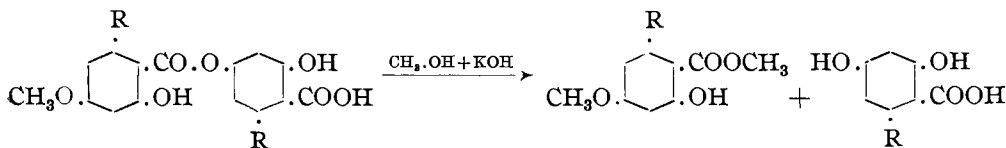


228. Yasuhiko Asahina und Hiroshi Akagi: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LII. Mitteil.: Über die Methanolyse der Flechten-Depside und die Synthese der Divarsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 21. Mai 1935.)

Um die beiden Komponenten der Flechten-Depside möglichst quantitativ zu trennen, haben Asahina und Higuti¹⁾ früher Methylester eines Depsids mittels Taka-Diastase hydrolysiert, wobei ein Gemisch von freier Säure und Methylester gebildet wird, die sich leicht von einander trennen lassen. Will man aber aus dem Methylester die freie Säure darstellen, so muß man ihn weiter mit Alkali behandeln, wobei die Phenol-carbonsäure vom Orsellinsäure-Typus leicht Kohlensäure verliert. Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir wiederholt die Erfahrung gemacht, daß die Depsidon-Ringe²⁾ durch gelindes Erwärmen mit methanolischem Kali unter Bildung von Methylester gespalten werden. Beim Übertragen auf gewöhnliche Depsidsäuren hat sich diese Methode ebenfalls gut bewährt. Ganz besonders ist sie geeignet für Depsidsäuren vom Evernsäure-Typus, die bei der Methanolyse freie Säuren vom Orsellinsäure-Typus und Methylester vom Evernsäure-Typus liefern. Diese Methylester lassen sich ohne Gefahr zu Säuren verseifen. Erst durch diese Methode wurde die Divarsäure aus der Divaricatsäure, die Hesse³⁾ nur mit großer Mühe isoliert hatte, leichter zugänglich gemacht. Bei der Gyrophorsäure und den Depsidsäuren der β -Orcin-Gruppe geht die Spaltung wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalisalze weniger glatt vonstatten:



Vor einiger Zeit hat Sonn⁴⁾ den Divarsäure-äthylester synthetisiert; er macht aber keine Angabe über seine Verseifung zur Divarsäure. Da ohne Zweifel der Divarsäure-äthylester beim Erhitzen mit Alkalilauge größtenteils zu Divarin zersetzt werden würde, haben wir die Divarsäure aus Divarin über den Divarinaldehyd dargestellt und die Identität mit der aus Divaricatsäure erhaltenen Säure festgestellt.

Beschreibung der Versuche.

Spaltung der Divaricatsäure.

Eine klare Auflösung von 1 g Divaricatsäure in 20 ccm 5-proz. methanol. Kali wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre 2 Stdn. bei 40° digeriert; dann wird die Lösung mit 60 ccm Wasser verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert (Äther-Lösung A).

Divarsäure: Die von der Äther-Lösung A abgetrennte wäßrige Lösung wird angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 10-proz. Bicarbonat-Lösung geschüttelt. Aus der letzteren scheiden sich beim Ansäuern und Stehenlassen im Eis-Schrank farblose Krystalle ab (0.41—0.43 g =

¹⁾ B. **66**, 1959 [1933].

²⁾ vergl. u. a. B. **67**, 1966 [1934].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 38 [1911].

⁴⁾ B. **64**, 1851 [1931].

82—85% d. Th.). Zur Reinigung wird die Aceton-Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt und stehengelassen. Die Divarsäure bildet farblose Prismen, die sich bei 179° unter Kohlensäure-Abspaltung zersetzen (169° nach Hesse). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk erst beim Verdünnen mit Wasser rötlich; beim direkten Zusetzen zur Chlorkalk-Lösung zeigt sich eine violettrote, bald verblassende Färbung.

4.230 mg Sbst.: 9.463 mg CO₂, 2.190 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.19, H 6.16. Gef. C 61.01, H 5.79.

Divarsäure-methylester: Entsteht bei kurzer Einwirkung von Diazo-methan auf Divarsäure. Farblose Prismen vom Schmp. 78° (aus Ligroin). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelblich, mit Chlorkalk zunächst gelbrötlich, beim Verdünnen mit Wasser vorübergehend rot und dann verblassend.

5.060 mg Sbst.: 11.690 mg CO₂, 3.000 mg H₂O. — 0.0382 g Sbst.: 0.0422 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.85, H 6.66, CH₃O 14.76.

Gef. „ 62.99, „ 6.64, „ 14.58.

Divaricatisäure: Die Äther-Lösung enthält den Divaricatisäure-methylester, der in rohem Zustande ein Öl bildet. Um die Ausbeute genau zu bestimmen, wurde er mit warmer 10-proz. Kalilauge verseift, wobei 0.50—0.52 g Divaricatisäure (92—96% d. Th.) erhalten wurden. Aus verd. Alkohol umgelöst, bildet die Säure farblose Nadeln vom Schmp. 151°⁵⁾. Ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht.

0.0411 g Sbst.: 0.0949 g CO₂, 0.0249 g H₂O. — 0.0448 g Sbst.: 0.0502 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.85, H 6.66, CH₃O 14.76.

Gef. „ 62.97, „ 6.73, „ 14.79.

Divaricatisäure-methylester: Die aus 5 g Divaricatisäure erhaltenen, miteinander vereinigten Äther-Lösungen A wurden, um etwa beigemengtes Divarin zu entfernen, mit 10-proz. Sodalösung tüchtig geschüttelt, entwässert und verdampft. Der Rückstand bildet beim Destillieren eine farblose, dicke Flüssigkeit vom Sdp. 166—167° (15 mm), die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und dann bei 18—20° (mit eingetauchtem Thermometer) wieder auftaut. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht.

4.590 mg Sbst.: 10.840 mg CO₂, 2.825 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.28, H 7.14. Gef. C 64.41, H 6.89.

Spaltung der Sekikasäure, Everssäure und Lecanorsäure.

Als man genau so wie bei der Divaricatisäure arbeitete, wurden die hier genannten Depside ebenso glatt methanolysiert und ergaben folgende Resultate:

⁵⁾ Die Angaben über den Schmelzpunkt der Divaricatisäure stimmen miteinander nicht überein. Nach Hesse (Journ. prakt. Chem. [2] 83, 36 [1911]) beginnt sie gegen 146° zu sintern und zersetzt sich bei 149° unter Schäumen. Nach Nakao (Journ. pharmac. Soc. Japan, Juni-Nummer 1923) erweicht sie bei 143° und zersetzt sich bei 148°. Neuerdings hat Sonn (B. 64, 1851 [1931]) bei der synthetischen Säure den Zers.-Pkt. mit 150—160° angegeben. Bei einem aus Sekikasäure erhaltenen Präparat haben wir den Schmp. 157° gefunden (s. u.).

1 g Sekikasäure: 0.427 g (85 % d. Th.) Divaricatsäure (Schmp. 157°) und 0.402 g (75 % d. Th.) Oxy-divaricatsäure (Schmp. 157°);

1 g Everssäure: 0.568 g (96 % d. Th.) Eversinsäure-methylester (Schmp. 67°) und 0.330 g (65 % d. Th.) Orsellinsäure (Schmp. 176°);

1 g Lecanorsäure: 0.493 g (86 % d. Th.) Orsellinsäure-methylester (Schmp. 139°) und 0.373 g (70 % d. Th.) Orsellinsäure (Schmp. 177°).

Spaltung der Gyrophorsäure, Barbatinsäure und Obtusatsäure.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Alkalisalze müssen die genannten Flechten-Depside nach besonderen Vorschriften behandelt werden: 1 g Gyrophorsäure wurde in einer Mischung von 5 ccm 10-proz. methanol. Kali, 5 ccm 10-proz. wäßrigem Kali und 10 ccm Methanol gelöst und $2\frac{1}{2}$ Stdn. bei 40° digeriert, wobei 0.618 g (80 % d. Th.) Orsellinsäure-methylester (Schmp. 137°) und 0.254 g (72 % d. Th.) Orsellinsäure erhalten wurden; 0.5 g Barbatinsäure wurden in einer Mischung von 10 ccm 10-proz. methanol. Natron, 5 ccm Methanol und 5 ccm Wasser gelöst und 2 Stdn. bei 40° digeriert, wobei man 0.223 g (76 % d. Th.) Rhizoninsäure-methylester (Schmp. 94°) und 0.145 g (57 % d. Th.) β -Orcin-carbonsäure (Schmp. 183°) erhielt; 0.5 g Obtusatsäure wurden in 30 ccm 20-proz. methanol. Kali gelöst und 20 Min. bei 40° digeriert, wobei sich 0.133 g (44 % d. Th.) Rhizoninsäure-methylester (Schmp. 93°) und 0.125 g (51 % d. Th.) Orsellinsäure ergaben.

Synthese der Divarsäure.

(Bearbeitet mit T. Wake.)

Man löst 1.8 g Divarin (wasser-frei) in 30 ccm absol. Äther, versetzt mit 1.3 g Zinkcyanid und leitet etwa $1\frac{1}{2}$ Stde. trocknen Chlorwasserstoff ein, wobei sich ein gelbgefärbtes Öl ausscheidet. Wird es mit 20 ccm Wasser 20 Min. gekocht und dann über Nacht stehen gelassen, so fällt der rohe Divarinaldehyd in gelben Krystallen aus. Ausbeute 0.8 g. Der Aldehyd wird in 6 ccm Aceton gelöst, in der Kälte unter starkem Umschütteln mit 1 g Chlor-kohlensäure-methylester und 13 ccm *n*-Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene, gelbe Öl (0.9 g) abgehoben. Dieser Dicarbo-methoxy-divarinaldehyd wird dann in 6 ccm Aceton gelöst, bei 40° allmählich mit 0.9 g Kaliumpermanganat (gelöst in 20 ccm Wasser) versetzt und der Manganschlamm durch Einleiten von schwefliger Säure aufgelöst. Das hierbei ausgeschiedene, gelbliche Öl (0.5 g) (Dicarbomethoxy-divarsäure) wird in 15 ccm *n*-Lauge gelöst, nach 1 Stde. mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand bildet nach dem Umlösen zunächst aus verd. Alkohol, dann aus verd. Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 179°, Ausbeute 0.2 g.

0.0415 g Sbst.: 0.0934 g CO₂, 0.0243 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.19, H 6.16. Gef. C 61.38, H 6.50.