

2-Methoxy-4.6-dioxy-3.5.8-trimethyl-xanthon.

430 mg Hypoparellinsäure werden in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und über Nacht stehen gelassen. Die rot gefärbte Lösung scheidet beim Verdünnen mit Eiswasser einen gelben Niederschlag ab, welcher aus Alkohol farblose Nadeln bildet, die sich gegen 280⁰ verfärben und bei 319⁰ unt. Zers. schmelzen. Ausb. 209 mg. In Äther und heißem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol und Aceton ziemlich schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Alkalilauge löst die Substanz mit gelber Farbe.

3.630 mg Sbst.: 9.055 mg CO₂, 1.860 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 67.99, H 5.37. Gef. C 68.03, H 5.73.

7-Brom-2.4.6-trimethoxy-3.5.8-trimethyl-xanthon.

100 mg Dimethyläther-hypoparellinsäure werden in 10 ccm Eisessig suspendiert und mit Brom-Eisessig-Lösung bis zur Braunfärbung versetzt. Etwa nach 1 Stde. scheidet sich daraus das Brom-Derivat aus, welches farblose Krystalle vom Schmp. 264⁰ bildet (aus Aceton). Nun kocht man 40 mg der so erhaltenen Dimethyläther-bromhypoparellinsäure 1 Stde. mit 1.7 ccm Thionylchlorid auf dem Wasserbade, verdampft den Überschuß an Thionylchlorid und löst den Rückstand aus Aceton um. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 233⁰. Ausb. 14 mg.

3.730 mg Sbst.: 7.670 mg CO₂, 1.574 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₅Br. Ber. C 56.04, H 4.70. Gef. C 56.08, H 4.72.

231. Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCIII. Mitteil.: Notiz über Thamnolsäure.

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

(Eingegangen am 30. Mai 1939.)

Wie schon Asahina und Ihara¹⁾ gezeigt haben, liefert die Thamnolsäure beim Zusammenbringen mit der berechneten Menge Anilin das bei 208⁰ schmelzende Salz C₂₅H₂₃O₁₁N, welches wohl als Anil mit 1 Mol. Krystallwasser anzusprechen ist. In neuerer Zeit haben wir beobachtet, daß die Thamnolsäure in Gegenwart von überschüssigem Anilin schon bei gelinder Wärme Kohlensäure abspaltet und in das Anil der Decarboxy-thamnolsäure²⁾ übergeht. Da das letztere durch Salzsäure glatt in die Komponenten zerlegt wird und die so erhaltene Decarboxy-thamnolsäure viel leichter zu reinigen ist, so ist dieses Anilin-Verfahren zur Darstellung der Decarboxy-thamnolsäure dem früheren (Erhitzen mit Aceton im Rohr)³⁾ vorzuziehen.

Dieses Verhalten der Thamnolsäure gegen Anilin läßt sich zu ihrem mikrochemischen Nachweis³⁾ verwerten. Bringt man nämlich eine Spur Thamnolsäure auf dem Objektivträger mit einem Tropfen Glycerin-Alkohol-Anilin (2:2:1 Vol.) zusammen, bedeckt mit dem Deckglas und erwärmt vorsichtig kurze Zeit über einer Mikroflamme, so beobachtet man zunächst eine

¹⁾ B. 62, 1196 [1929].

²⁾ B. 69, 330 [1936].

³⁾ Vergl. Journ. Japan. Botany, Vol. XIV, S. 650 [1938].

lebhaftere Kohlensäure-Entwicklung und nach dem Stehenlassen die Bildung der charakteristischen, strahlig gruppierten gelben Nadeln (Decarboxy-thamnolsäure-anil!). Selbst bei Zimmertemperatur geht die Bildung des Anils, wenn auch langsamer, vor sich.

Diese Verdrängung der Kohlensäure aus der Thamnolsäure wird also durch den Eintritt der Anil-Gruppe an die Aldehyd-Gruppe des Thamnolcarbonsäure-Kerns stark befördert. Dementgegen ist das Anil der Hämatommsäure⁴⁾ bei gewöhnlicher Temperatur auch in Gegenwart eines Überschusses an Anilin viel beständiger. Beim Umlösen aus kochendem Alkohol tritt aber teilweise Zersetzung ein, indem das sonst rein gelbe Hämatommsäure-anil durch Verunreinigung des braunroten Atranol-anils bräunlich wird.

Zum qualitativen Nachweis der Thamnolsäure eignet sich auch das Bariumsalz. Durch Zusammenbringen von pulverisierter Thamnolsäure mit gesättigtem Barytwasser unter dem Deckglas entsteht das Bariumsalz in Form von isolierten oder übereinander geschichteten spindeligen, hellgelben Blättchen. Der Habitus dieses Barytsalzes stimmt mit dem der Zopfschen Hirtellsäure⁵⁾ gut überein. Gelegentlich der Untersuchung über Barbatolsäure haben Schöpf, Heuck und Duntze⁶⁾ ein Originalpräparat der Zopfschen Hirtellsäure von neuem analysiert und die gleiche Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_{11}$ wie die der Thamnolsäure gefunden. Sehr wahrscheinlich ist also die Hirtellsäure von Zopf identisch mit der Thamnolsäure.

Beschreibung der Versuche.

Decarboxy-thamnolsäure-anil.

0.2 g Thamnolsäure werden in einem Gemisch von je 4 ccm absol. Alkohol und Glycerin suspendiert, auf 60° erwärmt und mit 1 ccm reinem Anilin versetzt. Unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung wird die Substanz mit tief gelber Farbe sofort gelöst. Nach 1-stdg. Digerieren bei 60° wird die Lösung abgekühlt, wobei sich reichlich orangefelbe Nadeln ausscheiden. Ausb. 0.2 g. Aus Alkohol umgelöst, schmilzt das Anil bei 216° (Zers.). In den meisten Lösungsmitteln ist es schwer löslich. Alkalilauge löst mit vorübergehend roter, bald gelb werdender Farbe. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich violett.

3.630 mg Sbst.: 8.510 mg CO_2 , 1.570 mg H_2O . — 4.965 mg Sbst.: 0.130 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{24}H_{21}O_8N$. Ber. C 63.86, H 4.69, N 3.10. Gef. C 63.94, H 4.84, N 3.01.

Decarboxy-thamnolsäure.

0.2 g Anil werden in 5 ccm Aceton suspendiert und unter Zusatz von 5 ccm 10-proz. Salzsäure geschüttelt. Das so entstandene graue Sediment (0.12 g) wird abgesaugt und aus heißem Aceton umgelöst, wobei farblose Prismen vom Schmp. 225° (früher 215°) erhalten werden.

3.750 mg Sbst.: 7.904 mg CO_2 , 1.465 mg H_2O .

$C_{18}H_{16}O_9$. Ber. C 57.45, H 4.26. Gef. C 57.48, H 4.37.

⁴⁾ Pfau, *Helv. chim. Acta* **9**, 664 [1926].

⁵⁾ Vergl. die Abbild. in Zopf, *Flechtenstoffe* (Jena 1907), S. 259, Abbild. 42.

⁶⁾ A. **491**, 250 [1931].

Hämatommsäure-anil.

Zur Darstellung der Hämatommsäure haben wir das Atranorin alkoholysiert⁷⁾ und den so erhaltenen Hämatommsäure-ester nach Pfau⁸⁾ verseift. Man löst die Hämatommsäure (Schmp. 173⁰) in möglichst wenig Äther, fügt dazu einen kleinen Überschuß Anilin und läßt stehen. Bald scheidet sich daraus das Anil aus, das beim Trocknen auf Ton rein gelbe Nadeln vom Schmp. 206⁰ bildet.

3.585 mg Sbst.: 8.695 mg CO₂, 1.515 mg H₂O.

C₁₈H₁₃O₄N. Ber. C 66.42, H 4.83. Gef. C 66.15, H 4.73.

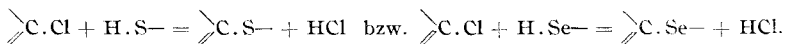
Beim Schütteln mit verd. Salzsäure wird das Anil leicht in die Komponenten zerlegt. Löst man aber das Anil aus heißem Alkohol um, so erhält man orangegelbe Krystalle, die schon unterhalb 190⁰ unscharf schmelzen.

232. Karl Gleu und Richard Schaarschmidt: *N*-Substituierte Acridonanile und Acridonazine.

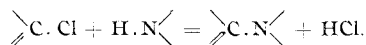
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 20. Juni 1939.)

Phosphoroxychlorid-Acridone¹⁾ kondensieren sich leicht unter Austritt von Chlorwasserstoff mit Verbindungen, die mindestens ein bewegliches Wasserstoffatom enthalten. Dadurch ergibt sich eine große Zahl von Möglichkeiten, die Phosphoroxychlorid-Acridone für synthetische Zwecke in der Acridinreihe auszunützen. Als erstes Beispiel dieser Art ist in einer vorangehenden Mitteilung²⁾ eine einfache Methode beschrieben worden, *N*-substituierte Acridone in die entsprechenden Thio- und Seleno-acridone überzuführen. Das Verfahren nutzt die Beweglichkeit von Wasserstoffatomen aus, die an Schwefel bzw. an Selen gebunden sind. Der Vorgang verläuft in der ersten Stufe nach dem Schema:



In der vorliegenden Abhandlung soll als Fortsetzung dieses Arbeitsprogrammes an zwei Beispielen die entsprechende Reaktion beschrieben werden mit Verbindungen, die bewegliche Wasserstoffatome an Stickstoff gebunden enthalten:



I) *N*-Substituierte Acridonanile.

Die Umsetzung zwischen Phosphoroxychlorid-Acridonen und Anilin geht in wäßriger Lösung schon in der Kälte so gut wie augenblicklich vor sich. Die Bildung der Anile erfolgt so, daß primär die 9-Anilido-acridinium-

⁷⁾ Vergl. Asahina u. Hayashi, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 154 [1928]; C. **1929** I, 762. ⁸⁾ Helv. chim. Acta **16**, 258 [1933].

¹⁾ K. Gleu, S. Nitzsche u. A. Schubert, B. **72**, 1093 [1939].

²⁾ K. Gleu u. R. Schaarschmidt, B. **72**, 1246 [1939].