

# Über die Umbilikarsäure und die Ramalsäure

Von

GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. März 1933)

Eine Anzahl von Gyrophoren enthalten nach den Angaben ZOPFS<sup>1</sup> und O. HESSES<sup>2</sup> neben Gyrophorsäure, dem Tridepsid der Orsellinsäure<sup>3</sup>, eine zweite hochmolekulare Flechtensäure, die Umbilikarsäure. Der Stoff findet sich nach den Angaben obiger Untersucher in *Gyrophora polyphylla* L., *G. deusta* L., *G. hyperborea* Hoffm., *G. vellea* L. und *G. polyrrhiza* L. Nach mehrjährigem Sammeln an den Granitfindlingen des Waldviertels gelangte eine gewisse Menge der *G. deusta* in unsere Hände, so daß eine Untersuchung der Umbilikarsäure nicht aussichtslos erschien, zumal es durch die Untersuchungen O. HESSES bereits sehr wahrscheinlich gemacht war, daß die Säure ein Depsid vorstellen müsse, also den auch mit geringeren Substanzmengen zu klärenden Flechtensstoffen zuzuzählen sei. Des weiteren waren für die Konstitution der Umbilikarsäure auch insoweit Anhaltspunkte phytochemischer Natur gegeben, als die Verbindung als Begleitstoff der Gyrophorsäure (I) wahrscheinlich ähnlich gebaut sein konnte. Durch Extraktion unseres Flechtenmaterials, welche nach den Angaben ZOPFS erfolgte<sup>4</sup>, gewannen wir ein Gemenge von Gyrophorsäure und Umbilikarsäure, welches wir auf Grund der von HESSE gemachten Beobachtung, daß die Gyrophorsäure durch Kochen mit Alkohol binnen zwei Stunden vollständig zu Orsellinsäureester abgebaut wird, während sich die Umbilikarsäure diesem Agens gegenüber fast resistent verhält, trennen konnten. O. HESSE hatte bereits im Verlaufe seiner Untersuchung für die Umbilikarsäure die Bruttoformel  $C_{25}H_{22}O_{10}$  ermittelt. Es war uns nun allerdings möglich, durch wiederholtes Umfällen aus Alkohol und Wasser den Zersetzungspunkt unserer Säure auf 203° hinaufzubringen. Unsere Analysenwerte stimmten jedoch mit den HESSESCHEM Befunden der-

<sup>1</sup> Liebigs Ann. 300, 1897, S. 322; 313, 1900, S. 317; 317, 1901, S. 110

<sup>2</sup> ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907.

<sup>3</sup> ASAHINA, Journ. Pharm. Soc. Jap. 519, 1925; Ber. D. ch. G. 63, 1930, S. 3044; Ber. D. ch. G. tr. 1932, S. 893; KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 515.

art gut überein, so daß wohl kein Zweifel bestehen bleibt, daß wir die Umbilikarsäure Hesses in Händen hatten, welcher allerdings für seine Säure einen Schmelzpunkt  $186^{\circ}$  angab. Die Bruttoformel der Umbilikarsäure zeigt, daß sie sich von der Gyrophorsäure  $C_{24}H_{20}O_{10}$  durch den Mehrgehalt einer  $CH_2$ -Gruppe unterscheidet und zum Gegensatze zu dieser Säure einen Methoxylrest aufweist. Es war nun sehr naheliegend, die Annahme zu machen, daß in der Umbilikarsäure eine Methyläther-Gyrophorsäure vorliege und aus Analoge zum Verhältnisse der Lekanorsäure (II) zur Evernsäure (III) diese Methoxylgruppe im Gyrophorsäuremolekel in die sowohl aus phytochemischen wie sterischen Gesichtspunkten zu bevorzugende Parastellung zu den beiden Depsidbindungen zu verweisen (IV).

Diese Annahme wurde durch folgende analytischen Befunde gestützt: Durch Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid traten drei Azetylreste in das Molekel der Umbilikarsäure. Die so gewonnene Triazetylumbilikarsäure  $C_{31}H_{28}O_{13}$  nimmt bei der Methylierung mit Diazomethan glatt eine esterartig gebundene Methoxylgruppe auf, welche die noch freie Karboxylgruppe verschließt. Des weiteren wurde Umbilikarsäure mit Diazomethan methyliert. Es treten hierbei vier weitere Methoxylgruppen in das Molekel und der so gewonnene Trimethyläther-umbilikarsäuremethylester, der übrigens denselben Schmelzpunkt zeigt wie der von ASAHINA l. c. gewonnene Tetramethyläther-gyrophorsäuremethylester, gab bei der Molekelgewichtsbestimmung Werte, welche hinreichend genau auf ein monomethyliertes Tridepsid der Orsellinsäure oder einer isomeren Säure hindeuteten.

Weiteren Einblick in den Bau der Umbilikarsäure gewährte die Spaltung der Säure mit Lauge im Wasserstoffstrom. Es gelang hierbei, ein Didepsid abzufangen, welches über einen Triazetyl-methylester, der bei  $157^{\circ}$  schmolz <sup>4</sup>, mit Lekanorsäure identifiziert werden konnte (II). Außerdem konnte Orsellinsäure gefaßt werden, welche wir mit Hilfe von Diazomethan in Sparassol <sup>5</sup> überführen konnten, ferner eine Phenolkarbonsäure, die übrigens bereits O. HESSE in den Händen gehabt haben dürfte, welche sich im Gegensatze zur Everninsäure und Orsellinsäure bei weitem schwerer in Äther löste. Die Verbindung gab Analysenwerte, welche auf  $C_9H_{10}O_4$  hinwiesen. Die Verbindung ist also der Everninsäure isomer. Sie verhält sich

<sup>4</sup> G. KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

<sup>5</sup> E. SPÄTH und K. JESCHKI, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 2555.

jedoch in vielen Belangen von der Everninsäure verschieden. Während Everninsäure mit Ferrichlorid eine Violettfärbung gibt, erzeugt unsere Abbausäure nur eine leichte Gelbfärbung. Mit Diazomethan, welches Everninsäure glatt in ihren Ester, das Sparassol (V), überführt, gab unsere Säure, die sich übrigens bei 183° zersetzte, einen bei 113° schmelzenden Methylester  $C_{10}H_{12}O_4$ . Sie gibt jedoch gleich der Everninsäure mit Chlorkalklösung keine Rötung und enthält ebenfalls eine Methoxylgruppe. Wir waren eine Zeitlang geneigt, die Säure nicht als Orzinderivat aufzufassen. Um diese Möglichkeit zu untersuchen, wurde die Säure durch Erhitzen entkarboxyliert, der hiebei gewonnene Phenolhalbäther, der die Eigenschaften des Orzinhalbäthers besaß, mit Jodwasserstoffsäure entmethyliert und das so gewonnene süßschmeckende Phenol, welches sowohl nach Schmelzpunkt wie Farbenreaktionen mit Orzin identisch sein konnte, mit Hilfe von Kaliumbikarbonat in eine Karbonsäure übergeführt, die sich über den bei 83° schmelzenden Dimethyläther-methylester (VI) mit der Para-orzinkarbonsäure (VII) identifizieren ließ. Unsere Spaltsäure 183° ist demnach ein Orzinderivat.

Von den drei Monokarbonsäuren, welche sich vom Orzinhalbäther ableiten lassen, der Everninsäure (VIII), der Halbmethylätherparaorsellinsäure (IX) und der Isoeverninsäure (X), konnte den Eigenschaften nach nur die Isoeverninsäure mit unserer Abbausäure identisch sein. Der Zersetzungspunkt allerdings, den wir für unsere Abbausäure fanden, lag höher als der von E. FISCHER hiefür angegebene<sup>6</sup>. Dieser Unterschied fällt jedoch bei der Unverlässlichkeit der Zersetzungspunkte der Phenolkarbonsäuren nicht weiter in Betracht. Isoeverninsäure, aus Lekanorsäure-methyläther-methylester durch Laugenspaltung gewonnen, zeigte dieselben Ausfallserscheinungen bei der Eisenchlorid- und der Chlorkalkreaktion. Ebenso erwies sich der Methylester unserer Abbausäure, Schmelzpunkt 113°, identisch mit dem bei 114° schmelzenden Isoeverninsäure-methylester (7) (XI). Es liegt demnach tatsächlich Isoeverninsäure vor. Die genaueste Überprüfung dieser Frage erschien uns besonders deshalb nötig, weil es in der Flechtenstoffchemie überraschend ist, daß ein Methoxylrest nicht paraständig, sondern orthoständig zum Karboxylrest einer ein Depsid aufbauenden Metadioxybenzoesäure steht.

Die Umbilikarsäure ist demnach ein Tridepsid, welches einen

<sup>6</sup> Liebigs Ann. 397, 1912, S. 347.

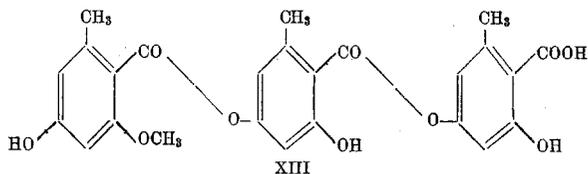
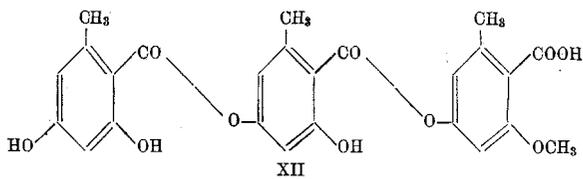
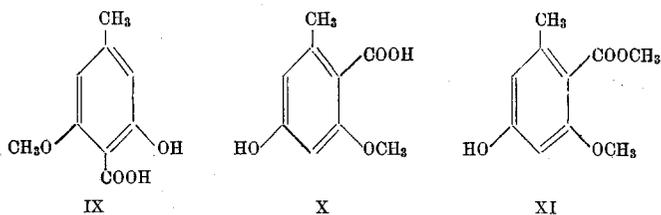
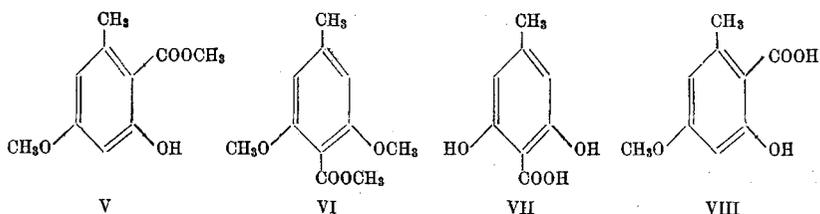
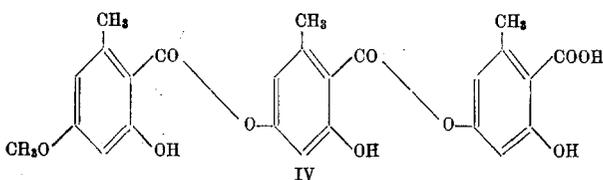
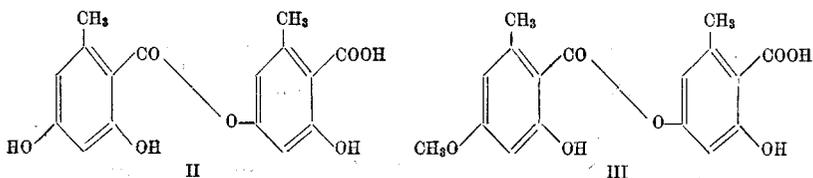
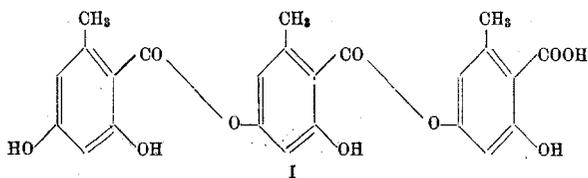
<sup>7</sup> ASAHINA, Ber. D. ch. G. 65, 1932, S. 580.

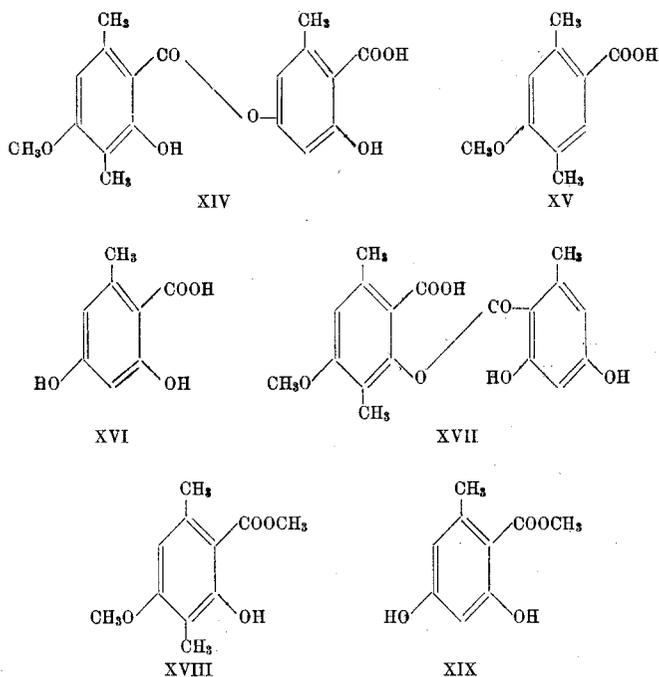
Lekanorsäurerest und einen Isoeverninsäurekomplex enthält, welche depsidisch miteinander verbunden sind. Unter der Voraussetzung, daß diese beiden Reste durch paradespidische Bindungen verknüpft sind, sind zwei Formeln für die Umbilikarsäure möglich (XII und XIII). Von diesen beiden Konstitutionsbildern ist nun Formel XIII aus folgenden Gründen zu bevorzugen. Die Umbilikarsäure gibt ebenso wie die Isoeverninsäure mit Chlorkalk keine Rotfärbung. Das Vermögen, der Lekanorsäure mit Chlorkalk eine Rötung zu geben, hängt nun bestimmt mit den Hydroxylgruppen jenes Orzinkernes zusammen, welcher die freie Karboxylgruppe nicht trägt. Wird eine dieser Hydroxylgruppen methyliert oder durch einen Rest, der selbst nicht befähigt ist, eine Chlorkalkreaktion zu geben, substituiert, so verschwindet die Chlorkalkreaktion überhaupt. So gibt die Evernsäure (III) und die Ramalsäure (XIV) keine Chlorkalkreaktion. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, da auch die Umbilikarsäure gegenüber der Gyrophorsäure keine Chlorkalkreaktion gibt, daß die Isoeverninsäure, welche an sich keine Rötung mit Chlorkalk gibt, depsidisch mit der Lekanorsäure entsprechend Formel (XIII) verhängt ist.

Es sind übrigens Abbaureaktionen im Gange, welche die Bindungsverhältnisse der Umbilikarsäure präziser festlegen sollen.

Einer von uns hat vor längerer Zeit<sup>8</sup> über den Bau der sogenannten Ramalsäure berichtet und diesem Inhaltsstoff der *R. polinaria* als ein Depsid der Rhizoninsäure (XV) und der Orsellinsäure (XVI) erkannt. Es wurde bereits damals darauf hingewiesen, daß die Ramalsäure mit der von ASAHINA geklärten Obtusatsäure identisch sein dürfte. Da uns ein direkter Vergleich der Ramalsäure mit der Obtusatsäure nicht möglich war, haben wir eine Alkoholyse der Ramalsäure mit Methylalkohol durchgeführt. Für die Ramalsäure standen auf Grund der Spaltstücke noch zwei Formeln zur Diskussion (XIV und XVII). Die Entscheidung zwischen beiden Formeln war nun insoweit möglich, als bei der Alkoholyse mit Methylalkohol, unter Annahme der Konstitution XIV, Rhizoninsäure-methylester (XVIII), im anderen Falle Orsellinsäure-methylester (XIX) auftreten mußte. Es wurde nun in fast theoretischer Ausbeute Rhizoninsäuremethylester gewonnen, so daß als einzig mögliche Formel für die Ramalsäure Formelbild XIV in Betracht kommt. Die Ramalsäure ist demnach tatsächlich mit der Obtusatsäure ZOPFS identisch.

<sup>8</sup> Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 286, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 664.





300 g *Umbilicaria deusta*, für deren Bestimmung wir auch an dieser Stelle Herrn Hofrat KEISSLER ergebenst danken, wurden mehrere Tage mit Äther extrahiert. Es wurde hierauf das Extrakt bis auf 300 cm<sup>3</sup> abdestilliert, von den ungelösten Partien abgesaugt und diese ätherische Lösung, welche nach den Angaben ZOPFS die Umbilikarsäure enthalten soll, zur Trockene gebracht. Der Rückstand bildete eine gelbliche Masse, welche sofort, um noch eventuell vorhandene Gyrophorsäure zu zerstören, mit 100 cm<sup>3</sup> absolutem Äthylalkohol unter Rückfluß am Wasserbade gekocht wurde. Nach drei Stunden wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand nach den Angaben HESSES neuerlich mit Äther aufgenommen und mit Hilfe einer Natriumbikarbonatlösung die sauren Bestandteile aus dieser Ätherlösung ausgezogen. Die Bikarbonatlösung verwandelt sich bald in einen aus dem Natriumsalz der Umbilikarsäure bestehenden Brei, der abgelassen und sofort mit Salzsäure angesäuert wird. Die ausgefällte Säure wurde neuerlich mit Äther aufgenommen, der Ätherrückstand mit wenig Äther auf eine Nutsche gebracht und zur Entfernung der Schmierer mit wenig Äther nachgewaschen. Ausbeute an roher Säure 3.118 g. Es wurde zur weiteren Reinigung in 200 cm<sup>3</sup> Alkohol heiß gelöst, mit der doppelten Menge kochenden Wassers versetzt.

Die Verbindung scheidet sich so in Form leicht absaugbarer Blättchen ab, welche nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation einen Zersetzungspunkt  $203^{\circ}$  im evakuierten Röhrchen aufwiesen.

Die beim Absaugen der ätherischen Umbilikarsäurelösung unmittelbar nach der Extraktion auf der Nutsche bleibenden Flechtensäuren wogen  $10.5\text{ g}$ . Der Methoxylgehalt dieser Fraktion bewies nun, daß auch in diesem Anteil Umbilikarsäure reichlich vorhanden sein müsse. Wir konnten nun tatsächlich durch Kochen dieses Gemenges mit Alkohol weiterhin  $6\text{ g}$  reiner Flechtensäure gewinnen, so daß aus  $300\text{ g}$  Flechte insgesamt  $9\text{ g}$  Umbilikarsäure resultierte, entsprechend einem Gehalte von  $3\%$ . Die Analysen stimmten gut auf die von O. HESSE ermittelte Bruttoformel  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ .

$0.1147\text{ g}$ Substanz	gaben $0.2608\text{ g CO}_2$ , $0.0477\text{ g H}_2\text{O}$
$4.804\text{ mg}$ „	(nach PREGL) gaben $10.921\text{ mg CO}_2$ , $2.000\text{ mg H}_2\text{O}$
$4.315\text{ mg}$ „	(nach PREGL) „ $9.827\text{ mg CO}_2$ , $1.847\text{ mg H}_2\text{O}$
$0.0674\text{ g}$ „	(nach ZEISEL) „ $0.0338\text{ g AgJ}$ .
$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$ .	Ber. C $62.21$ , H $4.61$ , $\text{OCH}_3$ $6.43\%$ .
	Gef. C $62.01$ , $61.78$ , $62.11$ ; H $4.87$ , $4.65$ , $4.78$ ; $\text{OCH}_3$ $6.61\%$ .

#### Triazetyl-umbilikarsäure.

$0.4\text{ g}$  reine Umbilikarsäure wurden mit  $3\text{ g}$  Essigsäureanhydrid und  $5\text{ g}$  Pyridin zwei Tage stehen gelassen. Die bräunliche Lösung wurde auf Eis gegossen, hierauf die trübe Lösung mit verdünnter, gut gekühlter Salzsäure gegen Kongopapier deutlich sauer gemacht, die abgeschiedene Gallerte abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet. Die hornigen Massen, welche in einer Menge von  $0.5\text{ g}$  vorlagen, wurden zur Reinigung in lauem Azeton gelöst und so lange mit Wasser versetzt, bis sich wolkige, blauweiße Massen abzuschneiden begannen, welche, unter dem Mikroskop betrachtet, aus kugelig angeordneten farblosen Nadelchen bestehen. Die Substanz zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei  $197^{\circ}$ .

$0.1862\text{ g}$ Substanz (nach FREUDENBERG)	verbrauchen $4.51\text{ cm}^3\text{ n/5}$ Natronlauge entsprechend $0.0360\text{ g NaOH}$ .
$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$ .	Ber. ( $3\text{ COCH}_3$ ), $\text{COCH}_3$ $21.21\%$ .
	Gef. $20.39\%$ .

#### Triazetyl-umbilikarsäure-methylester.

$0.3\text{ g}$  der Triazetyl-umbilikarsäure wurden mit einer Diazomethanlösung, welche aus  $2\text{ cm}^3$  Nitrosomethylurethan bereitet war, übergossen und sechs Stunden sich selbst überlassen. Der

weiße Ätherrückstand, welcher roh bei 205° schmolz, wurde durch Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser gereinigt. Die Substanz zersetzt sich im evakuierten Röhrchen bei 206—207° unter langsamer Gasentwicklung. Die Verbindung gibt in wässrig alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid keine Färbung.

4·148 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9·321 mg CO<sub>2</sub>, 1·908 mg H<sub>2</sub>O  
 0·0608 g „ (nach ZEISEL) gaben 0·0455 g AgJ.  
 C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>O<sub>13</sub>. Ber. C 61·71, H 4·86, OCH<sub>3</sub> 9·97%.  
 Gef. C 61·28, H 5·14, OCH<sub>3</sub> 9·88%.

#### Trimethyl-umbilikarsäure-methylester.

0·5 g Umbilikarsäure wurde mit einer Diazomethanlösung aus 4 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan übergossen und zwei Tage sich selbst überlassen. Hierauf wurde abermals eine Diazomethanlösung, welche aus 2 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan bereitet war, hinzugefügt und nach Ablauf von 12 Stunden der Äther mit dem überschüssigen Methylierungsmittel abdestilliert. Der weiße Rückstand gab keine Färbung mit Ferrichlorid. Es wurde zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst, mit der doppelten Menge Wasser versetzt und kristallisieren gelassen. Durch neuerliches Umfällen aus Azeton und Wasser und schließliches Umlösen aus Azeton wurde der Schmelzpunkt auf 196° (evakuiertes Röhrchen) hinaufgetrieben. Ausbeute 0·2 g. Die gelbe Schmelze erstarrt beim Erkalten sofort kristallin. Zarte farblose Nadeln.

3·867 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9·152 mg CO<sub>2</sub>, 1·969 mg H<sub>2</sub>O  
 0·0909 g „ (nach ZEISEL) gaben 0·1929 g AgJ.  
 1·549 mg „ in 13·396 mg Kampfer (nach RAST) 8° Depression.  
 C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 64·65, H 5·61, OCH<sub>3</sub> 28·81%.  
 M.-G. 538·24.  
 Gef. C 64·54, H 5·69, OCH<sub>3</sub> 28·03%.  
 M.-G. 578·1.

#### Laugenspaltung der Umbilikarsäure.

1 g der Flechtensäure wurde mit 40 cm<sup>3</sup> einer 30%igen Natronlauge 72 Stunden in einem langsamen Wasserstoffstrom stehen gelassen. Anfangs scheidet sich ein dicker Kristallbrei aus, der gegen Ende der Spaltung vollständig verschwunden ist. Die gelbe Lösung wird mit 1000 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Es tritt eine geringe, weiße wolkige Fällung auf, welche, auf eine Nutsche gebracht, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Ausbeute 0·15 g. Durch Lösen in wenig Alkohol und Fällen mit Wasser wurden farblose

Nädelchen gewonnen, welche mit Ferrichlorid eine starke Violettrotfärbung gaben und von Chlorkalk intensiv rot gefärbt wurden. Die Substanz zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 183°. Beim Erhitzen im Vakuum entsteht Orzin und das von uns zur Identifizierung der Lekanorsäure herangezogene Dimethyldioxy-xanthon vom Schmelzpunkte 260°. Zur Sicherheit wurde dieses Depsid mit Pyridin und Essigsäureanhydrid und diese Azetylverbindung mit Diazomethan methyliert. Der so gewonnene Azetyl-methylester, der übrigens wie der Triazetyl-lekanorsäure-methylester bei 157° schmolz (l. c.) und auch dieselbe Zusammensetzung aufwies, gab, mit obigem Lekanorsäurederivat gemengt, keine Depression des Fließpunktes.

4·589 mg Substanz (nach PREGL) gaben 10·154 mg CO<sub>2</sub>, 2·051 mg H<sub>2</sub>O  
 0·0639 g „ (nach ZEISEL) „ 0·0319 g AgJ.  
 C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 60·23, 4·83, OCH<sub>3</sub> 6·77%.  
 Gef. C 60·34, 5·00, OCH<sub>3</sub> 6·59%.

Es liegt demnach zweifellos Lekanorsäure vor.

Das Filtrat nach der Lekanorsäure wurde mit Äther erschöpfend ausgezogen und es konnte so 0·577 g einer kristallinischen Substanz gewonnen werden, welche sich als Gemengsel zweier Phenolkarbonsäuren erwies, deren eine durch Schwerlöslichkeit in Äther ausgezeichnet war. Es wurde mit 25 cm<sup>3</sup> Äther aufgeköcht und nach dem Erkalten der Rückstand auf eine Nutsche gebracht und mit 5 cm<sup>3</sup> Äther nachgewaschen. Der Nutschenrückstand wog 0·15 g. Die Säure zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 175°. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurde der Zersetzungspunkt 180° erreicht. Lange, fast farblose, glänzende Nadeln.

3·305 mg Substanz (nach PREGL) gaben 7·197 mg CO<sub>2</sub>, 1·656 mg H<sub>2</sub>O.  
 5·010 mg „ (nach PREGL) „ 10·824 mg CO<sub>2</sub>, 2·454 mg H<sub>2</sub>O.  
 0·0371 mg „ (nach ZEISEL) „ 0·0471 g AgJ.  
 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 59·30, H 5·5, OCH<sub>3</sub> 17·03%.  
 Gef. C 59·38, 58·92; H 5·60, 5·58; OCH<sub>3</sub> 16·77%.

Mit Everninsäure gemengt, gab die Verbindung eine starke Depression des Schmelzpunktes. Um die letzte Möglichkeit, daß Everninsäure vorliege, gänzlich auszuschließen, wurde die Säure mit Diazomethan methyliert. Everninsäure mußte hierbei glatt Sparassol geben. 0·1 g der Abbausäure wurde mit einer Diazomethanolösung, welche aus 1 cm<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan und 50 cm<sup>3</sup> Äther bereitet war, übergossen und über Nacht stehen gelassen. Der Äther und das überschüssige Methylierungsmittel wurden abdestilliert, das gelbliche Öl neuerlich in Äther gelöst und diese

Lösung wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden sofort angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ 0.09 g eines Öles, welches sofort kristallisierte. Die Verbindung wurde durch Hochvakuumsublimation weiter gereinigt. Während Sparassol bei 0.3 mm und einer Temperatur von 80° bereits reichlich destilliert, ging unser Stoff erst bei 130—140° über (0.3 mm). Er schmolz bei 113°, in Lauge löslich, unlöslich in Bikarbonat. Die Analyse der Verbindung wies auf die Bruttoformel  $C_{10}H_{12}O_{11}$  hin.

0.0569 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0.1363 g AgJ.

$C_{10}H_{12}O_4$ . Ber.  $OCH_3$  31.64%.

Gef. 31.64.

Der Mischschmelzpunkt mit Isoeverninsäure-methylester (Schmelzpunkt 113°), welchen wir durch Methylierung von Isoeverninsäure mit Diazomethan gewonnen hatten, lag bei derselben Temperatur. Um die letzten Zweifel zu beseitigen, daß in unserer Abbausäure ein Orzinabkömmling vorliegt, wurde sie auf folgende Weise in Paraorsellinsäure übergeführt.

0.1 g der Säure wurde 5 Minuten in einem mit Kohlendioxyd erfüllten Röhrchen auf 190—195° erhitzt. Unter Kohlendioxyd-bspaltung blieb ein gelbliches Öl zurück, welches im Vakuum (12 mm) bei 130° rasch destillierte. Der Stoff weist den Geruch des Orzinhalbäthers auf und erzeugt wie alle Phenolhalbäther einen brennenden Nachgeschmack auf der Zunge. Die Substanz wurde in einem Kölbchen in einer Kohlendioxydatmosphäre durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 150° entmethyliert (Dauer 20 Minuten). Die braune Lösung wird mit schwefliger Säure entfärbt und das gebildete Phenol ausgeäthert. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein viskoses, süßschmeckendes Öl, welches durch wiederholte Destillation bei 0.3 mm und 100° so weitgehend gereinigt werden konnte, daß es zur Kristallisation kommt. Der Stoff schmilzt etwas unscharf um 100°, ergibt beim Kochen mit Chloroform und Lauge, wie alle *m*-Dioxybenzole, eine Lösung, welche prächtig grün fluoresziert. Zur sicheren Identifizierung wurde das Phenol durch Erhitzen mit Kaliumbikarbonat in Wasser, unter Durchleiten von Kohlendioxyd, in eine Karbonsäure übergeführt, welche in einer Menge von 0.05 g vorlag. Die Substanz wurde mit Wasser bedeckt und 5 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat hinzugefügt. Es wurde nun unter Schütteln so lange in kleinen Portionen verdünnte Lauge hinzugefügt, bis die Reaktion dauernd alkalisch blieb. Die Temperatur wurde hierbei auf 40° gehalten. Die Lösung

wurde ausgeäthert und das so gewonnene gelbliche Öl durch Animpfen mit dem bei 83° schmelzenden Paraorsellinsäure-dimethyläther-methylester zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 0·05 g. Durch Hochvakuumdestillation und Umlösen aus verdünntem Alkohol wurde der Stoff in glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 83° schmolzen und, mit Paraorsellinsäure-dimethyläther-methylester gemengt, keine Depression des Fließpunktes erkennen ließen.

Beide Ätherester sind demnach identisch und unsere Abbau-säure ist ein Orzinabkömmling.

Die ätherische Mutterlauge nach dem Absaugen der Isoeverninsäure wurde vom Äther befreit. Es blieb eine feinkristallinische gelbliche Säure, welche sich im evakuierten Röhrchen bei 185 bis 190° zersetzte. Ausbeute 0·42 g. Nach Umlösen aus verdünntem Alkohol lag der Zersetzungspunkt unverändert. Im Röhrchen erhitzt, tritt unter Kohlendioxydabspaltung Orzin auf. Die Säure zeigt die Farbenreaktionen der Orsellinsäure. Durch Methylierung mit Diazomethan wurde glatt das bei 67° schmelzende Sparassol gewonnen, so daß in dieser Säurefraktion zweifellos Orsellinsäure vorliegt.

#### Alkoholyse der Ramalsäure.

0·2 g Ramalsäure wurde mit 50  $cm^3$  absolutem Methylalkohol so lange unter Rückfluß gekocht, bis bei 12stündigem Stehen keine kristallinischen Substanzen mehr abgeschieden wurden (160 Stunden). Die farblose Lösung wurde abdunsten gelassen, der kristallinische Rückstand in Äther gelöst und mit wässrigem Natriumbikarbonat alle sauren Bestandteile ausgeschüttelt.

Die entsäuerte Ätherlösung hinterließ 0·18 g eines Öles, welches sofort erstarrte. Zur Entfernung der in Wasser leicht löslichen Phenole wurde mit 10  $cm^3$  Wasser gelinde erwärmt, erkalten gelassen und das Ungelöste auf eine Nutsche gebracht. Ausbeute 0·07 g. Aus Alkohol umgelöst, zeigte die Verbindung Schmelzpunkt 103°, mit Rhizoninsäure-methylester vom Fließpunkt 103° gemengt, ergab sich keine Depression.