

aus Alkohol erhält man ca. 5 g α -Benzyl-zimtaldehyd, Schmp. 53–54°.

o.1826, o.1928 g Subst.: o.5796, o.6112 g CO₂, o.1074, o.1125 g H₂O.

C₁₆H₁₄O. Ber. C 86.44, H 6.35. Gef. C 86.57, 86.46, H 6.58, 6.53.

Das in der üblichen Weise dargestellte Semicarbazon bildet Krystalle vom Schmp. 187–188°.

C₁₇H₁₇ON₃. Ber. N 15.05. — C₁₇H₁₉O₂N₃. Ber. N 14.14. — Gef. N 14.04, 14.10.

77. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XVIII. Mitteil.: Über Iso-squamatsäure, ein neues Depsid aus Cladonia Boryi, Tuck.

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

(Eingegangen am 3. Februar 1933.)

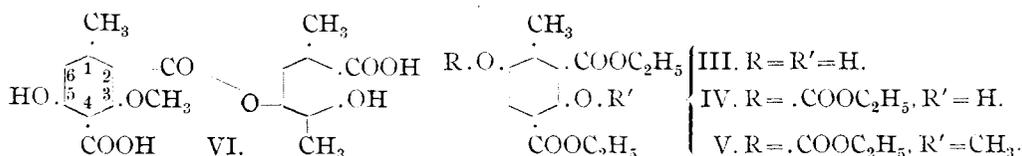
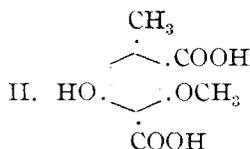
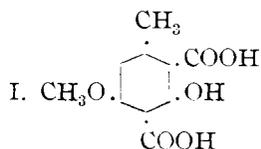
Zur Untersuchung der Flechte Cladonia Boryi, Tuck. bedienten wir uns in Süd-Sachalin gesammelter Exemplare, wo die Pflanze mit der im Habitus sehr ähnlichen Cladonia uncialis vergesellschaftet vorkommt. Beim Extrahieren der sorgfältig gereinigten Thalli von Cladonia Boryi erhielten wir neben *l*-Usninsäure und einer Spur Zeorin eine Säure, die sich der Squamatsäure¹⁾ in Bezug auf Farbenreaktionen und Löslichkeits-Verhältnisse täuschend ähnlich verhielt und auch dieselbe Zusammensetzung besaß. Die neue Säure, die wir „Iso-squamatsäure“ zu nennen vorschlagen, schmilzt bei 225°, also um 10° höher als Squamatsäure. Bei der Verseifung liefert Iso-squamatsäure Kohlensäure, β -Orcin und eine Dicarbonsäure C₁₀H₁₀O₆. Die letztere ist in mancher Hinsicht der schon bekannten Monomethyläther-orcin-dicarbonsäure (1-Methyl-3-oxy-5-methoxy-benzol-2,4-dicarbonsäure) (I) sehr ähnlich, ist jedoch nicht identisch mit ihr. Da aber bei der erschöpfenden Methylierung der Iso-squamatsäure sich Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester¹⁾ bildet, so ist die Isomerie zwischen beiden bei der Dicarbonsäure zu suchen; es kommt mithin vor allem für die Dicarbonsäure aus Iso-squamatsäure die Konstitution II (1-Methyl-3-methoxy-5-oxy-benzol-2,4-dicarbonsäure) in Betracht. Um letztere Säure zu synthetisieren, haben wir nach Koller und Krakauer²⁾ Orcin-dicarbonsäure-diäthylester (III) dargestellt und ließen auf ihn 1 Mol. Chlorkohlensäure-äthylester einwirken. Durch Behandlung mit Diazo-methan wird dann der Carboäthoxy-orcin-dicarbonsäure-diäthylester (IV) in 1-Methyl-3-methoxy-5-[carboäthoxy-oxy]-benzol-2,4-dicarbonsäure-diäthylester (V) übergeführt. Bei der Verseifung liefert der letztere 1-Methyl-3-methoxy-5-oxy-benzol-2,4-dicarbonsäure, die sich als identisch mit der Dicarbonsäure C₁₀H₁₀O₆ aus Iso-squamatsäure erwies. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Iso-squamatsäure im Gegensatz zur Squamatsäure auffallend leicht methylierbar ist. Zweifellos ist dies darauf zurückzuführen, daß bei der Iso-squamatsäure eine zwischen 2 Carboxylgruppen befindliche, schwer methylierbare Hydroxylgruppe schon methyliert vorhanden ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse haben wir der Iso-squamatsäure die Konstitution VI zuerteilt. Die andere Bindungsweise, bei der die Carboxyl-

¹⁾ XVII. Mitteil.: B. 66, 36 [1933].

²⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 931.

gruppe (4) an der Ester-Bildung teilnimmt, erscheint uns aus folgendem Grunde unwahrscheinlich: Wenn man nämlich das in der Natur weit verbreitete Atranorin als das Leit-Depsid der β -Orcin-Gruppe annimmt, so wird daraus durch Reduktion das Barbatinsäure-, durch Oxydation das Squamatsäure-Skelett entstehen. Schöpf³⁾ hat auch bereits die Meinung ausgesprochen, daß die Monomethyläther-orcin-dicarbonensäure aus Thamnol-säure als Oxydationsprodukt der Haematomsäure aufzufassen ist.



Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Cladonia Boryi*, Tuck.⁴⁾

Die ausgelesenen, besonders von *Cladonia uncialis* sorgfältig befreiten Thalli werden mit heißem Aceton wiederholt extrahiert. Beim Erkalten scheiden sich aus der Aceton-Lösung beträchtliche Mengen gelber Krystalle aus. Das Filtrat wird verdampft, der Rückstand, samt den oben erhaltenen, gelben Krystallen, mit Benzol ausgekocht und heiß filtriert (A). Die in Benzol unlösliche Substanz wird dann mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, vom Ungelösten (B) abfiltriert und das Filtrat angesäuert, wobei sich ein rotbraunes Pulver ausscheidet (rohe Iso-squamatsäure).

l-Usninsäure: Die Benzol-Lösung (A) wird verdampft und der Rückstand wiederholt aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz, im ganzen ca. 100 g, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 204⁰.

0.1514 g Sbst. in 25 ccm Chloroform (1-dm-Rohr): $\alpha_D^{20} = -3.15^0$; $[\alpha]_D^{20} = -503.5^0$.
 0.0536 g Sbst.: 0.1228 g CO₂, 0.0219 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₇. Ber. C 62.79, H 4.65. Gef. C 62.48, H 4.57.

Zeorin: Die in Bicarbonat unlösliche Substanz (B) wird mit 1-proz. Kalilauge gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig ziemlich löslich, in Äther, Alkohol und Aceton in der Kälte schwerlöslich. Aus Mangel an Material haben wir sie nicht analysiert; sie wurde aber durch Schmp. (241⁰) und Krystallform (abgestumpfte, hexagonale Doppelpyramiden) mit *Zeorin*⁵⁾ identifiziert.

Iso-squamatsäure: Die aus ca. 10 kg Flechten erhaltene rohe Iso-squamatsäure wog nur 3.1 g. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Säure schwach rötlich gefärbte, winzige, krystallwasser-freie Prismen, die sich bei

³⁾ A. 491, 227 Anmerk.

⁴⁾ Bestimmt von Hrn. Dr. Sandstede.

⁵⁾ Zopf, Flechtenstoffe, S. 54.

226—227⁰ unter starker Gasentwicklung zersetzen. Sie ist in Äther, Alkohol, Benzol und Aceton auch in der Wärme schwer löslich, in heißem Aceton wenig löslich. In Bicarbonat-Lösung und kalter Alkalilauge löst sie sich farblos. Erwärmt man eine Ätzkali-Lösung unter Zusatz eines Tropfens Chloroform, so wird die Lösung rot gefärbt und fluoresciert stark grün. Eine farblose Lösung in Ammoniak färbt sich beim Stehen himbeerrot. Die ebenfalls farblose Lösung in mäßig konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen grünlichgelb. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Spuren Eisenchlorid purpurn.

0.0536 g Sbst.: 0.1144 g CO₂, 0.0210 g H₂O. — 0.0654 g Sbst.: 0.0376 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0405 g Sbst., in Alkohol gelöst, neutralisiert. 2.05 ccm 0.1-n. KOH (Indicator Bromthymolblau).

C₁₇H₁₆O₅(COOH)₂. Ber. C 58.37, H 4.65, CH₃O 7.90, Mol.-Gew. 390.
Gef. „ 58.21, „ 4.38, „ 7.59, „ 394.

Dimethyläther - isosquamatsäure - dimethylester: 0.2 g Roh-Säure werden in 20 ccm Aceton suspendiert und mit Diazo-methan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung wird die Substanz bald aufgelöst; nach 1-tägigem Stehen ist die Lösung gegen Eisenchlorid indifferent. Dann wird sie verdampft und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert: Rein weiße Blättchen vom Schmp. 134⁰; eine Mischprobe mit Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

0.0528 g Sbst.: 0.1197 g CO₂, 0.0271 g H₂O. — 0.0276 g Sbst.: 0.0712 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₃H₂₆O₉. Ber. C 61.88, H 5.83, 5(CH₃O) 34.78. Gef. C 61.82, H 5.74, 5(CH₃O) 34.16.

Spaltung der Iso-squamatsäure: 0.5 g Säure werden in 6 ccm 4-proz. Kaliumcarbonat-Lösung aufgenommen, mit 5 ccm 10-proz. Natriumsulfit-Lösung versetzt und 2 Stdn. gekocht. Die dunkelrote Lösung wird filtriert und mit Äther geschüttelt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelblicher, krystallinischer Rückstand zurück, welcher, zunächst aus Benzol, dann aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 162⁰ bildet. Diese schmecken süß und färben sich mit Chlorkalk vorübergehend rot. Die Lösung in Ammoniak färbt sich beim Stehen himbeerrot. Beim Kochen mit Alkali unter Zusatz von Chloroform wird die Lösung rot und fluoresciert stark grün. Eine Mischprobe mit reinem β-Orcin schmilzt ebenfalls bei 162⁰.

Die vom β-Orcin befreite, wäßrige Lösung wird dann angesäuert und mit Äther extrahiert. Die in Äther aufgelöste Substanz bildet beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol hell bräunliche Blättchen oder glänzende, fast farblose, haarfeine Nadeln, die bei 202—203⁰ unter Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz ist in Aceton und Alkohol leicht löslich, in Äther und Benzol schwer löslich; ihre alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid bräunlichrot gefärbt. Eine Mischprobe mit synthetischer 1-Methyl-3-methoxy-5-oxy-benzol-2.4-dicarbon-säure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

5.40 mg Sbst.: 10.58 mg CO₂, 2.23 mg H₂O⁶⁾.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 53.10, H 4.43. Gef. C 53.43, H 4.62.

Zur Darstellung des Dimethylesters wurde 0.1 g Dicarbon-säure in 30 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit so viel Diazo-methan-Lösung versetzt, bis eine gelbe Lösung entstand. Dann wurde der Überschuß an Diazo-methan durch Zu-

⁶⁾ Die Mikro-analyse wurde von Hrn. J. Asano ausgeführt.

trofen von Eisessig rasch beseitigt. Die so erhaltene Aceton-Lösung wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird zunächst mit Bicarbonat-Lösung und dann mit Kalilauge geschüttelt, die Ätzkali-Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Die vom Äther aufgenommene Substanz bildet beim Umkrystallisieren aus verd. Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 125°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot gefärbt. Eine Mischprobe mit synthetischem 1-Methyl-3-methoxy-5-oxo-benzol-2,4-dicarbonsäure-dimethylester zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

1-Methyl-3-oxo-5-[carboäthoxy-oxo]-benzol-2,4-dicarbonsäure-diäthylester: Zu einer mit Kochsalz und Eis abgekühlten Lösung von 8.1 g Orcin-dicarbonsäure-diäthylester (Schmp. 52°) in 100 ccm Kalilauge (3.3 g KOH) werden 3.3 g Chlorkohlensäure-äthylester rasch hinzugefügt; die nach 2-stdg. starkem Umrühren erhaltene rötliche Lösung wird nach 1-maligem Schütteln mit Äther angesäuert und mit Äther extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers erhält man eine mit Öl durchsetzte, krystallinische Masse, die, auf Ton abgepreßt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 97° bildet. Ausbeute 1.5 g. Die Substanz ist in Aceton, Äther und heißem Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol, Benzol und Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot bis braunrot gefärbt.

0.0308 g Sbst.: 0.0633 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{10}H_8O_5(OC_2H_5)_3$. Ber. CH_3O 39.70. Gef. CH_3O 39.51.

1-Methyl-3-methoxy-5-[carboäthoxy-oxo]-benzol-2,4-dicarbonsäure-diäthylester: 1.5 g der Carboäthoxyverbindung werden in 30 ccm Aceton gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung (aus 20 ccm Nitroso-methylurethan) vermischt. Die Methylierung geht außerordentlich träge vor sich. Um sie zu Ende zu führen, waren noch weitere Mengen Diazo-methan (aus 15 ccm Nitroso-methylurethan) und 7-tägiges Stehen erforderlich. Das so erhaltene, gegen Eisenchlorid indifferente Produkt siedet beim Rektifizieren bei 221–222° (5 mm) und bildet eine fast farblose, dicke Flüssigkeit, die nicht in Alkalilauge, leicht aber in Alkohol löslich ist. Ausbeute 1 g.

1-Methyl-3-methoxy-5-oxo-benzol-2,4-dicarbonsäure: 1 g des Methylierungsproduktes wird in 30 ccm 15-proz. alkohol. Kali gelöst und auf dem Wasserbade 3–5 Stdn. gekocht. Dann wird das Produkt in 300 ccm Wasser eingetragen, nach 1-maligem Waschen mit Äther angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, der Extrakt angesäuert und nochmals ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt jetzt eine mit Öl durchsetzte, krystallinische Substanz zurück, die, aus Alkohol umkrystallisiert, hell bräunliche Blättchen oder farblose, haarfeine Nadeln vom Schmp. 202–203° (unter Gasentwicklung) bildet. Sie lösen sich in Aceton und heißem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Äther schwer. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

0.0510 g Sbst.: 0.0987 g CO_2 , 0.0208 g H_2O . — 0.0311 g Sbst.: 0.0313 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0262 g Sbst., gelöst in Alkohol, neutralisiert. 2.34 ccm 0.1-n. KOH (Indicator Bromthymolblau).

$C_8H_8O_2(COOH)_2$. Ber. C 53.10, H 4.43, CH_2O 13.68, Mol.-Gew. 224.

Gef. „ 53.01, „ 4.58, „ 13.30, „ 224.2.

Dimethylester: 0.1 g Säure werden in 20 ccm Aceton gelöst und unter Eiskühlung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung versetzt, bis eine bleibende Gelbfärbung eintritt. Dann wird die Lösung durch Zusatz von Eisessig entfärbt, mit 300 ccm Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Der Äther wird mit 1-proz. Kalilauge geschüttelt, die letztere angesäuert und ausgeäthert. Die in Äther aufgenommene Substanz bildet beim Umkrystallisieren aus Methanol glänzende, farblose Blättchen vom Schmp. 125°. Sie ist in Äther, heißem Alkohol und Aceton leicht löslich, in kaltem Alkohol etwas schwer löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot gefärbt.

0.0270 g Sbst.: 0.0736 g AgJ (nach Zeisel).

$C_9H_{15}O_3(OCH_3)_3$. Ber. CH_3O 35.83. Gef. CH_3O 36.01.

78. Endre Berner: Über Inulin, III. Mitteil.: Zur Frage der Depolymerisation des Inulins.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie, Norges Tekniske Høiskole, Trondheim.]

(Eingegangen am 30. Januar 1933.)

In diesen Berichten habe ich früher gezeigt¹⁾, daß die von H. Pringsheim, J. Reilly und Mitarbeitern²⁾ behauptete Depolymerisation des Inulins und Glykogens beim Auflösen in Acetamid oder Formamid nicht stattfindet. Die experimentellen Befunde dieser Forscher ließen sich einfach mittels physikalisch-chemischer Vorgänge erklären. Die nach ihren Vorschriften dargestellten vermeintlichen Depolymerisate, Inulan und Glykogesin, erwiesen sich in Wirklichkeit als aus unveränderten Kohlenhydraten bestehend, die infolge Adsorption der bei ihrer Darstellung verwendeten Lösungsmittel bei den kryoskopischen Messungen in Wasser niedrige Molekulargewichte vortäuschten. Beim Inulin wurde außerdem die Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser durch das Auffinden der amorphen Form dieses Kohlenhydrates erklärt. Die Existenz des amorphen Inulins ist später von J. R. Katz und A. Weidinger³⁾ röntgenspektrographisch bestätigt worden.

In einer unlängst erschienenen Abhandlung über die Kryoskopie von Glykogen und Inulin in Acetamid haben H. Pringsheim und H. Weiß⁴⁾ die Gelegenheit benutzt, wiederum die Zuverlässigkeit meiner experimentellen Resultate in Frage zu stellen und die Grundlage meiner Beweisführung, nämlich die Additivität bei kryoskopischen Messungen, als falsch zu bezeichnen. Ihre Einwände zwingen mich, noch einmal auf diese Fragen zurückzukommen. Es handelt sich wesentlich um folgende drei Punkte:

1. Pringsheim und Weiß glauben nicht, daß es ohne besondere, in meinen Arbeiten nicht geschilderte Maßnahmen möglich sei, die Aussage zu machen, daß in einem Inulin-Präparat 0.007% Asche vorhanden sei. Schon vor der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über Inulin hatte ich viele Aschen-Bestimmungen ausgeführt und volles Vertrauen zu meiner Arbeitsweise gewonnen. Es fiel mir damals nicht ein, daß meine Angaben über den Aschen-Gehalt bezweifelt werden könnten, und ich unterließ deshalb zwecks Platz-Ersparnis die Beschreibung der Arbeitsweise.

¹⁾ B. **63**, 1356, 2760 [1930], **64**, 842, 1531 [1931].

²⁾ B. **62**, 2378 [1929], **63**, 1093, 2636, 3210 [1930].

³⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 1133 [1931].

⁴⁾ B. **65**, 1807 [1932].