

temperatur berechnen kann. Diese muß dann mit der experimentell gefundenen übereinstimmen.

Die beschriebene analytische Methode beruht also letzten Endes auf nichts anderem als auf einer Konzentrationsbestimmung von A in (C+B), wodurch wir bei Kenntnis der Einwaage des Gemisches (A+B) zwangsläufig auch die Zusammensetzung angeben können. Die Verwendbarkeit der Analysenmethode wird durch die Neigung der Ausfallkurve direkt nicht beeinflusst. Selbst wenn die Kurve eine zur Abscisse parallele Gerade wäre, was dann zutreffen würde, wenn der Stoff B die Löslichkeit so beeinflusst, daß die Konzentrationsänderung kompensiert wird, ändert sich an der Anwendbarkeit der Methode nichts.

Wie wir im Analysenbeispiel gesehen haben, entspricht einer Temperaturänderung von 0.05° eine Änderung von 0.4437 g auf 0.4444 g A, also 0.0007 g, das ist etwa 0.15% vom Wert. Nehmen wir bei den normalen (schnellen) Analysen, die 4—8 Stdn. in Anspruch nehmen, einen Ablesefehler von höchstens $\pm 0.1^\circ$ an, so ergibt sich in unserem Fall ein Fehler von maximal $\pm 0.3\%$ vom gefundenen Wert des tatsächlich bestimmten Stoffes (A). Bei exakterer, dann allerdings auch etwas zeitraubender Ausführung kann man die Fehlergrenze noch herunterdrücken.

Hrn. Doz. Dr. A. v. Wacek danke ich bestens für seine freundliche Förderung, der Zellstoffabrik Waldhof-Mannheim für die Bereitstellung der Mittel.

40. Yasuhiko Asahina und Itiro Yosioka: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXV. Mittel.: Synthese der Gyrophorsäure (II.), Umbilicarin- und Umbilicarsäure.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 12. Dezember 1936.)

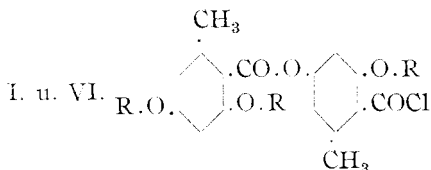
Durch eine Reihe synthetischer Arbeiten gelangte man bisher entweder zum Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester¹⁾ oder zum Tetraacetylgyrophorsäure-methylester²⁾. Die freie Gyrophorsäure wurde aber noch nicht synthetisch dargestellt. Kuppelt man nun Tricarbäthoxy-lecanorsäure-chlorid (I) mit Orsellinaldehyd (II), so erhält man den Tricarbäthoxy-lecanoroyl-orsellinaldehyd (III), der sich nach weiterem Carbäthoxylieren zur zugehörigen Säure oxydieren läßt. Daß die Depsid-Bindung am *para*-Hydroxyl des Orsellinaldehyds stattfindet, geht aus den umfassenden Untersuchungen von E. Fischer und Mitarbeitern sowie aus den zahlreichen im hiesigen Laboratorium gewonnenen Ergebnissen hervor. Das so entstandene, tetracarbäthoxylierte Tridepsid IV liefert beim Entcarbäthoxylieren die Lecanoroyl-orsellinsäure (V), die sich als identisch mit der natürlichen Gyrophorsäure erweist. In gleicher Weise liefert das Triacetyl-lecanorsäure-chlorid (VI), mit Orsellinaldehyd (II) gekuppelt, den Triacetyl-lecanoroyl-orsellinaldehyd, der sich nach

1) B. **65**, 983 [1932]; Journ. chem. Soc. London **1933**, 493.

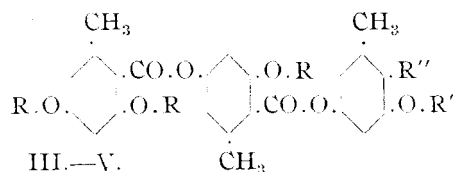
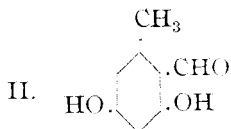
2) Monatsh. Chem. **61**, 147 [1932].

weiterem Acetylieren zur Tetraacetyl-lecanoroyl-orsellinsäure oxydieren läßt. Die letztere ist vollkommen identisch mit dem Tetraacetat aus der natürlichen Gyrophorsäure. Die Tetraacetyl-gyrophorsäure läßt sich viel leichter synthetisieren als die Tetracarbäthoxy-gyrophorsäure. Aber wegen der Schwerlöslichkeit stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man die erstere zur freien Gyrophorsäure entacetylieren will.

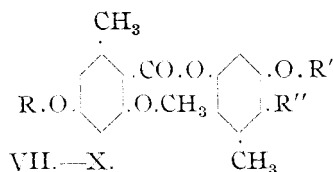
Die Umbilicarsäure kommt in Begleitung der Gyrophorsäure in einigen Gyrophora-Arten vor und wurde von Koller und Pfeiffer³⁾ als Monomethyläther der Gyrophorsäure von der Konstitution XIV erkannt.



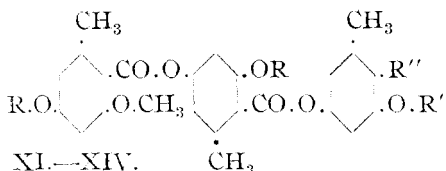
I. R = C₂H₅.O.CO—, VI. R = CH₃.CO—.



III. R = C₂H₅.O.CO—, R' = H, R'' = CHO.
 III'. R = R' = C₂H₅.O.CO—, R'' = CHO.
 IV. R = R' = C₂H₅.O.CO—, R'' = CO₂H.
 V. R = R' = H, R'' = CO₂H.



VII. R = C₂H₅.O.CO—, R' = H, R'' = CHO.
 VIII. R = R' = C₂H₅.O.CO—, R'' = CHO.
 IX. R = R' = C₂H₅.O.CO—, R'' = CO₂H.
 X. R = R' = H, R'' = CO₂H.



}	XI. R = C ₂ H ₅ .O.CO—, R' = H, R'' = CHO.
	XII. R = R' = C ₂ H ₅ .O.CO—, R'' = CHO.
	XIII. R = R' = C ₂ H ₅ .O.CO—, R'' = CO ₂ H.
	XIV. R = R' = H, R'' = CO ₂ H.

Zur Synthese dieses Tridepsids haben wir zunächst die Carbäthoxy-iso-everninsäure (2-Methyläther-4-carbäthoxy-orsellinsäure) mit Orsellinaldehyd gekuppelt und das Produkt, Carbäthoxy-iso-evernaldehyd (VII), über den Dicarbäthoxy-iso-evernaldehyd (VIII) zur zugehörigen Säure, Dicarbäthoxy-iso-evernsäure (IX), oxydiert. Die letztere liefert beim Entcarbäthoxylieren die Iso-evernsäure (X), die als die Hessesche Umbilicarsäure aufzufassen ist. Das Säurechlorid der Verbindung IX bildet, mit Orsellinaldehyd gekuppelt, den Dicarbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinaldehyd (XI), der sich über das Tricarbäthoxy-Derivat XII zur Tricarbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinsäure (XIII) oxydieren läßt. Da die Verbindungen XI und XII nicht krystallinisch erhalten wurden, haben wir ihre *p*-Nitrophenyl-hydrzone dargestellt und deren Zusammensetzung

³⁾ Monatsh. Chem. 62, 241 [1933].

kontrolliert. Das durch Entcarbäthoxylieren der Säure XIII erhaltene Tripepsid, dem die Konstitution XIV zukommt, schmolz in Übereinstimmung mit Zopf bei 189°, aber 14° niedriger, als Koller und Pfeiffer³⁾ angaben. Die Triacetyl-umbilicarsäure schmilzt bei 193—194° (nach K. u. P. 197°) und deren Methylester bei 206° (nach K. u. P. 206—207°).

Beschreibung der Versuche.

Tricarbäthoxy-lecanorsäure.

2 g Lecanorsäure werden in 15 ccm Pyridin gelöst und bei —15° mit 4 g Chlorkohlensäure-äthylester tropfenweise versetzt. Nach 1½-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wird das Gemisch in viel eiskalte verd. Salzsäure eingetragen, das Ausgeschiedene nach dem Trocknen in Chloroform gelöst und durch Petroläther-Zusatz gefällt. Es bildet ein farbloses krystallinisches Pulver, das bei 137—138° unt. Zers. schmilzt. Ausb. 1.8 g. Es ist in Äther, Aceton, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Petroläther und Ligroin schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.515 mg Sbst.: 7.185 mg CO₂, 1.535 mg H₂O.

C₂₅H₂₆O₁₃. Ber. C 56.17, H 4.86. Gef. C 55.75, H 4.89.

Tricarbäthoxy-lecanoroyl-orsellinaldehyd (III).

1.5 g Tricarbäthoxy-lecanorsäure werden mit 10 ccm Thionylchlorid vermischt und nach 7 Min. langem Kochen auf dem Wasserbade im Vak. vom überschüss. Thionylchlorid befreit. Der sirupöse Rückstand I wird in 15 ccm absol. Äther gelöst, 0.4 g Orsellinaldehyd in 30 ccm absol. Äther hinzugefügt und mit 2 ccm Pyridin tropfenweise versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen fügt man noch 100 ccm gewöhnlichen Äther hinzu und wäscht die Lösung mit verd. Salzsäure und dann mit Sodalösung. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung verbleibt ein krystalliner Rückstand (1.3 g), der bei wiederholtem Umlösen aus Alkohol oder Alkohol-Aceton (1:1) farblose Blättchen vom Schmp. 146° (gegen 140° sinternd) bildet. Die Substanz ist in Äther, Aceton und Chloroform leicht löslich, in Alkohol ziemlich löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rötlich.

3.660 mg Sbst.: 7.875 mg CO₂, 1.555 mg H₂O.

C₃₃H₃₂O₁₅. Ber. C 58.68, H 4.82. Gef. C 58.68, H 4.75.

Tetracarbäthoxy-lecanoroyl-orsellinaldehyd (III').

1 g Tricarbäthoxy-lecanoroyl-orsellinaldehyd wird in 10 ccm Pyridin gelöst und bei —15° mit 1 g Chlorkohlensäure-äthylester versetzt. Das weitere Aufarbeiten geschieht wie bei der Darstellung der Tricarbäthoxy-lecanorsäure. Durch Zusatz von Petroläther zur Benzol-Lösung erhält man ein farbloses, krystallines Pulver vom Schmp. 101°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

3.857 mg Sbst.: 8.210 mg CO₂, 1.645 mg H₂O.

C₃₆H₃₆O₁₇. Ber. C 58.36, H 4.90. Gef. C 58.05, H 4.77.

Tetracarbäthoxy-lecanoroyl-orsellinsäure (IV).

0.5 g Aldehyd III' werden in 10 ccm Aceton gelöst, auf 45° erwärmt und mit einer wäbr. Lösung von 0.5 g Kaliumpermanganat tropfenweise versetzt. Dann wird das Gemisch durch schweflige Säure entfärbt, das

Aceton im Vak. verdampft, der dabei entstandene Niederschlag abgesaugt, in Chloroform aufgenommen und unter Zusatz von Petroläther stehen gelassen. Die so ausgeschiedene Substanz (0.4 g) bildet ein farbloses, kristallinisches Pulver vom Schmp. 146° (unt. Zers.), das in Chloroform, Benzol und Aceton leicht, in Petroläther schwerlöslich ist. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Eine Mischprobe mit der aus der natürlichen Gyrophorsäure dargestellten Tetracarbäthoxy-gyrophorsäure (Schmp. 146°) zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.

3.540 mg Sbst.: 7.380 mg CO₂, 1.610 mg H₂O.

C₃₆H₃₆O₁₈. Ber. C 57.14, H 4.80. Gef. C 56.86, H 5.09.

Gyrophorsäure (V).

1 g der Verbindung IV wird in 15 ccm Aceton gelöst, mit 10 ccm *n*-Kalilauge vermischt und nach 2-stdg. Aufbewahren bei 20° angesäuert. Der so erhaltene Niederschlag (0.3 g) bildet beim Umlösen aus Aceton ein farbloses, kristallinisches Pulver, welches für sich, wie auch gemischt mit der natürlichen Gyrophorsäure, bei 220° unt. Zers. schmilzt.

3.555 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 7.710 mg CO₂, 1.415 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₁₀ + H₂O. Ber. C 59.44, H 4.56. Gef. C 59.15, H 4.45.

Das daraus mittels Diazomethans dargestellte Permethyl-Derivat, farblose Krystalle vom Schmp. 196°, gibt, mit dem Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester gemischt, keine Schmp.-Erniedrigung.

Triacetyl-lecanorsäure.

Triacetyl-lecanorsäure: Man suspendiert 2 g Lecanorsäure in 20 ccm Acetanhydrid, versetzt mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure und gießt die klar gewordene Lösung in viel Wasser. Das Acetat bildet beim Umlösen aus verd. Aceton farblose Blättchen vom Schmp. 195°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

3.705 mg Sbst.: 8.115 mg CO₂, 1.530 mg H₂O.

C₂₂H₂₀O₁₀. Ber. C 59.44, H 4.54. Gef. C 59.74, H 4.62.

Methylester: Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf Triacetyl-lecanorsäure. Farblose Prismen vom Schmp. 159.5° (aus Aceton + Wasser), unlöslich in Bicarbonat-Lösung.

3.690 mg Sbst.: 8.135 mg CO₂, 1.660 mg H₂O.

C₂₃H₂₂O₁₀. Ber. C 60.23, H 4.72. Gef. C 60.13, H 5.03.

Triacetyl-lecanoroyl-orsellinaldehyd.

1.4 g Triacetyl-lecanorsäure werden mit 5 ccm Thionylchlorid 10 Min. auf dem Wasserbade gekocht und durch Verdampfen im Vak. vom überschüss. Thionylchlorid möglichst befreit. Das ölige Triacetyl-lecanorsäure-chlorid (VI) wird mit 0.4 g Orsellinaldehyd in absol. Äther gelöst und nach Zusatz von 2 ccm Pyridin über Nacht stehen gelassen. Dann wird das Gemisch mit sehr viel Äther verdünnt und die Lösung nach Waschen mit verd. Salzsäure und Sodalösung verdampft. Der Rückstand bildet, aus Alkohol-Aceton (2:1) umgelöst, farblose, keilförmige Krystalle vom Schmp. 159.—161°. Ausbeute 1.0 g. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht, in Petroläther und Ligroin schwer löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

3.650 mg Sbst.: 8.320 mg CO₂, 1.470 mg H₂O.

C₃₀H₂₆O₁₂. Ber. C 62.26, H 4.53. Gef. C 62.17, H 4.51.

Tetraacetyl-lecanoroyl-orsellinaldehyd.

1 g Triacetyl-lecanoroyl-orsellinaldehyd wird in viel absol. Äther gelöst, mit 5 ccm Acetanhydrid versetzt und unter Zusatz von 2.5 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 30 Min. geschüttelt. Die abfiltrierte Lösung wird zunächst durch Destillation von Äther befreit, im Vak. eingengt und der Rückstand mit Wasser angerührt, wobei er bald krystallinisch wird. Aus Alkohol-Aceton (2:1) umgelöst, stellt er ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 190° (gegen 187° etwas sinternd) dar. Ausb. 0.8 g. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

3.600 mg Sbst.: 8.130 mg CO₂, 1.430 mg H₂O.

C₃₂H₂₈O₁₃. Ber. C 51.91, H 4.55. Gef. C 51.59, H 4.44.

Die einfachere Acetylierungsmethode (Acetanhydrid + Spuren konz. Schwefelsäure) wurde nicht angewandt, weil bei dieser die Aldehyd-Gruppe mitacetyliert werden könnte.

Tetraacetyl-gyrophorsäure.

0.5 g Tetraacetyl-lecanoroyl-orsellinaldehyd werden in 10 ccm Aceton gelöst und bei 40—45° mit einer wäbr. Lösung von 0.5 g Kaliumpermanganat tropfenweise versetzt. Nach Entfärbung durch schweflige Säure wird das Aceton verdampft; der so erhaltene Niederschlag (0.4 g) bildet beim Umlösen aus Aceton ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 226°. Eine Mischprobe mit der natürlichen Tetraacetyl-gyrophorsäure (Schmp. 228°) schmolz bei 226°.

3.455 mg Sbst.: 7.695 mg CO₂, 1.490 mg H₂O.

C₃₂H₂₈O₁₄. Ber. C 60.36, H 4.44. Gef. C 60.70, H 4.82.

Darstellung von Iso-everninsäure.

I) Man stellt zunächst aus dem Orcin-monomethyläther nach Gattermann-Adams den Iso-everninaldehyd (Schmp. 62°)⁴⁾ dar. Der carbäthoxylierte Aldehyd bildet farblose Nadeln vom Schmp. 63—64° (aus Ligroin).

3.520 mg Sbst.: 7.775 mg CO₂, 1.915 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₅. Ber. C 60.47, H 5.92. Gef. C 60.24, H 6.09.

Wird Carbäthoxy-iso-everninaldehyd in Aceton-Lösung mittels Permanganats oxydiert, so entsteht die Carbäthoxy-iso-everninsäure, farblose Prismen vom Schmp. 111—111.5° (aus Benzol + Petroläther).

3.645 mg Sbst.: 7.615 mg CO₂, 1.870 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₆. Ber. C 56.67, H 5.55. Gef. C 56.98, H 5.74.

II) Dieselbe Iso-everninsäure läßt sich bequemer nach Fischer und Hoesch⁵⁾ darstellen, indem man die *p*-Carbäthoxy-orsellinsäure mittels Jodmethyls und Silberoxyds methyliert und das Ester-Methyl dann durch konz. Schwefelsäure entfernt.

Iso-evernsäure (Umbilicarinsäure) (X).

Carbäthoxy-iso-evernaldehyd (VII): Das aus 1 g Carbäthoxy-iso-everninsäure mittels Thionylchlorids in der üblichen Weise dargestellte Säurechlorid wird mit 0.6 g Orsellinaldehyd unter Zusatz von

⁴⁾ Pfau, *Helv. chim. Acta* **11**, 876 [1928].

⁵⁾ A. **391**, 347 [1912].

2 ccm Pyridin vermischt und nach 12-stdg. Stehenlassen in viel Äther gelöst. Die Äther-Lösung, mit verd. Salzsäure und Sodalösung gewaschen, hinterläßt beim Verdampfen den Carbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinaldehyd (Carbäthoxy-iso-evernaldehyd), der, aus Alkohol umgelöst, farblose Blättchen vom Schmp. 131° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett.

3.935 mg Sbst.: 8.955 mg CO₂, 1.940 mg H₂O.

C₂₀H₃₀O₈. Ber. C 61.84, H 5.19. Gef. C 62.06, H 5.52.

Dicarbäthoxy-iso-evernsäure (IX): Zum weiteren Carbäthoxylieren des Aldehyds VII wird 1 g davon in Pyridin-Lösung bei -15° mit 0.6 g Chlorkohlensäure-äthylester behandelt; das erhaltene Öl (VIII) liefert, in Aceton-Lösung mit 1.2 g Kaliumpermanganat oxydiert, Dicarbäthoxy-iso-evernsäure, die beim Umlösen aus Chloroform unter Petroläther-Zusatz, farblose Prismen vom Schmp. 101° bildet. Ausb. 0.7 g.

3.670 mg Sbst.: 7.745 mg CO₂, 1.730 mg H₂O.

C₂₃H₃₄O₁₁. Ber. C 57.97, H 5.08. Gef. C 57.56, H 5.27.

Iso-evernsäure (Umbilicarsäure) (X): 0.5 g Dicarbäthoxy-iso-evernsäure werden in 15 ccm *n*-Natronlauge gelöst und nach 1/2-stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur angesäuert. Die in Freiheit gesetzte Säure bildet, aus Aceton-Lösung durch Wasser-Zusatz ausgeschieden, farblose Blättchen vom Schmp. 170—171°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

3.580 mg Sbst.: 8.050 mg CO₂, 1.530 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₇. Ber. C 61.42, H 4.84. Gef. C 61.32, H 4.78.

Synthese der Umbilicarsäure.

Dicarbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinaldehyd (XI): 1 g Dicarbäthoxy-iso-evernsäure werden in 10 ccm Thionylchlorid gelöst, 10 Min. auf 80° erwärmt und dann im Vak. verdampft. Der sirupöse Rückstand wird in viel absol. Äther aufgenommen, mit 0.3 g Orsellinaldehyd und 3 ccm Pyridin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Äther-Lösung, nach Waschen mit verd. Salzsäure und dann mit Sodalösung, hinterläßt beim Verdampfen ein dickes Öl, das sich in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid weinrot färbt und mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin in alkohol. Lösung ein rotes, körniges Hydrazon (gegen 140° zusammensintern) gibt, dessen Stickstoffgehalt annähernd mit dem des Dicarbäthoxy-umbilicarsaldehyds übereinstimmt.

5.610 mg *p*-Nitrophenyl-hydrazon: 0.225 ccm N₂ (18°, 761 mm).

C₃₇H₃₅O₁₅N₃. Ber. N 5.51. Gef. N 4.71.

Tricarbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinaldehyd (XII): Wird der oben erhaltene Dicarbäthoxy-umbilicarsaldehyd in Pyridin-Lösung bei -15° weiter carbäthoxyliert, so entsteht ein dickes Öl, das in alkohol. Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Sein *p*-Nitrophenyl-hydrazon bildet orangefarbene Körnchen, die gegen 120° zusammensintern und auch bei weiterem Erhitzen nicht klar schmelzen.

6.005 mg *p*-Nitrophenyl-hydrazon: 0.240 ccm N₂ (19°, 761 mm).

C₄₀H₃₉O₁₇N₃. Ber. N 5.04. Gef. N 4.67.

Tricarbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinsäure (XIII): Etwa 1 g Tricarbäthoxy-iso-evernoyl-orsellinaldehyd wird in 15 ccm Aceton gelöst

löst und bei 40—45° mit 0.4 g Kaliumpermanganat oxydiert. Die mit schwefliger Säure entfärbte, im Vak. eingedampfte Lösung wird ausgeäthert, die Äther-Lösung mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, die letztere angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand liefert, in Chloroform gelöst und durch Zusatz von Petroläther ausgefällt, ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 138—139° (unt. Zers.). Ausb. 0.2 g.

3.640 mg Sbst.: 7.795 mg CO₂, 1.580 mg H₂O.

C₃₄H₃₄O₁₆. Ber. C 58.42, H 4.90. Gef. C 58.40, H 4.86.

Iso-evernoyl-orsellinsäure (Umbilicarsäure) (XIV): 0.5 g Tricarb-äthoxy-iso-evernoyl-orsellinsäure werden in 10 ccm Aceton gelöst, mit 7 ccm *n*-Natronlauge versetzt und 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die beim Ansäuern ausgeschiedene Substanz wird in 20 ccm heißem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung mit 40 ccm heißem Wasser versetzt. Man erhält farblose Blättchen, deren Schmp. auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht über 189° steigt. Sie sind in Alkohol, Aceton und Äther löslich, in Benzol und Petroläther unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Chlorkalk färbt sie nicht.

3.630 mg Sbst.: 8.270 mg CO₂, 1.510 mg H₂O.

C₂₅H₂₂O₁₀. Ber. C 62.22, H 4.59. Gef. C 62.13, H 4.65.

Triacetyl-umbilicarsäure: Dargestellt durch Einwirkung von Acetanhydrid in Pyridin. Farblose, feine Nadeln vom Schmp. 193—194° (aus Aceton durch Wasser-Zusatz).

3.613 mg Sbst.: 8.065 mg CO₂, 1.470 mg H₂O.

C₃₁H₂₈O₁₃. Ber. C 61.16, H 4.64. Gef. C 60.88, H 4.55.

Triacetyl-umbilicarsäure-methylester: Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf die Aceton-Suspension des Acetyl-Derivats der synthet. Umbilicarsäure. Farblose, feine Prismen vom Schmp. 206° (aus Aceton durch Wasser-Zusatz).

3.670 mg Sbst.: 8.320 mg CO₂, 1.620 mg H₂O.

C₃₂H₃₀O₁₃. Ber. C 61.71, H 4.86. Gef. C 61.83, H 4.94.

41. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXVI. Mitteil.: Über die Konstitution der Lobarsäure (III. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 12. Dezember 1936.)

Auf Grund der Untersuchung der Spaltungsprodukte der Lobarsäure haben wir¹⁾ für diese die Konstitutionsformel I aufgestellt, nach der sie ein typisches Depsidon der Physodsäure-Gruppe²⁾ darstellt. Um diesen Schluß weiter zu sichern, haben wir in der Folge versucht, das Vorhandensein des Diphenyläther-Skeletts in der Lobarsäure nachzuweisen, was uns jetzt gelungen ist.

Lobariol-dimethyläther (II)¹⁾ spaltet beim Erhitzen mit Kupferchromit³⁾ Kohlensäure ab. Der so erhaltene Decarboxy-lobariol-dimethyläther (III) liefert beim Reduzieren nach Kishner eine Verbindung

¹⁾ B. **69**, 643 [1936].

²⁾ B. **67**, 805 [1934]; **68**, 77, 1500 [1925].

³⁾ Reichstein, Helv. chim. Acta **15**, 1069 [1932].