

Lobariol⁶⁾: 0.3 g Lobarsäure wurden mit gesättigter Baryt-Lösung einige Stunden zum Sieden erhitzt; die so erhaltene braune Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert; der Äther-Extrakt nach 1-maligem Waschen mit verd. Bicarbonat-Lösung verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Blättchen vom Schmp. 168°. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk; wäßrige Chlorkalk-Lösung löst nur mit gelber Farbe.

0.0568 g Sbst.: 0.1389 g CO₂, 0.0343 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₇. Ber. C 66.97, H 6.97. Gef. C 66.69, H 6.75.

337. Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LVIII. Mitteil.: Über die Bestandteile von *Thamnolia vermicularis* Schaer. var. *taurica* Schaer.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

Wie seinerzeit Asahina und Ihara¹⁾ gezeigt haben, enthält die Flechte *Thamnolia vermicularis* Schaer. aus den alpinen Regionen Mittel-Japans, genau so wie die europäische Flechte²⁾, ausschließlich Thamnolsäure. Inzwischen haben wir Gelegenheit gehabt, ein Exemplar derselben Flechte aus Hokkaido (Jesso) zu untersuchen; seine Thalli waren viel dicker als die früheren, so daß die Flechte zweifellos zur Abart var. *taurica* Schaer. gehörte. Dabei hat sich gezeigt, daß die durch Extraktion mit Aceton erhaltene Substanz kein einheitliches Produkt war, sondern außer Thamnolsäure noch eine andere Säure enthielt, deren Trennung wegen der fast gleichen Löslichkeits-Verhältnisse uns erhebliche Schwierigkeiten machte. Erst auf umständlichem Wege ist es uns gelungen, den zweiten Bestandteil rein zu isolieren und ihn mit der Squamatsäure zu identifizieren. Den Schmp. dieser Säure haben Asahina und Yanagita³⁾ früher, entsprechend den Literatur-Angaben, zu 215° gefunden; jetzt haben wir beobachtet, daß er gegen 220° unt. Zers. liegt. Es hat sich ferner gezeigt, daß sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig der Schmp. des aus *Cladonia uncialis* isolierten Präparats ebenfalls auf 220° steigern läßt. Das so gereinigte Material löst sich in heißer konz. Schwefelsäure schmutzig olivgrün, nicht schön blaugrün, wie damals angegeben wurde. In der Eisessig-Mutterlauge bleibt weniger reine Squamatsäure (Schmp. 215°) zurück, die wegen ihrer Verunreinigung durch Spuren von Fremdkörpern von Alkalilauge mit violetter Farbe, von heißer konz. Schwefelsäure mit „schön blaugrüner“ Farbe aufgelöst wird. Durch Umkrystallisieren der permethylierten Squamatsäure wird die Verunreinigung beseitigt, und dann liefern sowohl die Squamatsäure vom Schmp. 220° als auch die vom Schmp. 215° ein und denselben Dimethyläther-dimethylester vom Schmp. 132°, welcher zur Erkennung der Squamatsäure sehr geeignet ist. Zu demselben Zweck hat sich auch der Dimethylester vom Schmp. 183° gut bewährt.

⁶⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

¹⁾ B. 62, 1196 [1929].

²⁾ Zopf, *Hedwigia* 1893, 66; C. 1893, II 54; Hess, *Journ. prakt. Chem.* [2] 58, 465 [1898], 62, 441 [1900], 63, 536 [1901].

³⁾ B. 66, 36 [1933].

Lichenologisch wäre es sehr wichtig, *Thamnolia vermicularis* var. *taurica* aus Europa auf den Gehalt an Squamatsäure zu prüfen, damit man feststellen kann, ob das Vorkommen der Squamatsäure in der japanischen Flechte nur eine klimatische Erscheinung oder eine angeborene Eigenschaft derselben Abart ist.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Thamnolia vermicularis* var. *taurica* aus Hokkaido (Japan).

300 g zerkleinerte Thalli der Flechte (gesammelt auf dem Berge Daisetsu-Hokkaido) werden mit heißem Aceton unter kontinuierlichem Ersatz des Extraktionsmittels 3 Tage extrahiert. Während der Operation scheidet sich eine krystallinische Substanz aus, die abgesaugt und mit warmem Essigester mehrere Male digeriert wird. Die in Essigester schwerer lösliche Roh-Squamatsäure wog etwa 12 g. Beim Verdampfen der Essigester-Lösung verbleiben etwa 18 g Roh-Thamnolsäure.

Squamatsäure.

Die oben erhaltene Roh-Substanz wird im Soxhlet-Apparat längere Zeit mit Äther extrahiert und die aus der ätherischen Lösung ausgeschiedene Krystallmasse, die immer noch durch Alkali tiefgelb (Thamnolsäure!) gefärbt wird, in heißem Aceton gelöst und mit etwas Anilin versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Gemisch von Squamatsäure und Thamnolsäure-anil wird dann wiederholt mit Aceton ausgelaugt, bis die ungelöst bleibende Squamatsäure farblos erscheint und eine Probe durch Alkali kaum gefärbt wird. Aus Eisessig umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose, kurze Prismen, die gegen 220° unt. Zers. schmelzen. Sie ist in Äther, Chloroform und Alkohol schwer, in Essigester und Eisessig in der Wärme etwas löslich. In Bicarbonat und Alkalilauge löst sie sich farblos. In Ammoniak löst sie sich anfangs farblos, nach mehreren Stunden wird die Lösung rot. Konz. Schwefelsäure löst fast farblos; die Lösung färbt sich beim Erwärmen unter Zusatz eines Tropfens Wasser olivgrün. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt.

0.0470 g Sbst.: 0.1005 g CO₂, 0.0190 g H₂O. — 0.0582 g Sbst.: 0.0331 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₆H₁₈O₉. Ber. C 58.37, H 4.65, CH₃O 7.90.

Gef. „ 58.32, „ 4.52, „ 7.51.

Dimethylester: 1.2 g Squamatsäure (Schmp. 220°) werden in 50 ccm Aceton suspendiert, mit Diazo-methan (aus 1 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und die so erhaltene gelbe Lösung durch Zusatz von Eisessig entfärbt. Dann wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus 70-proz. Aceton umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 183°. Sie sind in Bicarbonat unlöslich, in Alkalilauge farblos löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid hell rotbraun.

4.790 mg Sbst.: 10.610 mg CO₂, 2.13 mg H₂O.

C₂₁H₂₂O₉. Ber. C 60.28, H 5.26. Gef. C 60.41, H 4.98.

Dimethyläther-dimethylester: 0.5 g Squamatsäure (Schmp. 120°) wurden in 30 ccm Aceton suspendiert, mit Diazo-methan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und 3 Tage stehengelassen. Der beim Ver-

dampfen verbleibende Rückstand liefert beim Umlösen aus Methanol farblose, winzige Blättchen vom Schmp. 132°. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester aus *Cladonia uncialis* zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0421 g Sbst.: 0.0954 g CO₂, 0.0227 g H₂O. — 0.0494 g Sbst.: 0.2235 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₃H₂₆O₉. Ber. C 61.88, H 5.83, (CH₃O)₆ 34.78.
Gef. „ 61.80, „ 6.03, CH₃O 34.28.

Thamnolsäure.

Die durch Lösen in Essigester von Squamatsäure getrennte Roh-Thamnolsäure wird durch wiederholtes Umlösen aus Aceton gereinigt. Um sie vollständig von der Squamatsäure zu befreien, muß man die Thamnolsäure in das Anil überführen und, wie bei Squamatsäure angegeben, durch Auslaugen mit Aceton von der schwerer löslichen Squamatsäure trennen. Dann wird das Anil in viel Äther gelöst und durch Schütteln mit verd. Salzsäure von Anilin befreit. Die so erhaltene, farblose Äther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen Thamnolsäure, die durch Umlösen aus Aceton weiter gereinigt wird. Die so gewonnene Säure bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, das gegen 212° unt. Zers. schmilzt. Es ist in Alkohol und Äther schwer löslich, in Aceton und Essigester etwas löslich; in Bicarbonat, Soda und Ätzkalilauge löst es sich mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

5.030 mg Sbst.: 10.04 mg CO₂, 1.71 mg H₂O. — 0.0613 g Sbst.: 0.0337 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₉H₁₆O₁₁. Ber. C 54.30, H 3.82, CH₃O 7.30.
Gef. „ 54.44, „ 3.80, „ 7.26.

Anil: Gelbe Krystalle vom Schmp. 207° (aus Alkohol).

6.620 mg Sbst.: 14.250 mg CO₂, 2.780 mg H₂O. — 0.0642 g Sbst.: 2.3 ccm N (22°, 764 mm).

C₂₅H₂₁O₁₀N + H₂O. Ber. C 58.47, H 4.40, N 2.7.
Gef. „ 58.70, „ 4.70, „ 3.1.

338. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Synthese von C-substituierten Pyridyl-pyrrol-Derivaten (II. Mittel.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

In der früheren Mitteilung¹⁾ haben wir einige Pyrrol-Derivate mit einem α-Pyridyl-Kern in ihrer α- bzw. β-Stellung nach der Knorr'schen Methode kern-synthetisch dargestellt. Bekannterweise besteht diese Pyrrol-Synthese in der Reduktion eines äquimolekularen Gemisches eines Ketons mit aktiver Methylengruppe und eines Isonitroso-ketons mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

Bei der Durchführung dieser Reaktion begegneten wir folgenden Schwierigkeiten: Erstens vollzieht sich die Reduktion nicht nur an der Isonitrosogruppe, sondern auch an anderen Stellen der beiden Komponenten,

¹⁾ B. 68, 1551 [1935].