

**131. Yasuhiko Asahina und Akira Hashimoto:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, XIX. Mitteil.: Über Alecatoron-
säure, einen neuen Bestandteil aus den hellfarbigen Alecatoria-Arten.**

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

(Eingegangen am 28. März 1933.)

Extrahiert man die Flechte *Alectoria japonica* Tuck, die in hoch gelegenen (1500—2000 m) Nadelholz-Wäldern Mittel-Japans üppig wächst, mit Äther, so erhält man *l*-Usninsäure und eine farblose Säure $C_{29}H_{34}O_8$, die wir Alecatoronsäure zu nennen vorschlagen. Dieselbe Flechte aus Sachalin enthält ebenfalls die beiden genannten Säuren, aber in etwas verschiedenen Mengen-Verhältnissen. Gelegentlich haben wir auch *Alectoria sarmentosa* Ach. aus Europa, die mit *Alectoria japonica* nahe verwandt ist, untersucht und auch darin die beiden Substanzen gefunden. Seinerzeit hat Zopf¹⁾ in *Alectoria sarmentosa* Usninsäure nachgewiesen, die von Salkowsky als *laevo*-Verbindung erkannt wurde. Dabei bemerkte Zopf in der Mutterlauge derselben das Vorhandensein einer krystallinischen Substanz, die er aber nicht näher untersuchte. Ferner enthält nach Zopf²⁾ eine andere Flechte derselben Gattung, *Alectoria ochroleuca* (Ehrh.) Nyl. *l*-Usninsäure und Barbatinsäure. Als Beweis für das Vorliegen der letzteren führte Zopf allerdings nur den Schmp. 187° und die Bildung des bei 131° schmelzenden Äthylesters an; der Barbatinsäure-äthylester schmilzt aber nach der neueren Untersuchung von Robertson und Stevenson³⁾ bei 185°, und seine alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid kaum gefärbt. Somit ist die von Hesse⁴⁾ durch Erhitzen von barbatinsaurem Kalium mit Jodäthyl dargestellte, bei 132° schmelzende, sich mit Eisenchlorid blauviolett färbende Substanz kein echter Barbatinsäure-äthylester. Demgegenüber haben wir in *Alectoria ochroleuca* aus Japan *l*-Usninsäure und Diffractasäure gefunden. Da das diffractasaurer Natrium beim Erhitzen mit Jodäthyl einen bei 141—142° schmelzenden Äthylester liefert, hat Zopf wahrscheinlich ein etwas unreines Präparat von Diffractasäure-äthylester für Barbatinsäure-äthylester gehalten.

Alecatoronsäure ist, besonders in weniger reinem Zustande, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und schwer krystallisierbar, so daß sie wahrscheinlich bei den früheren Forschungen über *Alectoria*-Arten übersehen wurde. Wasser-haltig schmilzt sie gegen 120°, wasser-frei scharf bei 193°. Sie enthält kein Methoxyl und ist optisch inaktiv. Außer einer Carboxylgruppe, ist in ihr noch ein Lactonring vorhanden. Bei gelindem Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid liefert sie ein Triacetat; bei der Einwirkung von Diazo-methan wird sie stufenweise methyliert, bis schließlich der Trimethyläther-methylester entstanden ist. Bei Einwirkung von Hydroxylamin wird das Dioxim gebildet. Wird die Alecatoronsäure mit Ameisensäure gekocht, so verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in ihr Lacton, das Alecatoron, $C_{29}H_{32}O_8$, über, das nunmehr nur ein Monoxim liefert. Wird der Trimethyläther-methylester in gleicher Weise mit Ameisensäure gekocht, so spaltet er 1 Mol. Methylalkohol ab, und es bildet sich das Trimethyläther-alecatoron. Auch bei längerem Kochen von Alecatoronsäure mit Essigsäure-anhydrid, namentlich unter Zusatz von Natriumacetat,

¹⁾ A. 313, 328.

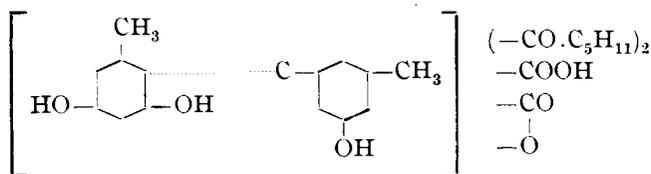
²⁾ A. 306, 298.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1932, 1679.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 57, 239.

wird das Triacetyl-alectoron gebildet. Da die Alectoronsäure weder durch verd. Kalilauge, noch durch heiße Ameisensäure kleinere Abbauprodukte liefert, ist sie kein Depsid. Erst in der Kalischmelze wird sie in Capronsäure (31%), Orcin, 5-Oxy-1-methyl-benzol-3-carbonsäure und 5-Oxy-1,3-dimethyl-benzol gespalten. Auf Grund dieser hohen Ausbeute an Capronsäure läßt sich vermuten, daß im Alectoronsäure-Molekül zwei Caproylgruppen (ber. 44.1%) vorhanden sind.

Aus diesen Tatsachen wurde die Funktion von 9 Sauerstoffatomen (3 Hydroxylen, 2 Carbonylen, 1 Carboxyl und 1 Lacton) und das Vorhandensein von 2 Kernen (Orcin- und *m*-Kresol-Kern) erschlossen. Eine Carboxylgruppe befindet sich wohl in benachbarter Stellung zu einer Caproylgruppe, so daß beim Anhydrieren leicht ein Enol-lacton gebildet wird. Nach diesen Befunden kann man das Alectoronsäure-Molekül durch folgendes Bild veranschaulichen:



Unter den schon bekannten Flechten-Säuren steht die Lecanorolsäure⁵⁾ der Alectoronsäure am nächsten; auch dürfen Lobarsäure⁶⁾, Physod-säure⁷⁾ und Farinacinsäure⁸⁾ zu derselben Gruppe gerechnet werden.

Beschreibung der Versuche

Extraktion der Flechte *Alectoria japonica* Tuck.

Die in den Coniferen-Wäldern des Fuji-Berges gesammelte Flechte wurde mit heißem Äther erschöpfend extrahiert und die ätherische Lösung eingengt. Zunächst entsteht ein gelber, krystallinischer Niederschlag (Usninsäure); dieser wird abfiltriert und das Filtrat verdampft. Allmählich scheiden sich aus dem Sirup farblose Krystalle (Alectoronsäure) ab. Die Ausbeute an ersterer Säure beträgt 0.3–0.8%, die an letzterer 4–6%, bezogen auf die Flechte.

l-Usninsäure: Die aus Benzol umkrystallisierte Substanz bildet gelbe Prismen vom Schmp. 203° und $[\alpha]_D^{16} = -482.1^0$ (0.3920 g Sbst., gelöst in 15 ccm Chloroform: $\alpha = -12.6^0$, 16°, 1 dm). Manchmal erhält man etwas niedriger schmelzende Präparate (bis 198°), die nur ungefähr die Hälfte des Drehungsvermögens der gewöhnlichen Säure besitzen; z. B. Präparat a: $[\alpha]_D^{16} = -267.80^0$ (0.6535 g Sbst., gelöst in 25 ccm Chloroform: $\alpha = -7.0^0$, 16°, 1 dm); Präparat b: $[\alpha]_D^{16} = -207.6^0$ (0.2890 g Sbst., gelöst in 25 ccm Chloroform: $\alpha = -2.4^0$, 16°, 1 dm). Es scheint also, als ob sich in solchen Fällen die Usninsäure teilweise racemisiert in der Pflanze vorfindet.

Alectoronsäure: Zur Reinigung wird die Roh-substanz zunächst in wenig Alkohol gelöst, wobei die beigemengte Usninsäure zurückbleibt. Zum Filtrat wird viel Äther hinzugefügt und, um den Alkohol zu beseitigen, einige-

⁵⁾ Zopf, Flechtenstoffe, S. 284.

⁶⁾ *ibid.* S. 275.

⁷⁾ *ibid.* S. 268.

⁸⁾ *ibid.* S. 282.

mal mit Wasser geschüttelt. Die so erhaltene ätherische Lösung wird entwässert, eingengt und mit Petroläther versetzt. Die hierdurch ausgefallte, ölige Substanz erstarrt beim Aufbewahren im Eisschrank krystallinisch und schmilzt dann beim Aufstreichen auf Ton gegen 120° . Beim Liegen an der Luft oder Umkrystallisieren aus trockenem Benzol verliert sie ihr Krystallwasser und geht in weiße Krystalle vom Schmp. 190° über. Werden die letzteren noch 3-mal aus Methanol umgelöst, so bilden sie farblose, sich fettig anfühlende Blättchen vom Schmp. 193° . Bei langsamem Krystallisierenlassen aus wasserhaltigem Alkohol werden Nadeln erhalten, die sich bei $120-121^{\circ}$ verflüssigen, gegen 140° wieder fest werden und schließlich bei 193° unter Gasentwicklung schmelzen. Sie sind in Äther, Methanol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in heißem Benzol ziemlich schwer löslich, in rohem Zustand aber in letzterem leicht löslich. In Alkalicarbonaten, Alkalilauge und konz. Schwefelsäure löst die Säure sich farblos. Die Alkalicarbonat-Lösung schäumt stark beim Schütteln, ähnlich wie eine Seifenlösung. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk aber nicht gefärbt. Die Säure ist optisch inaktiv und enthält kein Methoxyl. Die katalytische Hydrierung (Platinoxyd) gelingt unter gewöhnlichem Druck nicht.

0.0509 g Sbst. (Schmp. $120-121^{\circ}$) verloren bei 110° 0.0015 g an Gewicht.

$C_{29}H_{34}O_9 + H_2O$. Ber. H_2O 3.31. Gef. H_2O 3.14.

0.0487 g Sbst. (Schmp. 193°): 0.1178 g CO_2 , 0.0277 g H_2O . — 0.0412 g Sbst.: 0.0999 g CO_2 , 0.0235 g H_2O . — 0.3018 g Sbst. neutralisiert. 5.53 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

$C_{29}H_{34}O_9$. Ber. C 66.14, H 6.51, Mol.-Gew. 526.4.

Gef. „ 65.99, 66.15, „ 6.37, 6.37, „ 527.

Nachweis einer Lactongruppe: Eine Lösung von 0.4450 g Alektoronsäure in 100 ccm Alkohol neutralisierte in der Kälte 8.45 ccm 0.1-n. KOH. Nach Zugabe von 17.55 ccm derselben Kalilauge wurde dann 35 Min. auf dem Wasserbade gekocht. Um den Rest des Alkalis zu neutralisieren, waren 9.0 ccm 0.1-n. HCl erforderlich. Mithin wurden zum Verseifen der Lactongruppe 8.55 ccm 0.1-n. KOH verbraucht.

Alektoronsäure-dioxim: 2 g Alektoronsäure werden in 15 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 2 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 2.5 g Natriumacetat versetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird das Produkt in Wasser eingegossen, der Niederschlag abgesaugt und aus heißem Aceton wiederholt umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet hell rötlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 194° .

$C_{29}H_{36}O_9N_2$. Ber. N 5.04. Gef. N 5.54, 5.00.

Triacetyl-alektoronsäure: 2 g Alektoronsäure werden in 20 g Essigsäure-anhydrid (ohne Zusatz von Natriumacetat) 1 Stde. auf dem Wasserbade auf $80-90^{\circ}$ erwärmt. Dann wird das Produkt in Wasser eingetragen und $\frac{1}{2}$ Stde. wiederum auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene Acetylderivat wird gründlich mit Wasser gewaschen und dann aus Methanol wiederholt umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. $122-123^{\circ}$ und ist in Alkalicarbonat löslich; die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

$C_{29}H_{31}O_9(CO.CH_3)_3$. Ber. C 64.42, H 6.14.

Gef. „ 64.36, 64.42, „ 6.34, 6.16.

Methylderivate der Alectoronsäure.

Alectoronsäure-methylester: 1 g Alectoronsäure wird in 20 ccm Äther gelöst und unter Kühlung mit Eis und Kochsalz mit so viel einer verdünnten, ebenfalls abgekühlten Diazo-methan-Lösung versetzt, bis eine hell gelbliche Lösung entsteht. Dann wird das Gemisch möglichst rasch durch Zusatz von Eisessig entfärbt, mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, entwässert und verdampft. Der Rückstand bildet nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methanol seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 160°, die sich in Alkalilauge farblos lösen; ihre alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid bräunlich-rot gefärbt.

0.0464, 0.0365 g Sbst.: 0.1137, 0.0899 g CO₂, 0.0260, 0.0200 g H₂O. — 0.0510 g Sbst.: 0.0225 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₀H₃₈O₉. Ber. C 66.67, H 6.67, CH₃O 5.74.
Gef. „, 66.71, 67.19, „, 6.26, 6.13, „, 5.82.

Monomethyläther-alectoronsäure-methylester: Wenn man bei der Darstellung des Methylesters etwas mehr Diazo-methan anwendet, so erhält man ein tiefer schmelzendes Produkt. Aus Alkohol oder Benzol umkrystallisiert, bildet es fettig glänzende Blättchen vom Schmp. 122°. Es ist in Methanol, Alkohol, Benzol und Eisessig ziemlich leicht, in Aceton und Chloroform sehr leicht löslich. Die methylalkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nur gelblich gefärbt. In Bicarbonat ist der Ester unlöslich, in Alkalilauge löslich.

5.14 mg Sbst.: 12.65 mg CO₂, 2.98 mg H₂O. — 0.0680 g Sbst.: 0.0540 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₁H₃₈O₉. Ber. C 67.1, H 6.8, (CH₃O)₂ 11.19.
Gef. „, 67.12, „, 6.49, „, 10.48.

Dimethyläther-alectoronsäure-methylester: 1 g Monomethyläther-methylester wird in 100 ccm Äther gelöst und ohne Kühlung mit einer Diazo-methan-Lösung (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Im Sommer nach kurzer Zeit, im Winter erst nach einigem Stehen, scheiden sich aus der Lösung weiße Nadeln ab, die, aus Methanol umkrystallisiert, glänzende Blättchen vom Schmp. 136° bilden. Sie sind in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol in der Kälte schwer löslich, dagegen in Aceton und Chloroform leicht löslich. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. In kalter Alkalilauge ist die Substanz unlöslich.

0.0441, 0.0456 g Sbst.: 0.1091, 0.1128 g CO₂, 0.0272, 0.0240 g H₂O. — 0.0401 g Sbst.: 0.0508 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₂H₄₀O₉. Ber. C 67.61, H 7.00, (CH₃O)₃ 16.37.
Gef. „, 67.49, 67.46, „, 6.90, 6.87, „, 16.72.

Trimethyläther-alectoronsäure-methylester: 1 g Alectoronsäure wird in Äther gelöst, mit einem Überschuß an Diazo-methan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und einige Tage stehen gelassen. Dann wird die Lösung verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Läßt man den Dimethyläther-methylester, der in Äther ziemlich schwer löslich ist, mit Diazo-methan-Lösung stehen, so wird er nach einiger Zeit klar aufgelöst. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich aus ihr ebenfalls Trimethyläther-alectoronsäure-methylester ab. Der letztere bildet weiße Nadeln vom Schmp. 114°; er ist in Äther leicht löslich, in Methanol und Alkohol schwerer löslich, in kalter Alkalilauge unlöslich. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.0415, 0.0895 g Sbst.: 0.1030, 0.2233 g CO₂, 0.0258, 0.0576 g H₂O. — 0.0544 g Sbst.: 1.0883 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₃H₄₂O₉. Ber. C 68.01, H 7.26, (CH₃O)₄ 21.30.
Gef. „ 67.71, 68.06, „ 6.99, 7.15, „ 21.43.

Einwirkung von Jodmethyl und Silberoxyd auf Alecoronsäure: Kocht man 2 g Alecoronsäure mit 5 g Jodmethyl in 100 ccm Äther unter Zusatz von 3 g Silberoxyd, so erhält man den bei 136° schmelzenden Dimethyläther-methylester. Wird dagegen die Säure in einem Überschuß an reinem Jodmethyl gelöst und mit Silberoxyd digeriert, so wird der bei 114° schmelzende Trimethyläther-methylester gewonnen.

Alectoron (Alectoronsäure-lacton).

1 g Alectoronsäure wird in 15 ccm Ameisensäure (95-proz.) gelöst und 1 Stde. auf dem Drahtnetz gekocht. Dann wird die Lösung mit Wasser versetzt und die ausgeschiedene Masse aus Methanol unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 198°; sie ist in Alkohol, Äther und Benzol ziemlich löslich, in Aceton leicht löslich. In Alkalicarbonat ist sie unlöslich, in Alkalilauge löslich. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid violett, von Chlorkalk rötlich gefärbt (letztere Färbung verblaßt aber bei Anwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel).

0.0439, 0.0627 g Sbst.: 0.1106, 0.1575 g CO₂, 0.0257, 0.0348 g H₂O.
C₂₉H₃₂O₈. Ber. C 68.51, H 6.30. Gef. C 68.78, 68.53, H 6.55, 6.26.

Triacetyl-alectoron: 1 g Alectoron oder Alectoronsäure wird in 10 ccm Essigsäure-anhydrid eingetragen und unter Zusatz von 1 g Natriumacetat auf dem Drahtnetz 1 Stde. gekocht. Nach dem Erkalten wird das Produkt mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 157—158° und ist in Alkalicarbonat, wie auch in Alkalilauge unlöslich. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.0596, 0.0541 g Sbst.: 0.1446, 0.1314 g CO₂, 0.0315, 0.0276 g H₂O.
C₃₅H₃₈O₁₁. Ber. C 66.22, H 5.90. Gef. C 66.19, 66.26, H 5.91, 5.69.

Alectoron-oxim: 1 g Alectoron wird in 20 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 1.2 g Natriumacetat 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Das durch Wasser ausgefällte Produkt wird aus Aceton umkrystallisiert. Es bildet hell rötlich gefärbte Nadeln vom Schmp. 226°.

C₂₉H₃₃O₈N. Ber. N 2.68. Gef. N 2.70.

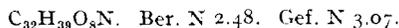
Alectoron-trimethyläther: Wird Alectoron mit einem Überschuß an ätherischer Diazo-methan-Lösung stehen gelassen, so scheidet sich aus der Lösung eine krystallinische Substanz ab. Aus Methanol umkrystallisiert, bildet diese farblose Nadeln vom Schmp. 185°. Sie ist in Alkohol und Aceton in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, in Chloroform auch in der Kälte leicht löslich; in kalter Alkalilauge ist sie unlöslich. Die alkohol. Lösung wird weder von Eisenchlorid, noch von Chlorkalk gefärbt.

0.0733 g Sbst.: 0.1879 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.0507 g Sbst.: 0.0656 g AgJ (nach Zeisel).

C₃₂H₃₈O₈. Ber. C 69.79, H 6.95, (CH₃O)₃ 16.91.
Gef. „ 69.83, „ 6.90, „ 16.55.

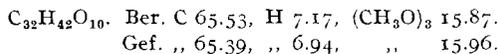
Beim Digerieren von Alectoron mit Jodmethyl und Silberoxyd, oder beim Kochen von Trimethyläther-alectoronsäure-methylester mit Ameisensäure allein oder mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Natriumacetat erhält man denselben Alectoron-trimethyläther.

Trimethyläther-alectoron-oxim läßt sich nach der üblichen Methode aus Trimethyläther-alectoron, Hydroxylamin-Hydrochlorid und Natriumacetat in alkohol. Lösung darstellen: Weiße Nadeln aus Aceton; Schmp. 180°.



Verseifung der Lactongruppen des Alectoron-trimethyläthers unter Bildung von Trimethyläther-alectorondisäure: 1 g Trimethyläther wird mit 50 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge 2 Stdn. auf dem Wasserbade digeriert und das vom Alkohol befreite Produkt mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der Niederschlag wird in Äther aufgenommen und der Äther-Rückstand aus 80-proz. Alkohol umgelöst. Langsam bilden sich farblose, winzige Nadeln, die bei scharfem Trocknen zunächst im Benzol-, dann im Toluol-Bade bei 119–120° schmelzen. In den meisten Lösungsmitteln sind sie auch in der Kälte leicht löslich, in Bicarbonat unter Kohlensäure-Entwicklung. Die alkohol. Lösung wird weder von Eisenchlorid, noch von Chlorkalk gefärbt.

0.340 g Sbst. (im Toluol-Bade getrockn.): 0.0815 g CO₂, 0.0211 g H₂O. — 0.0399 g Sbst.: 0.0410 g AgJ (nach Zeisel).



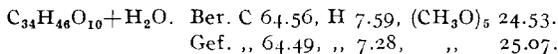
0.1829 g Sbst. neutralisiert. 6.35 ccm 0.1-n. KOH in alkohol. Lösung.

C₃₂H₄₂O₁₀ (als Dicarbonsäure). Ber. Mol.-Gew. 586, gef. 577.

Beim Erhitzen mit Ameisensäure geht die Dicarbonsäure wieder in Trimethyläther-alectoron über.

Dimethylester: Behandelt man die Dicarbonsäure mit Diazo-methan oder mit Jodmethyl und Silberoxyd in Aceton-Lösung, so erhält man ein Öl, das erst nach 4 Monaten krystallisiert. Aus 80-proz. Alkohol umgelöst, bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 68–70°. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig leicht löslich, in Alkalilauge unlöslich. Aus den Analysen-Zahlen läßt sich schließen, daß es den Dimethylester der oben genannten Dicarbonsäure mit 1 Mol. Wasser darstellt. Ein Hydroxyl, das durch Sprengung des Lactonrings entstanden ist, wird hierbei nicht methyliert.

0.0503 g Sbst. (Schmp. 68–70°): 0.1189 g CO₂, 0.0327 g H₂O. — 0.0712 g Sbst.: 0.1352 g AgJ (nach Zeisel).



Die Trimethyläther-alectorondisäure läßt sich auch durch Verseifen von Trimethyläther-alectoronsäure-methylester oder durch Behandeln von Alectoronsäure mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten.

Kalischmelze der Alectoronsäure.

Je 5 g Säure werden in 20 g schmelzendes Ätzkali in kleinen Portionen eingetragen und die Temperatur allmählich gesteigert. Bei 190–200° reagiert das Gemisch lebhaft unter starkem Aufbrausen; nach weiterem, 10 Min.

langem Erhitzen auf 240—250° ist die Reaktion zu Ende. Im ganzen nimmt sie ca. 30 Min. in Anspruch. Die Masse wird in Wasser gelöst und nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure der Dampf-Destillation unterworfen. Das Destillat wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Sodalösung (A) geschüttelt.

n-Capronsäure: Die vereinigten, von mehreren Operationen stammenden Sodalösungen (A) werden nach dem Ansäuern ausgeäthert; die ätherische Lösung wird verdampft und der ölige Rückstand rektifiziert. Die Hauptmenge siedet gegen 204° und riecht stark nach niedrigen Fettsäuren. Durch Erhitzen im Rohr mit Anilin wird ein bei 98° schmelzendes Anilid erhalten, das beim Mischen mit *n*-Capronanilid keine Depression des Schmelzpunktes zeigt. Aus 20 g Alectoronsäure wurden 6.3 g Capronsäure (Sdp. 200—204°) gewonnen.

5-Oxy-1,3-dimethyl-benzol: Die durch Schütteln mit Soda von Capronsäure befreite ätherische Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen hell bräunlich gefärbten Rückstand, der beim Abkühlen in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 58—60° erstarrt. Sie riechen nach Kresol und sind in Wasser löslich. Die wäßrige Lösung wird weder von Eisenchlorid, noch von Chlorkalk gefärbt. Wird eine kleine Probe mit einem Tropfen Sodalösung in Berührung gebracht, so entstehen mikroskopische, 6-seitige Blättchen.

0.0420 g Sbst.: 0.1206 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₈H₁₀O. Ber. C 78.62, H 8.27. Gef. C 78.40, H 8.21.

Wird eine Probe mit 4-Oxy-1,2-dimethyl-benzol (Schmp. 60—61°) gemischt, so erfolgt sofort Verflüssigung; dagegen schmilzt eine Mischprobe mit 5-Oxy-1,3-dimethyl-benzol (Schmp. 64°) bei 60—64°.

5-Oxy-1-methyl-benzol-3-carbonsäure: Die von flüchtigen Bestandteilen befreite saure Lösung wird ausgeäthert und die ätherische Lösung nacheinander mit Sodalösung (B) und Alkalilauge (C) geschüttelt. Die Sodalösung (B) wird angesäuert und ausgeäthert. Die in den Äther übergegangene Substanz bildet, aus Wasser umgelöst, farblose Krystalle vom Schmp. 206° bis 208°. Sie ist sublimierbar. Ihre wäßrige Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid, wohl aber mit Diazobenzolchlorid rot.

0.0421 g Sbst.: 0.0968 g CO₂, 0.0218 g H₂O. — 0.0447 g Sbst. neutralisiert. 3.0 ccm 0.1-*n*. KOH.

C₉H₈O₃. Ber. C 63.15, H 5.26, Mol.-Gew. 152.

Gef. „ 62.73, „ 5.79, „ 149.

Eine Mischprobe mit synthetischer 5-Oxy-1-methyl-benzol-3-carbonsäure schmolz ebenfalls bei 206—208°.

Orcin: Wird die alkalische Schüttellauge (C) angesäuert und ausgeäthert, so erhält man eine sirupöse Substanz, die beim Destillieren zwischen 270° und 290° siedet. Das Destillat erstarrt sofort krystallinisch; es schmilzt dann bei 58°, zeigt alle Reaktionen des Orcins, und auch eine Mischprobe mit reinem Orcin gibt keine Schmelzpunkts-Depression.

Extraktion von Alectorica japonica aus Sachalin.

150 g Flechte werden mit Äther erschöpfend extrahiert; die zunächst ausgeschiedene Usninsäure (gelbe Krystalle) wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig Alkohol umgerührt, wobei noch zurückgebliebene Usninsäure ausgefällt wird. Zu diesem Filtrat wird

viel Äther zugegeben und durch Schütteln mit Wasser entmischt. Die Äther-Lösung wird eingengt und mit Petroläther versetzt. Die hierbei entstandene ölige Substanz erstarrt im Eisschrank allmählich krystallinisch (Alectoronsäure).

l-Usninsäure: Die Ausbeute an Usninsäure betrug 3 g (2%). Aus Benzol umkrystallisiert, schmilzt sie bei 204°.

1.2 g Sbst., gelöst in 25 ccm Chloroform: $\alpha = -24.06^{\circ}$ (23°, 1 dm); $[\alpha]_D^{25} = -480^{\circ}$.

Alectoronsäure: Der in Äther und Alkohol leichter lösliche Bestandteil (Ausbeute 6 g = 4%) schmilzt zunächst gegen 120°, verliert aber an der Luft sein Krystallwasser und schmilzt dann bei etwa 190°. Aus 85-proz. Methanol umgelöst, bildet die Substanz farblose Nadeln von Schmp. 190°. Sie ist in Methanol, Alkohol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, in Benzol schwer löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Einmal geschmolzen, wandelt sie sich in eine Substanz um, die sich mit Chlorkalk rot färbt.

Extraktion von *Alectoria sarmentosa* Ach. aus Europa.

Beim Extrahieren von 100 g Flechte in gleicher Weise erhielten wir 2 g Usninsäure und 2 g Alectoronsäure. Diese Usninsäure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 200°.

0.5260 g Sbst., gelöst in 25 ccm Chloroform: $\alpha = -4.24^{\circ}$ (17°, 1 dm); $[\alpha]_D^{17} = -201.5^{\circ}$. Die Usninsäure war also in teilweise racemisierter Form vorhanden.

Die Alectoronsäure schmolz wasser-haltig bei 121°, nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Methanol schließlich bei 193°. Löslichkeit und Farbenreaktion stimmten mit denen der Alectoronsäure aus *Alectoria japonica* überein. Auch ein Vergleich des Lactonisierungs-Produktes (Schmp. 196°) und seines Methylderivates (Schmp. 185°) mit Alectoron und Alectoron-trimethyläther aus *Alectoria japonica* bestätigte die vollständige Identität der Substanzen.

Bestandteile der *Alectoria ochroleuca*.

190 g in Hokkaido gesammelter Flechte wurden mit Äther erschöpfend extrahiert. Der in Äther schwerer lösliche Bestandteil bildete, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 204°. Ausbeute 5.8 g (3%). Das Drehungsvermögen stimmt mit dem der *d*-Usninsäure überein.

0.5605 g Sbst., gelöst in 25 ccm Chloroform: $\alpha = +11.0^{\circ}$ (16°, 1 dm); $[\alpha]_D^{16} = +490.6^{\circ}$.

Diffractasäure: Der in Äther leichter lösliche Bestandteil (Ausbeute 10.5 g = 5%) bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 189–190°; in Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich, in kaltem Benzol und Chloroform schwerer löslich. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid blau gefärbt. Das Kaliumsalz ist in Wasser leicht, das Natriumsalz dagegen viel schwerer löslich. Beim Erhitzen mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform entsteht eine rote Lösung, die grün fluoresciert.

0.0546 g Sbst.: 0.1284 g CO₂, 0.0285 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₇, Ber. C 64.14, H 5.93. Gef. C 64.09, H 5.84.

Beim Verseifen mit Kalilauge wurden die bei 106° schmelzende Monomethyläther-rhizoninsäure und β -Orcin (Schmp. 163°) erhalten. Beim Esterifizieren mit Diazo-methan unter Vermeidung von überschüssigem Reagens entstand der Methyl ester vom Schmp. 128°.

Diffractasäure-äthylester: 0.5 g diffractasaures Natrium wird mit 6 g Jodäthyl im Rohr 3.5 Stdn. auf 140° erhitzt, das Produkt in Äther aufgenommen, mit Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen und verdampft. Der Rückstand (0.3 g) lieferte beim Umlösen aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmp. 141–142°. Die alkohol. Lösung wurde von Eisenchlorid violett gefärbt.

0.0517 g Sbst.: 0.1249 g CO₂, 0.0322 g H₂O.

C₂₂H₂₆O₇. Ber. C 65.65, H 6.51. Gef. C 65.91, H 6.97.

132. Yasuhiko Asahina, Yoshinari Kanaoka und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XX. Mittel.: Über Collatolsäure, eine Monomethyläther-alectoronsäure.

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

(Eingegangen am 28. März 1933.)

Bei der Extraktion der Flechte *Cetraria* (sec. *Platysma*) *collata* Nyl. erhielten wir als Hauptbestandteil eine farblose Säure C₃₀H₃₆O₉, die wir α-Collatolsäure nennen, daneben Spuren einer isomeren Verbindung, der β-Collatolsäure, und Atranorin. Die α-Collatolsäure enthält ein Methoxyl; bei der vollständigen Methylierung lieferte sie einen Dimethyläther-methylester, der sich als identisch mit dem Trimethyläther-alectoronsäure-methylester¹⁾ erwies. Somit ist die α-Collatolsäure als eine Monomethyläther-alectoronsäure zu betrachten. Infolge dessen stehen die partiell methylierten Derivate der α-Collatolsäure auch in der gleichen Beziehung zu denen der Alectoronsäure. Gegen verschiedene Reagenzien verhält sich die α-Collatolsäure ganz analog wie die Alectoronsäure. Durch Kochen mit Ameisensäure wird nämlich ein Enol-lacton C₃₀H₃₄O₈, Collatolon genannt, erhalten, das sich mit Chlorkalk rot färbt. Gegen Essigsäure-anhydrid verhält sich die α-Collatolsäure etwas anders als die Alectoronsäure. Wird die α-Collatolsäure mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so wird zunächst nur ein Acetyl eingeführt, und unter gleichzeitiger Lactonisierung entsteht Monoacetyl-collatolon, welches dann bei längerer Berührung mit demselben Reagens in Diacetyl-collatolon übergeführt wird. Verseift man den α-Collatolsäure-methylester (= Monomethyläther-alectoronsäure-methylester) mit verd. alkohol. Lauge und säuert an, so wird α-Collatolsäure nicht zurückgebildet, sondern eine isomere Verbindung, β-Collatolsäure, erhalten, die aber beim Kochen mit Ameisensäure ebenfalls Collatolon liefert. Ohne Zweifel wird hierbei der ursprüngliche Lacton-Ring geöffnet und beim Ansäuern ein neuer gebildet. Wie oben erwähnt, findet sich die β-Collatolsäure auch in der Flechte fertig gebildet vor. Auf diesem Wege kann man also die Überführung der Alectoronsäure in die Collatolsäure nicht bewerkstelligen; vielleicht würde sich dies eher mit Hilfe einer Esterase erreichen lassen. Beim Lösen in Pyridin wird α-Collatolsäure in ein

¹⁾ vergl. voranstehende Abhandlung von Asahina u. Hashimoto.