprobe mit der Decarbonsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Dihydro-anilino-usnolsäure: 1 g Anilino-usnolsäure in Eisessiglösung absorbiert mit Palladium-Kohle (aus 5 ccm 1-proz. Palladiumchlorürlösung + 0.5 g Kohle) als Katalysator sehr rasch 60 ccm Wasserstoff (ber. für 1 Mol. 53.7 ccm). Beim Verdampfen des Eisessigs verbleibt ein Sirup, der beim Reiben unter Benzol bald krystallinisch wird (0.5 g). Aus Benzol-Alkohol (10:1) umgelöst, bildet das Reduktionsprodukt ein rein weißes krystallines Pulver, das gegen 180° etwas zusammensintert und bei 207° schmilzt. Es ist in Alkohol und Essigester leicht, in Benzol schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün.

3.700 mg Sbst.: 9.300 mg CO<sub>2</sub>, 1.730 mg H<sub>2</sub>O. — 4.160 mg Sbst.: 0.132 ccm N<sub>2</sub> (15°, 747 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 68.44, H 5.46, N 3.32. Gef. C 68.55, H 5.25, N 3.71.

#### *d*-Dihydro-usninsäure-amid.

Man kocht 1 g *l*-Dihydro-usninsäure in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 1 ccm konz. Ammoniakwasser 3 Stdn. auf dem Dampfbade, wobei

die anfangs dunkelbraune Lösung hellbraun wird. Dann dampft man den Alkohol ab und löst den krystallinen Niederschlag aus Alkohol um. Die so gereinigte Substanz bildet gelbliche Krystallwarzen vom Schmp. 202°. Ausb. 0.7 g. Sie sind in heißem Alkohol, heißem Benzol und Chloroform leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwärzlich grün. Die Substanz wird durch Lösen in konz. Schwefelsäure nicht verändert.

0.1438 g Sbst., gelöst in Chloroform zu 1.5 ccm,  $\alpha$ : +21.25° (1 dm, 18°).  $[\alpha]_D^{20}$ : +222.2°.

3.800 mg Sbst.: 8.710 mg CO<sub>2</sub>, 1.930 mg H<sub>2</sub>O. — 6.900 mg Sbst.: 0.252 ccm N<sub>2</sub> (22°, 761 mm).

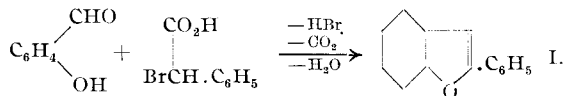
C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N. Ber. C 62.61, H 5.51, N 4.06. Gef. C 62.51, H 5.68, N 4.23.

Das *d*-Dihydro-usninsäure-amid liefert beim Kochen mit 80-proz. Essigsäure (vergl. bei *d*-Usninsäure-amid) *l*-Dihydro-usninsäure zurück.

### 197. Sin'iti Kawai, Takao Nakamura und Noboru Sugiyama: Untersuchungen über Egonol, IX. Mitteil.\*): Über ein neues allgemeines synthetisches Verfahren zur Darstellung von 2-Phenyl-cumaron und seinen Derivaten und die Synthese des Egonols.

[Aus d. Chem. Institut d. Tokio-Bunrika Universität u. d. Forschungsinstitut für Physik u. Chemie, Komagome, Tokio.]  
(Eingegangen am 2. Mai 1939.)

In der VII. Mitteil.<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß das Egonol die Konstitution IXb besitzt und deshalb als 2-Phenyl-cumaron-Derivat zu einer neuen Art von Pflanzenstoffen gehört. Zur Synthese des Egonols muß daher zuerst ein geeignetes allgemeines synthetisches Verfahren zur Herstellung von 2-Phenyl-cumaron-Derivaten gefunden werden. R. Stoermer<sup>2)</sup> erhielt zwar 2-Phenyl-cumaron in schlechter Ausbeute (14% des angewandten Salicylaldehyds), als er Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 195° erhitze nach folgender Reaktion, wobei aber der Reaktionsmechanismus der Zwischenstufen ungeklärt geblieben war.



Bei der Oxydation von 3-Phenyl-flavyliumsals mit Wasserstoffperoxyd und nachfolgender Hydrolyse bekamen W. Diltthey und F. Quint<sup>3)</sup> zufälligerweise 2-Phenyl-cumaron. St. v. Kostanecki und J. Tambor<sup>4)</sup> erhielten 2-Phenyl-cumaron, wenn sie 2-Acetoxy-stilbendibromid mit Alkali kochten.

\*) vergl. Proceed. Imp. Acad. (Tokyo) **15**, 45 [1939]; VIII. Mitteil.: B. **72**, 953 [1939].

<sup>1)</sup> B. **72**, 367 [1939]; vergl. auch die Berichtigung B. **72**, 958 [1939]; Proceed. Imp. Acad. (Tokyo) **14**, 348 [1938].

<sup>2)</sup> B. **36**, 3979 [1903]. Stoermer hat es zwar als 1-Phenyl-cumaron bezeichnet, aber nach der heutigen Nomenklatur für heterocyclische Verbindungen muß es 2-Phenyl-cumaron genannt werden. <sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **131**, 1 [1931].

<sup>4)</sup> B. **42**, 825 [1909].