

6. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XVII. Mitteil.: Über Squamatsäure.

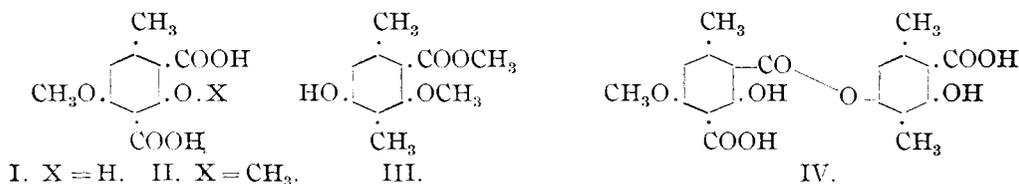
[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 29. November 1932.)

Nach Zopf¹⁾ soll die Flechte *Cladonia uncialis* (L.) Web. zwei krystallinische Säuren, *l*-Usninsäure und Thamnolsäure, enthalten. Zur Identifizierung der letzteren zog er den Schmp. 212°, die intensiv gelbe Färbung mit Alkali, die violette Färbung mit Eisenchlorid und die Thamnolinbildung heran; eine Analyse wurde dagegen nicht ausgeführt. Uns erscheint das Vorkommen der Thamnolsäure in dieser Flechte sehr zweifelhaft, denn ihr Thallus färbt sich mit Alkali nicht gelb. Ferner soll die Thamnolsäure aus *Cl. uncialis* nach Zopf sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe lösen, die beim Erhitzen allmählich in dunkelgrün übergeht, während die echte Thamnolsäure sich in konz. Schwefelsäure mit tief orangeroter Farbe löst, die bei gelindem Erwärmen dunkel rotbraun wird. Was das sog. Thamnolin anbetrifft, ist es für das Identifizieren von untergeordnetem Wert, weil es noch gar nicht sicher charakterisiert wurde.

Wir haben nun *Cladonia uncialis*²⁾ chemisch untersucht und darin *l*-Usninsäure und Squamatsäure aufgefunden. Die von uns erhaltene Squamatsäure schmolz bei 215° unter Gasentwicklung und besaß alle Eigenschaften, die der Säure³⁾ zugeschrieben worden sind. In konz. Schwefelsäure löst sie sich anfangs fast farblos, und erst beim Erwärmen färbt sich die Lösung dunkelolivgrün. Noch schöner wird die Farbenreaktion, wenn man mäßig konz. Schwefelsäure anwendet und vorsichtig anwärmt. Es entsteht hierbei eine schöne, tief blaugrüne Färbung, die ziemlich dauerhaft ist. Aus den oben erwähnten Tatsachen läßt sich vermuten, daß Zopf nicht Thamnolsäure, sondern ebenfalls Squamatsäure in Händen hatte.

Nach Hesse entspricht die Zusammensetzung der Squamatsäure der Formel $C_{19}H_{29}O_9$, einschl. 1 Methoxyl. Wie wir unten zeigen, muß diese Zusammensetzung in $C_{19}H_{18}O_9$ umgewandelt werden. Ferner haben wir durch Titration 2 Carboxylgruppen nachgewiesen. Bei der Hydrolyse wird die Säure glatt in Monomethyläther-*orcin*-dicarbonsäure (I), β -*Orcin* und Kohlensäure gespalten. Methyliert man nun die Squamatsäure mit Diazo-methan vollständig, so erhält man den Dimethyläther-dimethylester, welcher bei der Hydrolyse Dimethyläther-*orcin*-dicarbonsäure (II) und Iso-rhizoninsäure-methylester (III) liefert. Alle diese Ergebnisse sprechen dafür, daß der Squamatsäure die Konstitution IV. zukommt.



¹⁾ A. 324, 71.

²⁾ Bestimmt von Hrn. Dr. H. Sandstede.

³⁾ Zopf, Flechtenstoffe, S. 260; Hesse, Journ. prakt. Chem. [2] 62, 450.

Extraktion der Flechte *Cladonia uncialis* (L.)⁴⁾.

Die klein zerschnittenen Thalli werden 3—4 Tage mit warmem Äther extrahiert; wird dann die ätherische Lösung eingengt, so scheiden sich zunächst gelbe Krystalle (Usninsäure) in reichlicher Menge aus. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft und der Rückstand, um noch beigemengte Usninsäure zu beseitigen, mit heißem Chloroform extrahiert, wobei ein bräunlich gefärbtes, krystallinisches Pulver zurückbleibt (Roh-Squamatsäure). Im ganzen haben wir 7.3 kg Flechte extrahiert und ca. 70 g Usninsäure (1 %) und 21 g Squamatsäure (0.29 %) erhalten.

l-Usninsäure: Die gelben Krystalle bilden nach dem Umlösen aus Benzol Nadeln von Schmp. 200°; ihre alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

0.0605 g Sbst. in 25 ccm Chloroform: $\alpha_D = -2^\circ$; $[\alpha]_D = -500.2^\circ$.

Squamatsäure: Beim Umkrystallisieren des in Chloroform unlöslichen Produktes aus Eisessig wird ein farbloses Krystallpulver erhalten, das bei 215° unter starker Gasentwicklung zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Chloroform schwer löslich, in heißem Eisessig etwas löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurn, durch Chlorkalk nicht gefärbt. In Bicarbonat-Lösung, sowie in Alkalilauge löst sich die Säure in der Kälte farblos. Beim Erwärmen wird die Ätzkali-Lösung weinrot; Zusatz von Chloroform ruft stark grüne Fluorescenz hervor. Die anfangs farblose Lösung in Ammoniak färbt sich nach 3—4 Stdn. himbeerrot. Befeuchtet man einige mg Substanz mit einem Tropfen Wasser und fügt 1—2 ccm konz. Schwefelsäure hinzu, so erhält man eine zunächst farblose Lösung, die sich bei vorsichtigem Erwärmen olivgrünlich, später schön blaugrün färbt. Die Substanz schmeckt schwach bitter.

0.0513 g Sbst.: 0.1096 g CO₂, 0.0231 g H₂O. — 0.0522 g Sbst.: 0.1112 g CO₂, 0.0231 g H₂O. — 0.0643 g Sbst.: 0.0369 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0915 g Sbst. neutralisiert. 4.2 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₁₇H₁₆O₅(COOH)₂. Ber. C 58.37, H 4.65, CH₃O 7.90, Molgew. 390.
Gef. „ 58.27, 58.10, „ 5.04, 4.95, „ 7.40, „ 390.

Verseifung der Squamatsäure: Je 1 g Säure wird in 10 ccm 4-proz. Kaliumcarbonat-Lösung aufgenommen, mit 10 ccm 10-proz. Natriumsulfit-Lösung versetzt und 1—1½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann säuert man die noch heiße Lösung mit Salzsäure an und filtriert den etwa entstandenen flockigen Niederschlag ab. Beim Erkalten scheidet das Filtrat bräunliche, lange Nadeln (A) aus, die abgesaugt werden. Nun wird mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung (B) mit Sodalösung geschüttelt; beim Ansäuern der letzteren wurden noch kleine Mengen Krystalle erhalten, die sich als identisch mit (A) erwiesen.

β -Orcin: Die von sauren Bestandteilen befreite, ätherische Lösung (B) hinterläßt beim Verdampfen eine rötlich gefärbte, sirupöse Substanz, die bald krystallinisch erstarrt. Aus Benzol und dann aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie farblose Nadeln (0.3 g) vom Schmp. 163°. Sie löst sich in Wasser, Alkohol und Äther; die wäßrige Lösung schmeckt süß und wird

⁴⁾ Gesammelt in Süd-Sachalin.

von Eisenchlorid blauviolett, von Chlorkalk carmoisinrot gefärbt. Die Ätzkali-Lösung färbt sich rasch rot; beim Erhitzen unter Zusatz von einem Tropfen Chloroform fluoresciert sie grün. Eine Mischprobe mit reinem β -Orcin schmolz ebenfalls bei 163° .

Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure: Die Krystalle (A) verwandeln sich beim Umkrystallisieren aus Methanol in schwach bräunliche, glänzende Nadeln (0.25 g), die sich bei $207-208^{\circ}$ unter starkem Aufbrausen zersetzen.

0.0502 g Sbst.: 0.0982 g CO_2 , 0.0208 g H_2O . — 0.0649 g Sbst. neutralisiert. 5.2 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2(\text{COOH})_2$. Ber. C 53.10, H 4.43, Molgew. 226. Gef. C 53.40, H 4.63, Molgew. 223.8.

0.2 g Säure wurden in 20 ccm Aceton gelöst und mit ätherischem Diazomethan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Nach 1-tägigem Stehen wurde die Lösung verdampft, der Rückstand in Äther aufgenommen, mit verd. Kalilauge geschüttelt und zur Trockne verdampft. Der beim Stehen krystallinisch erstarrte Rückstand wurde auf Ton gestrichen und mit Petroläther gewaschen. Die so erhaltene, hell gelblich gefärbte, krystallinische Substanz schmolz bei 59° , und eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-orcin-dicarbonsäure-dimethylester⁵⁾ zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester.

1 g Squamatsäure wird in 40 ccm Aceton suspendiert, mit überschüssigem Diazomethan versetzt und stehen gelassen, bis eine Probe mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion mehr gibt. Dazu sind 10–12 ccm Nitroso-methylurethan erforderlich, und die Methylierung nimmt etwa 1 Woche in Anspruch. Die von dem flockigen Niederschlag abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Verdampfen eine gelbe, ölige Substanz, die beim Umlösen aus Methanol kleine, farblose Blättchen von Schmp. 132° (0.3 g) liefert.

0.0487 g Sbst.: 0.1105 g CO_2 , 0.0244 g H_2O . — 0.0398 g Sbst.: 0.1040 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_9$. Ber. C 61.88, H 5.83, 5(CH_3O) 34.78. Gef. C 61.88, H 5.60, 5(CH_3O) 34.52.

Spaltung des Dimethyläther-squamatsäure-dimethylesters: Der aus 1 g Squamatsäure dargestellte, rohe Äther-ester wird in 10 ccm 10-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade gekocht, bis eine Probe auf Wasser-Zusatz keine Trübung mehr gibt. Dann wird die Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, 1-mal mit Äther geschüttelt und die alkalische Lösung mit Kohlensäure gesättigt, wobei sich nadelförmige Krystalle in reichlicher Menge abscheiden. Die letzteren werden nun ausgeäthert (A), während die wäßrige Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert wird (B).

Die ätherische Lösung (A) hinterläßt beim Verdampfen sofort farblose Nadeln, die, aus Ligroin umgelöst, bei 146° schmelzen. Eine Mischprobe mit dem Iso-rhizoninsäure-methylester zeigt keine Schmelzpunkts-Depression.

0.0502 g Sbst.: 0.1155 g CO_2 , 0.0307 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$. Ber. C 62.82, H 6.72. Gef. C 62.74, H 6.84.

⁵⁾ B. 65, 55 [1932].

Die ätherische Lösung (B) liefert beim Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der erst beim Reiben krystallinisch erstarrt. Aus Äther umgelöst, bildete die Substanz ein farbloses, krystallinisches Pulver, das bei 212° unter Gasentwicklung schmolz; eine Mischprobe mit der Dimethyläther-orcin-dicarbonensäure wurde bei derselben Temperatur flüssig.

0.0418 g Stbst.: 0.0840 g CO_2 , 0.0184 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$. Ber. C 54.99, H 5.03. Gef. C 54.81, H 4.92.

7. Ernst Bergmann und Herbert Corte: Über thermochrome Äthylene (Beiträge zur Kenntnis der doppelten Bindung, V. Mitteil.¹⁾).

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

(Eingegangen am 4. November 1932.)

Eine Reihe aromatisch substituierter Äthylen-Verbindungen besitzt — analog den bekannten Stobbeschen Fulgiden — die Eigenschaft, beim Erwärmen eine reversible Farbvertiefung zu erleiden. Das ist schon seit längerer Zeit vom Bianthron²⁾ (I, X = CO), Benzhydryliden-anthron³⁾ (II, X = CO), Benzhydryliden-fluoren⁴⁾ und Dixanthyliden⁵⁾ (I, X = O), sowie vom Benzal-fluoren⁶⁾ bekannt. Um dem Grund dieser merkwürdigen physikalischen Erscheinung näher zu kommen, haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen Konstitution und „Thermochromie“ zu prüfen. Inzwischen haben Schönberg und Nickel⁷⁾ das Benzhydryliden-xanthen (II, X = O) beschrieben und an ihm gleichfalls „Thermochromie“ festgestellt. Wir sehen uns daher veranlaßt, kurz über unseren bisherigen Ergebnisse zu berichten.

Das Benzhydryliden-xanthen (II, X = O) haben auch wir synthetisiert, aber auf einem einfacheren Wege, nämlich durch Wasser-Abspaltung aus dem 9-Benzhydryl-9-oxy-xanthen (III, X = O) oder durch Schwefelwasserstoff-Abspaltung aus dem entsprechenden 9-Benzhydryl-9-mercapto-xanthen, die beide aus Diphenylmethyl-natrium und Xanthon bzw. Xanthion⁸⁾ leicht zugänglich sind.

Auf demselben Wege haben wir, ausgehend vom *N*-Methyl-acridon, Thioxanthon und 9,9-Diphenyl-anthron-(10), das 9-Benzhydryliden-*N*-methyl-acridan (II, X = N.CH₃), das 9-Benzhydryliden-thioxanthen (II, X = S) und das 10-Benzhydryliden-9,9-diphenyl-9,10-dihydro-anthracen (II, X = C(C₆H₅)₂)⁹⁾ hergestellt. Während letztere Verbindung keine Thermochromie zeigt, wird das Thioxanthen-Derivat (II, X = S) beim Erhitzen schwach, aber deutlich gelb, das des *N*-Methyl-

¹⁾ 1.—3. Mitteil.: B. **63**, 2559, 2572, 2576 [1930]. Als 4. Mitteil. sei die Arbeit von Bergmann u. Weiß, B. **64**, 1485 [1931], bezeichnet.

²⁾ H. Meyer, Monatsh. Chem. **30**, 175 [1909]

³⁾ Padova, Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 386 [1910].

⁴⁾ Klinger u. Lonnes, B. **29**, 739 [1896].

⁵⁾ Schönberg u. Schütz, B. **61**, 478 [1928].

⁶⁾ Thiele, B. **33**, 852 [1900].

⁷⁾ B. **64**, 2323 [1931].

⁸⁾ vergl. Bergmann u. Wagenberg, B. **63**, 2585, u. zw. 2590 [1930].

⁹⁾ Die Verbindung ist auf anderem Wege bereits von Barnett, Journ. chem. Soc. London **1927**, 511, erhalten worden; vergl. Bergmann, B. **63**, 1043 [1930].