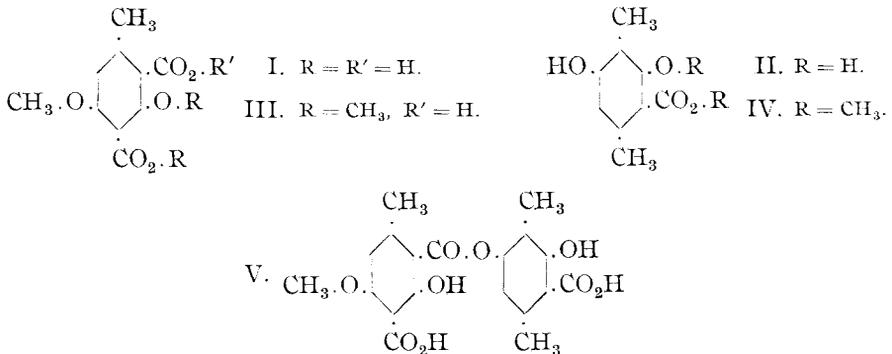


10. Yasuhiko Asahina und Yaitiro Tanase: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXII. Mitteil.: Über die Konstitution der Squamatsäure.

[Aus d. Pharmaceut. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 26. November 1936.)

Früher haben Asahina und Yanagita¹⁾ die Squamatsäure als ein Depsid, entstanden aus 4-Methyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3) (I) und β -Orcincarbonensäure (II), erkannt. In bezug auf die Bindungsweise wurde in Analogie mit anderen Flechten-Depsiden angenommen, daß die Esterbindung zwischen der 1-Carboxyl-Gruppe der ersten mit dem *p*-ständigen Hydroxyl der zweiten Komponente erfolgt. Um dies zu beweisen, haben wir Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester mit Ameisensäure gekocht, wobei wir neben *o*-Methyläther- β -orcincarbonensäure-methylester (IV) 2.4-Dimethyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-monomethylester-(3) (III) erhielten, der sich auch aus der permethylierten Decarboxy-thamnolsäure durch dieselbe Behandlung gewinnen läßt²⁾. Hieraus folgt, daß der Squamatsäure die Konstitution V zukommt.

Den Schmp. des Squamatsäure-dimethylesters haben Asahina und Hiraiwa³⁾ früher zu hoch (183°) gefunden, den wir jetzt als 178° berichtigen wollen.



Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Cladonia bellidiflora*⁴⁾.

Die Flechten-Thalli werden zunächst mit Äther und dann mit Aceton erschöpfend extrahiert. Die hellgelbe Äther-Lösung, aus der sich beim Einengen eine farblose Substanz (A) ausscheidet, wird filtriert und verdampft. Der Rückstand bildet beim Umlösen aus Benzol gelbe Prismen vom Schmp. 201° und $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -505.4°. Diese Eigenschaften sowie die Analysen-Zahlen (C 62.54, H 4.42) sprechen dafür, daß es sich hier um *l*-Usninsäure (C₁₈H₁₆O₇: C 62.79, H 4.65) handelt. Ausb. etwa 0.6%.

Squamatsäure.

Die krystalline Substanz, die sich beim Einengen des dunkel gefärbten Aceton-Auszugs ausscheidet, wird mit der Substanz A vereinigt und aus Eisessig unkrystallisiert. Man erhält farblose, winzige Prismen, die bei 219°

¹⁾ B. 66, 36 [1933].

²⁾ B. 69, 330 [1936].

³⁾ B. 68, 1709 [1935].

⁴⁾ gesammelt auf dem Berg Hakkoda, Prov. Mutu (Hondo).

unt. Zers. schmelzen. Ausb. 0.6%. Die Identifizierung der Substanz mit der Squamatsäure wurde durch die Farbreaktion gegen verschiedene Reagenzien und Bildung verschiedener Derivate sichergestellt.

4.470 mg Sbst. (Schmp. 219°): 10.080 mg CO₂, 1.870 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₆. Ber. C 58.37, H 4.65. Gef. C 58.22, H 4.43.

Dimethylester: Dargestellt durch kurze Einwirkung von Diazomethan auf Squamatsäure. Farblose Prismen vom Schmp. 178°.

3.598 mg Sbst.: 7.945 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₆. Ber. C 60.28, H 5.26. Gef. C 60.22, H 5.41.

Dimethyläther-dimethylester: Dargestellt durch erschöpfende Methylierung mittels überschüss. Diazomethans bis die Eisenchlorid-Reaktion negativ wird. Der so gebildete Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester bildet, aus Methanol umgelöst, farblose Blättchen vom Schmp. 135°¹⁾.

Spaltung des Dimethyläther-squamatsäure-dimethylesters.

0.4 g des Dimethyläther-dimethylesters werden mit 5 ccm 95-proz. Ameisensäure 3 Stdn. im Ölbad zum Sieden erhitzt und dann im Vak. von Ameisensäure befreit. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und die Lösung zunächst mit Bicarbonat-Lösung (B) und dann mit Kalilauge (C) geschüttelt.

4-Methyläther-*orcin*-dicarbonsäure-monomethylester-(3) (III): Die Bicarbonat-Lösung (B) wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand (50 mg) bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 124°. Eine Mischprobe mit dem aus Permethyldicarboxy-thamnolsäure erhaltenen 4-Methyläther-*orcin*-dicarbonsäure-monomethylester-(3)²⁾ schmolz auch bei derselben Temperatur.

3.540 mg Sbst.: 7.367 mg CO₂, 1.785 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₆. Ber. C 56.67, H 5.55. Gef. C 56.76, H 5.56.

o-Methyläther- β -*orcin*-carbonsäure-methylester (IV): Die Kalilauge (C) wird angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand bildet beim Umlösen aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Eine Mischprobe mit dem *o*-Methyläther- β -*orcin*-carbonsäure-methylester (Iso-rhizoninsäure-methylester)⁵⁾ zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

3.775 mg Sbst.: 8.715 mg CO₂, 2.235 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.82, H 6.72. Gef. C 62.96, H 6.62.

⁵⁾ B. 65, 178 [1932].