

423. Yasuhiko Asahina und Zyozi Simosato: Untersuchungen über Flechtensstoffe, XC. Mitteil.: Über Monomethyläther-orcin-dicarbonensäuren und die Nicht-Existenz der sog. Iso-squamatsäure.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Tokio.]
(Eingegangen am 12. November 1938.)

Nach Asahina und Yanagita¹⁾ soll die Squamatsäure aus *Cladonia uncialis*, übereinstimmend mit den Angaben von Hesse²⁾ sowie von Zopf³⁾, bei 215° schmelzen. Bei der Hydrolyse wird die Squamatsäure in Kohlensäure, β -Orcin und eine Methyläther-orcin-dicarbonensäure vom Schmp. 207° bis 208° gespalten. Bei der Hydrolyse der Thamnolsäure haben Asahina und Ihara⁴⁾ früher auch eine Methyläther-orcin-dicarbonensäure (Schmp. 205—206°) erhalten. Da die Thamnolsäure beim Erhitzen mit Anilin das Everninsäureanilid, beim Erhitzen mit Eisessig Methyläther-*p*-orsellinsäure gibt, so kommt der Methyläther-orcin-dicarbonensäure (Schmp. 205—206°) die Konstitution (I, R=H) zu. Wegen des fast gleichen Schmelzpunkts nahmen also Asahina und Yanagita für die Methyläther-orcin-dicarbonensäure aus der Squamatsäure dieselbe Konstitution an. Bald darauf fanden Asahina und Yanagita⁵⁾ in *Cladonia Boryi*, die morphologisch der *Cladonia uncialis* nahe verwandt ist, ein Depsid, das dieselbe Zusammensetzung wie die Squamatsäure besitzt. Außerdem liefert es beim Permethylieren den Dimethyläther-squamatsäure-dimethylester und bei der Hydrolyse neben Kohlensäure und β -Orcin eine Methyläther-orcin-dicarbonensäure vom Schmp. 202—203°, deren Dimethylester bei 125° schmilzt. Angesichts des etwa um 10° höheren Schmp. (226—227° gegenüber 215°) hielten Asahina und Yanagita das Depsid für ein Isomeres der Squamatsäure, nannten es „Iso-squamatsäure“ und führten diese Isomerie auf die verschiedene Stellung des Äther-Methyls in der Dicarbonensäure zurück. Um den Schluß weiter zu bekräftigen, haben seinerzeit Asahina und Yanagita den Orcin-dicarbonensäure-(1.3)-diäthylester partiell carbäthoxyliert. Unter der Annahme, daß die so zuerst eingeführte Carbäthoxyl-Gruppe an dem als weniger behindert angesehenen 4-Hydroxyl sitzt, wurde das Produkt weiter methyliert und dann entcarbäthoxyliert, wobei die Methyläther-orcin-dicarbonensäure vom Schmp. 202—203° erhalten wurde. Tatsächlich erwiesen sich die letztere; die nach der Bildungsweise als 2-Methyläther-orcin-dicarbonensäure (II, R=H) angesprochen werden dürfte, und ihr Dimethylester (II, R=CH₃) vom Schmp. 125° als identisch mit der Dicarbonensäure und ihrem Dimethylester aus der Iso-squamatsäure. Es hat sich aber herausgestellt, daß Methyläther-orcin-dicarbonensäure-dimethylester sowohl aus Thamnolsäure als auch aus Squamatsäure ebenfalls bei 125° schmilzt und der Schmelzpunkt der Squamatsäure sich bei geeigneter Reinigung bis auf 228°⁶⁾ steigern läßt. Hieraus folgt, daß zwischen Squamatsäure und Iso-squamatsäure kein Unterschied mehr besteht. Auch ergab die mikrochemische Untersuchung von *Cladonia Boryi* die vollständige Abwesenheit irgendeines Depsids, so daß man annehmen muß, daß dem als *Cladonia Boryi* verarbeiteten Ausgangsmaterial von Asahina und Yanagita trotz sorgfältigen Auslesens immer noch etwas *Cladonia uncialis* beigemischt gewesen war.

¹⁾ B. 66, 36 [1933].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 62, 450 [1900].

³⁾ „Flechtenstoffe“ (1907), S. 261.

⁴⁾ B. 62, 1200 [1929]; 65, 55 [1932].

⁵⁾ B. 66, 393 [1933].

⁶⁾ Asahina u. Yasue, B. 70, 1497 [1937].

Dieses überraschende Ergebnis veranlaßte uns, die beiden Isomeren der Methyläther-*orcin*-dicarbonsäuren-(1.3) scharf zu charakterisieren, was uns nach vielen vergeblichen Versuchen geglückt ist.

Wie schon Koller und Krakauer⁷⁾ dargetan haben, führt die direkte Methylierung des *Orcin*-dicarbonsäure-dimethylesters nur zu einem Gemisch von 4-Methyläther (Schmp. 124—125°) und Dimethyläther. Nach der Gattermannschen Methode nimmt der *Iso-everninsäure*-methylester die Aldehyd-Gruppe in *p*-Stellung zur Methoxyl-Gruppe auf und geht in den 5-Aldehydo-*iso-everninsäure*-ester (IV) über. Asahina und Sakurai⁸⁾ haben früher den Aldehydo-*p*-*orsellinsäure*-ester partiell methyliert und den zugehörigen Dicarbonsäure-monomethylester zur Synthese des Squamensäure-esters benutzt. Bei der Gattermannschen Synthese liefert der Monomethyläther-*p*-*orsellinsäure*-ester lediglich denselben 5-Aldehydo-2-methyläther-*p*-*orsellinsäure*-ester (V), aber keine Spur isomerer Verbindung, deren Aldehyd-Gruppe zum Hydroxyl *p*-ständig ist. Wird der Monocarbäthoxy-hämatommsäure-methylester methyliert und dann entcarbäthoxyliert, so entsteht ein Methyläther-hämatommsäure-methylester vom Schmp. 87—88°, der nach Koller und Maass⁹⁾ mit dem durch direkte Methylierung der Hämatommsäure dargestellten (Schmp. 88—90°) identisch ist. Da dieser bei der katalytischen Reduktion des Rhizoninsäure-methylester (III, R=CH₃, R'=H, CH₃ statt CHO) gibt, so stand die zuerst eingeführte Carbäthoxyl-Gruppe in 2-Stellung. Bei der angeblichen Synthese der 2-Methyläther-*orcin*-dicarbonsäure-(1.3) von Asahina und Yanagita⁵⁾ ist also ihr Monocarbäthoxy-*orcin*-dicarbonsäure-diäthylester vom Schmp. 97° kein 4-, sondern auch ein 2-Carbäthoxylat gewesen, infolgedessen war bei weiterem Methylieren der 4-Methyläther entstanden. Beim partiellen Entmethylieren durch Erhitzen mit Anilinjodid¹⁰⁾ liefert der Dimethyläther-hämatommsäure-methylester (III, R=R'=CH₃) keinen 2-, sondern 4-Methyläther.

Wird dagegen der Hämatommsäure-methylester (III, R=R'=H) mittels Benzyljodids und Kaliumcarbonats in Aceton benzyliert, so entstehen neben dem Dibenzyl-Derivat beide Monobenzyl-Verbindungen, die sich durch die verschiedene Löslichkeit in *n*-Natronlauge trennen lassen. Der in Normal-lauge leicht lösliche Benzyläther, von dem unter den von uns innegehaltenen Bedingungen immer doppelt so viel entsteht als vom andern, schmilzt bei 112.5°, während der aus dem in Normallauge schwer löslichen Salz regenerierte bei 91° schmilzt. Wird der höher schmelzende Benzyläther weiter methyliert und der so erhaltene Methylbenzyläther (A) durch Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig entbenzyliert, so entsteht 4-Methyläther-hämatommsäure-methylester. Durch katalytische Hydrierung liefert derselbe Benzyläther (A) den Rhizoninsäure-methylester (III, R=CH₃, R'=H, CH₃ statt CHO). Hieraus folgt, daß der Benzyläther vom Schmp. 112.5° in 2-Stellung benzyliert ist. Demgegenüber liefert der Methylbenzyläther (B), dargestellt aus dem niedriger schmelzenden Benzyläther, beim Behandeln mit Säure den bisher unbekanntem isomeren Methyläther-hämatommsäure-methylester und beim Hydrieren den Isorhizoninsäure-methylester (III, R=H, R'=CH₃, CH₃ statt CHO), so daß der Benzyl-

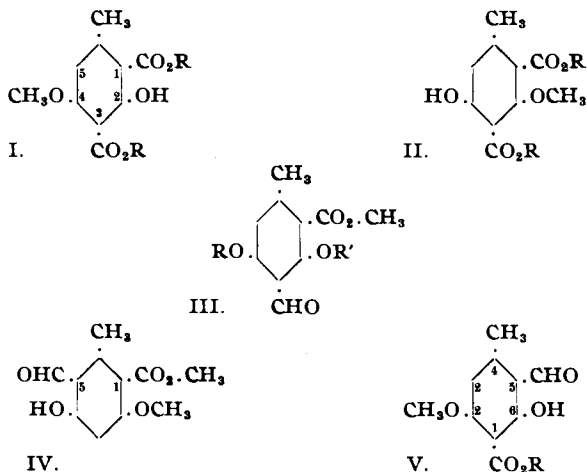
⁷⁾ Monatsh. Chem. **53/54**, 950 [1929].

⁸⁾ B. **70**, 64 [1937].

⁹⁾ Monatsh. Chem. **66**, 57 [1935].

¹⁰⁾ B. **69**, 1367 [1936].

äther vom Schmp. 91° als 4-Benzyl-Derivat angesehen werden muß. Mit dieser Orientierung steht im Einklang, daß der Methyl-benzyläther (A) durch Oxydieren, Veresterung des neu entstandenen Carboxyls mit Methyl und reduktive Abspaltung der Benzyl-Gruppe den schon bekannten 4-Methyl-äther-orsin-dicarbon-säure-(1.3)-dimethylester vom Schmp. 125° (I, R=CH₃) liefert. Bei entsprechender Reihenfolge der Umwandlung geht der Methyl-benzyläther (B) über 2-Methyl-4-benzyläther-orsin-dicarbon-säure-(1.3)-monomethylester-(1) und -dimethylester endlich in den bisher unbekanntem 2-Methyläther-orsin-dicarbon-säure-(1.3)-dimethylester vom Schmp. 52.5° (II, R=CH₃) bzw. in die zugehörige freie Dicarbon-säure vom Schmp. 158° (II, R=H) über.



Beschreibung der Versuche.

2-Methyläther-5-aldehydo-orsellinsäure-methylester (IV).

2 g Iso-everninsäure-methylester werden in 14 ccm wasserfreie Blausäure eingetragen, bei -5° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, wobei das Ganze bald krystallinisch erstarrt. Dann wird der Überschuß an Blausäure verdampft und unter Zusatz von 150 ccm Wasser 1/2 Stde. auf 100° erhitzt. Die so ausgeschiedenen Krystalle (2.1 g) bilden beim Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 135°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutrot.

3.580 mg Sbst.: 7.754 mg CO₂, 1.760 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 58.93, H 5.36. Gef. C 59.07, H 5.50.

Anil: Dargestellt durch Erwärmen mit Anilin in Alkohol. Gelbe Nadeln vom Schmp. 138°.

0.0862 g Sbst.: 3.6 ccm N₂ (25°, 762 mm).

C₁₇H₁₇O₄N. Ber. N 4.68. Gef. N 4.79.

2-Methyläther-5-aldehydo-orsellinsäure: Dargestellt aus dem Ester durch 2-stdg. Erhitzen mit 15-proz. Kalilauge auf 100°. Farblose Nadeln vom Schmp. 163—164° (aus Methanol und Wasser). Eisenchloridreaktion wie beim Ester.

0.1237 g Sbst.: 5.72 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₁₀H₁₀O₅. Ber. Mol.-Gew. 210.1. Gef. Mol.-Gew. 216.3.

Bei trockenem Destillieren liefern 0.3 g der Säure 0.15 g in Bicarbonat unlösliches Destillat, das beim Umlösen aus Methanol farblose Nadeln bildet, die für sich sowie gemischt mit Everninaldehyd bei 64° schmelzen.

2-Methyläther-5-aldehydo-*p*-orsellinsäure-methylester-(1) (V).
(Bearbeitet mit Y. Sakurai.)

7 g Monomethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester werden in einem Gemisch von je 50 ccm absol. Äther und wasserfreier Blausäure gelöst und unter Zusatz von 10 g Aluminiumchlorid bei 0° mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Das so gebildete Imidsalz liefert beim Zersetzen mit heißem Wasser 6.5 g Roh-Aldehyd, der mit Wasserdampf nicht flüchtig ist. Aus Alkohol umgelöst, bildet er farblose Prismen vom Schmp. 136°. Die Gattermannsche Synthese wurde auch unter Kühlung mit Kohlensäureschnee ausgeführt, in der Hoffnung, ob nicht bei tieferer Temperatur der andere isomere Aldehyd entstehen könnte. Wir haben aber nur denselben 2-Methyläther-5-aldehydo-*p*-orsellinsäure-methylester vom Schmp. 136° erhalten. Wird dieser nach dem Carbäthoxylieren mit Permanganat oxydiert und dann nach dem Entcarbäthoxylieren mit Diazomethan verestert, so entsteht der bei 125° schmelzende 4-Methyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester.

Carbäthoxylierung des Haematomsäure-methylesters.

Einer mit 1.86 ccm (4 Mol.) Chlorkohlensäure-äthylester versetzten Lösung von 1 g Haematomsäure-methylester (Schmp. 146°) in 100 ccm Aceton werden bei 0° 28 ccm (6 Mol.) *n*-NaOH unter Umrühren tropfenweise zugefügt. Dann wird mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der bald krystallinisch werdende Rückstand wird in Methanol gelöst. Bei freiwilligem Verdunsten scheiden sich allmählich baumwollartige, feine Nadeln (Ausgangsmaterial 0.2 g) und würfelförmige oder abgeplattete derbe Prismen (Monocarbäthoxylat 0.3 g) aus, die sich mechanisch leicht trennen lassen. In der Mutterlauge bleiben 0.15 g Dicarbäthoxylat des Hämatomsäure-methylesters.

2-Carbäthoxy-hämatomsäure-methylester: Rasch aus Methanol ausgeschieden, bilden die derben Prismen farblose, feine Täfelchen vom Schmp. 96.5°. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutrot.

3.632 mg Sbst.: 7.371 mg CO₂, 1.645 mg H₂O.

C₁₃H₁₄O₇. Ber. C 55.32, H 4.96. Gef. C 55.35, H 5.07.

Dicarbäthoxy-hämatomsäure-methylester: Die Methanol-Mutterlauge des Monocarbäthoxylats wird verdampft und der Rückstand aus Methanol umgelöst. Farblose Blättchen vom Schmp. 80°; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

3.625 mg Sbst.: 7.195 mg CO₂, 1.640 mg H₂O.

C₁₆H₁₈O₉. Ber. C 54.24, H 5.09. Gef. C 54.13, H 5.06.

2-Carbäthoxy-4-methyläther-hämatomsäure-methylester: Dargestellt durch Digerieren von 0.5 g Carbäthoxy-hämatomsäure-methylester, 1.3 g Silbercarbonat und 1.1 ccm Jodmethyl in 15 ccm Aceton. Farblose Nadeln vom Schmp. 144.5° (aus Alkohol).

3.595 mg Sbst.: 7.513 mg CO₂, 1.795 mg H₂O. — 4.367 mg Sbst.: 10.273 mg AgJ.
C₁₄H₁₆O₇. Ber. C 56.76, H 5.45, CH₃O 31.43. Gef. C 56.99, H 5.59, CH₃O 31.08.

4-Methyläther-hämatommsäure-methylester: Dargestellt durch Lösen von 0.3 g Carbäthoxylat in 4 ccm Alkohol unter Zusatz von 1.6 ccm 20-proz. alkohol. Kalilauge und Ansäuern nach einer Stunde. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 87—88° (aus Methanol). Diese sind identisch mit dem Methyläther-hämatommsäure-methylester, dargestellt nach Koller und Maass⁹⁾. 0.15 g Sbst. absorbieren im Eisessig, Pd-Kohle als Katalysator, 33.0 ccm Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt bildet farblose Prismen vom Schmp. 93° (aus Methanol), die sich in Alkohol mit Eisenchlorid violettrot färben. Eine Mischprobe mit Rhizoninsäure-methylester zeigt keine Schmp.-Depression.

Partielle Entmethylierung des Dimethyläther-hämatommsäure-methylesters.

1 g Hämatommsäure-methylester wird in 30 ccm Aceton gelöst und unter Zusatz von 2.6 g Silbercarbonat und 1.2 ccm Jodmethyl 20 Stdn. gekocht, wodurch das Reaktionsprodukt gegen Eisenchlorid indifferent wird. Beim Verdampfen verbleibt ein öliger Rückstand (0.9 g), der unter 4 mm gegen 167° siedet. Dann werden 0.5 g Öl in 2 ccm Alkohol gelöst, mit 0.2 g Anilin versetzt und der Alkohol verdampft. Zu dem so erhaltenen bräunlichen, öligen Anil werden 0.5 g Anilinhydrojodid zugesetzt und auf dem Wasserbade tüchtig umgerührt, wodurch das Gemisch rot und allmählich fest wird. Man säuert es an, extrahiert mit Benzol und schüttelt den Auszug mit Normallauge. Beim Ansäuern der letzteren scheidet sich eine feste Substanz (0.1 g) aus, die, aus Methanol umgelöst, Nadeln vom Schmp. 88° bildet. Eine Mischprobe mit dem oben erhaltenen Monomethyläther-hämatommsäure-methylester zeigt keine Schmp.-Depression.

Benzylierung des Hämatommsäure-methylesters.

Dibenzyläther: 0.5 g Hämatommsäure-methylester werden in 15 ccm Aceton gelöst und unter Zusatz von 0.55 ccm Benzylchlorid (2 Mol.), 0.35 g Natriumjodid¹¹⁾ (1 Mol.) und 0.4 g Kaliumcarbonat (1.25 Mol.) 8 Stdn. gekocht. Dann wird das Aceton verdampft, der Rückstand mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung nach einmaligem Waschen mit Bicarbonatlösung mit *n*-Natronlauge so lange geschüttelt, als noch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Beim Verdampfen des Äthers verbleibt ein bald erstarrendes Öl (0.25 g), das aus Methanol farblose, 6-seitige Tafeln vom Schmp. 79° bildet und in Alkohol durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird.

3.620 mg Sbst.: 9.785 mg CO₂, 1.860 mg H₂O.

C₂₄H₂₂O₅. Ber. C 73.85, H 5.64. Gef. C 73.71, H 5.75.

Beim Ansäuern der *n*-Natronlauge entsteht ein Phenol (0.15 g) und beim Ansäuern des gelblichen Niederschlags ein zweites (0.1 g) (vergl. unten).

Monobenzyläther: Man erhitzt 1 g Hämatommsäure-methylester, 1.1 g Benzylchlorid (2 Mol.), 0.7 g Natriumjodid (1 Mol.) und 0.35 g Kaliumcarbonat (0.55 Mol.) in 30 ccm Aceton 4 Stdn. zum Sieden und verfährt dann wie oben. Beim Schütteln des Reaktionsproduktes mit *n*-Natronlauge wird es teils darin gelöst, teils aber als schwerlösliches Natriumsalz ausgeschieden. Der in Normallauge unlösliche Dibenzyläther entsteht hier nicht.

¹¹⁾ Wohl, B. 39, 1951 [1906].

2-Benzyläther-hämatommsäure-methylester: Beim Ansäuern der Normallauge und Ausäthern werden 0.6 g eines Phenols erhalten, das aus Alkohol schwach gelbliche, 4-eckige Blättchen vom Schmp. 112.5° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutrot.

3.550 mg Subst.: 8.862 mg CO₂, 1.700 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 68.00, H 5.33. Gef. C 68.08, H 5.36.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon bildet gebroten Nadeln vom Schmp. 278°. Weder mit Anilin, noch mit *o*-Toluidin entsteht ein krystallisierendes Kondensationsprodukt. Durch katalytische Hydrierung wird der Benzyläther in den β -Orcin-carbonsäure-methylester (Schmp. 143°) übergeführt.

4-Benzyläther-hämatommsäure-methylester: Das in *n*-Natronlauge unlösliche Salz wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand (0.35 g) bildet beim Umlösen aus Methanol schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 91°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutrot.

3.590 mg Subst.: 8.970 mg CO₂, 1.710 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₅. Ber. C 68.00, H 5.33. Gef. C 68.14, H 5.33.

Das *p*-Nitrophenylhydrazon bildet gelbrote Nadeln vom Schmp. 249°. Mit *o*-Toluidin entsteht ein gelbes Kondensationsprodukt vom Schmp. 143.5°, mit Anilin kein krystallinisches Produkt. Durch katalytische Hydrierung wird der Benzyläther ebenfalls in den β -Orcin-carbonsäure-methylester übergeführt.

[Methyl-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylester.

Je 0.5 g 2- bzw. 4-Benzyläther wurden in 50 ccm Aceton gelöst und unter Zusatz von 0.4 ccm Jodmethyl und 0.57 g Kaliumcarbonat 5 bis 8 Stdn. gekocht. Es wurden jedesmal 0.5—0.55 g in Alkali unlösliche Produkte erhalten.

[4-Methyl-2-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylester: Farblose Prismen vom Schmp. 65.5° (aus Alkohol).

3.615 mg Subst.: 9.147 mg CO₂, 1.908 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.79, H 5.73. Gef. C 69.01, H 5.91.

[2-Methyl-4-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylester: Farblose Blättchen vom Schmp. 80° (aus Methanol).

3.640 mg Subst.: 9.185 mg CO₂, 1.845 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₅. Ber. C 68.79, H 5.73. Gef. C 68.82, H 5.67.

Entbenzylierung von [Methyl-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylestern.

Je 0.5 g 4-Methyl-2-benzyl-äther bzw. 2-Methyl-4-benzyl-äther werden in 50 ccm Eisessig gelöst, auf dem Wasserbade unter Zusatz von 20 ccm bei 0° gesättigter Salzsäure in zwei Portionen 30 Min. erwärmt und dann im Ölbad 1 Min. zum Sieden erhitzt. Nach Entfernung von Eisessig und Chlorwasserstoff im Vak. wird der Rückstand in Äther aufgenommen und die Ätherlösung nach Waschen mit Bicarbonatlösung mit Normallauge geschüttelt. Beim Ansäuern der Lauge und Ausschütteln mit Äther werden je 0.4 g entbenzylierte Substanzen erhalten.

4-Methyläther-hämatommsäure-methylester: Gelbliche Nadeln aus Methanol vom Schmp. 87° (vergl. oben). 2-Methyläther-hämatommsäure-

säure-methylester: Farblose Nadeln aus Methanol vom Schmp. 64°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blutrot.

3.615 mg Stbst.: 7.815 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₅. Ber. C 58.93, H 5.36. Gef. C 58.96, H 5.39.

Beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol wird das Anil, gelbe Nadeln vom Schmp. 101°, erhalten.

6.167 mg Anil: 0.282 ccm N₂ (26°, 760 mm).

C₁₇H₁₇O₄N. Ber. N 4.69. Gef. N 5.12.

Katalytische Reduktion von [Methyl-benzyl-äther]-hämatommsäure-methyläthern.

0.15 g Methyl-benzyl-äther vom Schmp. 65.5° absorbieren im Eisessig, Pd-Kohle als Katalysator, unter Erwärmung mit Wasserdampf innerhalb von 2 Stdn. 33.0 ccm (3 Mol.) Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt (0.08 g) bildet farblose Nadeln vom Schmp. 93.5°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt. Eine Mischprobe mit dem Rhizoninsäure-methylester zeigt keine Schmp.-Depression.

0.15 g Methyl-benzyl-äther vom Schmp. 80° absorbieren unter gleichen Bedingungen etwa 33 ccm (3 Mol.) Wasserstoff. Das Reduktionsprodukt (0.09 g) bildet farblose Blättchen vom Schmp. 143° (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Eine Mischprobe mit dem aus Diffractasäure dargestellten Isorhizoninsäure-methylester zeigt keine Schmp.-Depression.

Oxydation von [Methyl-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylestern.

[4-Methyl-2-benzyl-äther]-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-monomethylester-(1): 0.5 g [Methyl-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylester vom Schmp. 65.5° werden in 70 ccm Aceton gelöst und unter Umrühren bei 45° mit Permanganat-Lösung (0.5 g in 15 ccm Wasser) tropfenweise versetzt. Nach Entfärbung des Permanganats (etwa 3 Stdn.) wird der Manganschlamm durch Schweflige Säure gelöst. Der beim Verdampfen des Acetons verbliebene Rückstand wird ausgeäthert, der Äther mit Bicarbonatlösung geschüttelt, diese angesäuert und ausgeäthert. Das so erhaltene Oxydationsprodukt (0.5 g) bildet farblose Täfelchen vom Schmp. 149° (aus Methanol und Wasser).

[4-Methyl-2-benzyl-äther]-orcin-dicarbonensäure-dimethylester-(1.3): Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf den Monomethylester vom Schmp. 149°. Farblose, 4-eckige Blättchen vom Schmp. 51°.

3.530 mg Stbst.: 8.640 mg CO₂, 1.785 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₆. Ber. C 66.30, H 5.81. Gef. C 66.75, H 5.66.

[2-Methyl-4-benzyl-äther]-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-monomethylester-(1): 0.5 g [Methyl-benzyl-äther]-hämatommsäure-methylester vom Schmp. 80° werden mit 0.5 g Permanganat in Acetonlösung oxydiert und wie oben aufgearbeitet. Aus Methanol umgelöst, bildet das Oxydationsprodukt farblose Nadeln vom Schmp. 136°.

3.665 mg Stbst.: 8.840 mg CO₂, 1.875 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₆. Ber. C 65.46, H 5.46. Gef. C 65.78, H 5.72.

[2-Methyl-4-benzyl-äther]-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester: Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf den

Monomethylester vom Schmp. 136°. Farblose Nadeln vom Schmp. 76° (aus Methanol).

3.640 mg Sbst.: 8.840 mg CO₂, 1.845 H₂O.

C₁₀H₂₀O₆. Ber. C 66.30, H 5.81. Gef. C 66.23, H 5.67.

Reduktive Entbenzylierung von [Methyl-benzyl-äther]-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylestern.

4-Methyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester: 0.1 g Methyl-benzyl-äther vom Schmp. 51° absorbierten in Eisessiglösung, Pd-Kohle als Katalysator, innerhalb von 2 Stdn. 7 ccm Wasserstoff (1 Mol.). Der beim Verdampfen des Eisessigs im Vak. verbliebene Rückstand wird in *n*-Natronlauge gelöst, filtriert und angesäuert. Das so erhaltene Phenol bildet aus Methanol farblose, fast quadratische Tafeln vom Schmp. 125°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettrot. Mischproben mit dem Dicarbonensäure-dimethylester aus Thamnolsäure sowie aus Squamatsäure zeigen keine Schmp.-Depression.

2-Methyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester: 0.2 g Methyl-benzyl-äther vom Schmp. 76° absorbieren in Eisessiglösung, Pd-Kohle als Katalysator, innerhalb von 3 Stdn. 13 ccm Wasserstoff (1 Mol.). Das nunmehr in Normallauge löslich gewordene Reduktionsprodukt bildet, aus Methanol und dann aus Ligroin umgelöst, farblose rhombische Tafeln vom Schmp. 52.5°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettrot.

3.920 mg Sbst.: 8.170 mg CO₂, 1.955 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₆. Ber. C 56.69, H 5.51. Gef. C 56.84, H 5.58.

2-Methyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3): Zur Verseifung wird der Dimethylester mit 15-proz. alkohol. Kalilauge 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das Verseifungsprodukt wird in Aceton gelöst und durch Wasser-Zusatz fraktioniert gefällt. Dabei erhält man rhombenförmige Blättchen, in kleinerer Menge auch Nadeln vom Schmp. 168°, die wegen Mangels an Material nicht weiter untersucht sind. Die ersteren, farblose Nadeln, sind wasserhaltig, sintern gegen 100° zusammen und schmelzen dann bei 158°. Aus Benzol umgelöst, bilden sie farblose Blättchen oder schmale Tafeln, die bei 158° unter Zersetzung schmelzen und wasserfrei sind. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, und die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

3.580 mg Sbst. (wasserfrei): 6.980 mg CO₂, 1.470 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₆. Ber. C 53.10, H 4.42. Gef. C 53.17, H 4.59.

3.835 mg Sbst. (wasserhaltig): 0.030 mg Gewichtsverlust bei 90° im Vakuum.

C₁₀H₁₆O₆ + H₂O. Ber. H₂O 7.37. Gef. H₂O 7.82.

4-Methyläther-orcin-dicarbonensäure-(1.3)-dimethylester aus Thamnolsäure.

Die Methyläther-orcin-dicarbonensäure aus Thamnolsäure (altes Präparat von Asahina und Ihara⁴⁾) wurde nochmals aus Äther umgelöst, wobei ihr Zersetzungspunkt auf 210° stieg. Wir lösten das so gereinigte Präparat in Äther, versetzten mit Diazomethan-Äther-Lösung und zersetzten den Überschuss an Diazomethan durch Zutropfen von Eisessig. Der so erhaltene Dimethylester bildet farblose Blättchen vom Schmp. 125.5° (aus Alkohol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettrot.