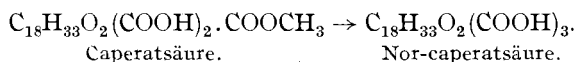


213. Mitizo Asano und Zisaku Ohta: Über die Konstitution der Caperatsäure (I. Mittel).

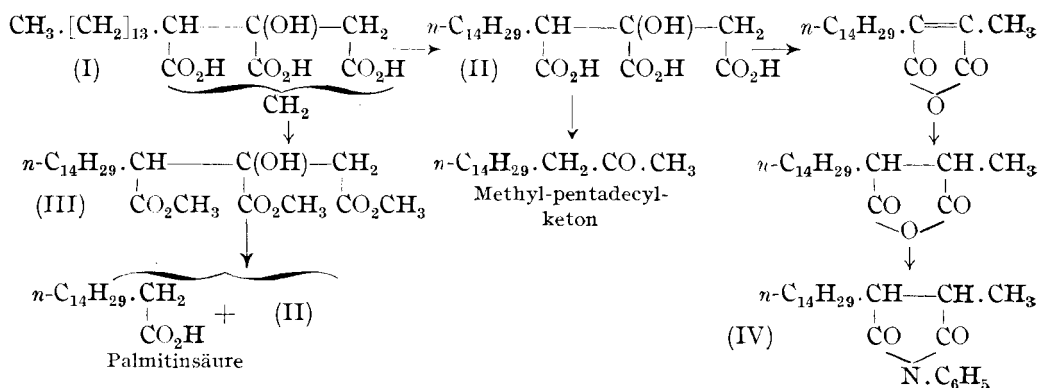
[Aus d. Pharmazent. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]
(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Hesse¹⁾ hat in der Flechte *Parmelia caperata* (L.) eine Säure von der Zusammensetzung $C_{22}H_{38}O_8$ entdeckt, die er Caperatsäure nannte. Diese Säure soll bei $131-132^{\circ}$ schmelzen und eine Methoxygruppe besitzen. Hesse faßte die Säure auf als einen Monomethylester der Tricarbonsäure vom Schmp. 138° , die er aus Caperatsäure durch Jodwasserstoffsäure dargestellt und Nor-caperatsäure genannt hatte:



Wir extrahierten *Parmelia caperata* (L.) aus der Provinz Kaga (Mittel-Japan) und erhielten Caperatsäure (I), neben Caprarsäure und *d*-Usninsäure. Entgegen den Angaben von Hesse ermittelten wir für erstere die Zusammensetzung $C_{21}H_{36}O_7$ und für die Nor-caperatsäure die Formel $C_{20}H_{36}O_7$ (II), die wir durch Verseifung von Caperatsäure mit Kalilauge darstellen konnten.

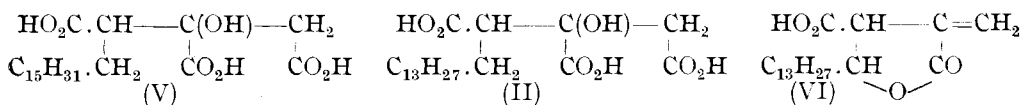
Erhitzt man Nor-caperatsäure mit konz. Schwefelsäure, so erhält man Methyl-pentadecyl-ke-ton, $CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. Mit Diazomethan liefert Caperatsäure das neutrale Dimethyl-caperat (III) von der Zusammensetzung $C_{23}H_{42}O_7$. Durch Verseifen des letzteren mit alkohol. Kali wird Nor-caperatsäure neben Palmitinsäure erhalten. Zersetzt man Nor-caperatsäure bei höherer Temperatur, so entsteht eine amorphe Masse, die durch Reduktion und darauffolgendes Erhitzen mit Anilin im zugeschmolzenen Rohr Prismen vom Schmp. $63.5-64.5^{\circ}$ liefert. Diese Substanz hat die Bruttoformel $C_{25}H_{39}O_2N$, die der Konstitution IV entsprechen dürfte. Nach diesen Ergebnissen ist wohl anzunehmen, daß die Nor-caperatsäure ein Homologes der Agaricinsäure²⁾ (V) ist, das zwei Methylengruppen weniger enthält. Es läßt sich aber noch nicht entscheiden, welche Carboxylgruppe methyliert vorhanden ist:



¹⁾ Hesse, Journ. prakt. Chem. [2] 58, 427—431 [1899].

²⁾ Thoms u. Vogelsang, Arch. Pharmaz. 357, 145 [1907].

Die Beziehung zwischen Agaricinsäure (V), Nor-caperatsäure (II) und Protolichesterinsäure³⁾ (VI) läßt sich durch folgendes Bild veranschaulichen:



Beschreibung der Versuche.

Extraktion der Flechte *Parmelia caperata* (L.)

Die zerschnittenen Flechten wurden mit Äther bei Zimmer-Temperatur erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen des Äthers wurde ein gelber Rückstand (9–2%, durchschnittlich 5–6% der Flechten) erhalten, den man wieder in Äther aufnahm; die ätherische Lösung wurde mit Soda-Lösung wiederholt geschüttelt, und die Soda-Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die hierdurch ausgefallte Substanz bildete aus Alkohol glänzende Blättchen vom Schmp. 132–133.5° (Caperatsäure).

Der in Äther schwer lösliche Teil des Extraktes wurde mit Benzol auf dem Wasserbade wiederholt ausgekocht, bis sich das Benzol nicht mehr gelblich färbte. Beim Einengen der Benzol-Lösung schieden sich gelbe Nadeln vom Schmp. 200–203° aus (Usninsäure).

0.0108 g Subst. in 20 ccm Chloroform: $\alpha_D = +2.54^\circ$ (1-dm-Rohr); $[\alpha]_D^{10} = +470.4^\circ$.

Das in Benzol unlösliche krystallinische Pulver wurde mit heißem Alkohol extrahiert, wodurch sich eine weitere Menge Caperatsäure (Schmp. 132–133°) erhalten ließ. Aus 2 kg Flechten gewannen wir im ganzen 18 g Caperatsäure, die Ausbeute schwankt aber je nach dem Substrat und den Ortschaften, bei welchen die Flechten gesammelt wurden, sehr stark: 0–1.7%.

Die in Benzol wie auch in Alkohol unlösliche Substanz (1%) beginnt gegen 240° sich zu bräunen und verkohlt bei etwa 260°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit wenig Eisenchlorid purpurn (Caperarsäure?)

Caperatsäure.

Die Säure ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich. Ihre alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Eisessig-Lösung entfärbt Chamäleon-Lösung nicht. Semicarbazid wirkt ebenfalls nicht ein.

0.0720 g Subst.: 0.1653 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.0530 g Subst.: 0.0302 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1071 g Subst. neutralisiert 5.11 ccm 0.1-n. KOH. — 0.0124 g Subst. in 0.1179 g Campher: $\Delta = 11^\circ$ (nach Rast).

C₂₁H₃₈O₇.

Ber. C 62.64, H 9.52, (CH₃O) 7.72, Mol.-Gew. 402.2.

Gef. „ 62.61, „ 9.51, „ 7.52, „ 419.1 (Titration als Dicarbonsäure),

„ 390.1 (nach Rast).

0.026 g Subst. in 20 ccm Chloroform: $\alpha_D = -0.05^\circ$; $[\alpha]_D^{10} = -3.85^\circ$.

Dimethylester: 1 g Caperatsäure wird in absol. Äther gelöst, mit überschüssigem Diazo-methan (aus 1 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und stehen gelassen. Beim Verdampfen des Äthers scheidet sich

³⁾ Asano u. Kanematsu, B. 65, 1176 [1932].

der Ester ab, der aus Methanol glänzende Nadeln vom Schmp. 56.5—57.5° bildet.

0.0500 g Sbst.: 0.1179 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.0493 g Sbst.: 0.0774 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0180 g Sbst. in 0.1791 g Campher: Δ = 9° (nach Rast).

C₂₃H₄₂O₇. Ber. C 64.14, H 9.84, (CH₃O)₃ 21.61, Mol.-Gew. 430.24.
Gef. „ 64.34, „ 10.34, „ 20.72, „ „ 423.

Diese Substanz bleibt in Pyridin nach Zusatz von Essigsäure-anhydrid oder Benzoylchlorid unverändert, auch beim Erhitzen mit Benzoylchlorid allein konnte das Benzoat nicht erhalten werden. Wird Dimethyl-caperatat 1 Stde. mit Thionylchlorid erhitzt, so liefert es eine chlor-haltige Substanz vom Schmp. 52—53°, die aber nicht rein ist.

Verseifung des Dimethyl-caperatats: 3 g des Esters wurden mit überschüssigem 10-proz. alkohol. Kali 3 Stdn. am Rückflußkühler im Wasserbade gekocht. Verdampfte man den Alkohol im Vakuum und säuerte den Rückstand mit Salzsäure an, so schied sich die Säure ab, die ausgeäthert wurde. Nach dem Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle sind nicht einheitlich, denn sie sintern gegen 100° und schmelzen erst bei 138° ganz klar. Wird das Produkt nunmehr mit einer kleinen Menge Chloroform behandelt, so bleibt ein Teil ungelöst zurück. Die in Chloroform schwer lösliche Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 138—139° (aus Alkohol) (Nor-caperatsäure). Beim Verdampfen der Chloroform-Lösung ergaben sich glänzende Blättchen vom Schmp. 62° (aus Alkohol); eine Mischprobe mit Palmitinsäure zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0.1086 g Sbst.: 4.2 ccm 0.1-n. KOH.

C₁₆H₃₂O₂. Ber. Mol.-Gew. 257.1, gef. 256.3.

Das Anilid schmolz für sich und im Gemisch mit Palmitinsäure-anilid bei 90.5°.

Nor-caperatsäure.

3 g Caperatsäure wurden mit überschüssiger 5-proz. Kalilauge 1 Stde. gekocht; dann wurde angesäuert. Die hierbei abgeschiedenen Krystalle bildeten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 137—138°.

0.0632 g Sbst.: 0.1433 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.0595 g Sbst.: 4.44 ccm 0.1-n. KOH.

C₂₀H₃₆O₇. Ber. C 61.80, H 9.33, Mol.-Gew. 388.2.

Gef. „ 61.84, „ 9.65, „ 402 (als Tricarbonsäure).

Spaltung mit konz. Schwefelsäure: 1 g Nor-caperatsäure wurde mit 30 g konz. Schwefelsäure unter häufigem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaktion geht unter lebhafter Gasentwicklung vor sich. Nach 1 Stde. gießt man die dunkelbraune Lösung auf Eis und äthert aus. Die ätherische Lösung wird mit Sodalösung gewaschen und dann getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers erhält man eine krystallinische Masse vom Schmp. 47—48°, deren Semicarbazon (aus Alkohol) Nadeln vom Schmp. 126.5—127° bildet.

0.0619 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₈H₃₇ON₃. Ber. N 13.50. Gef. N 13.76.

Eine Misch-Schmelzpunkts-Bestimmung mit dem Semicarbazon aus synthetischem Methyl-pentadecyl-keton zeigte keine Depression.

Thermische Spaltung: 3 g Nor-caperatsäure wurden im Ölbad 7 Stdn. auf 155–160° erhitzt. Die so erhaltene bräunliche, wachartige Masse wurde mit Jodwasserstoffsäure 7 Stdn. im Rohr auf 170° erhitzt, das Produkt mit Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt und durch Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Da die hierbei erhaltene saure Substanz immer noch amorph war, wurde sie mit der etwa 5-fachen Menge Anilin im Rohr 8 Stdn. auf gegen 220° erhitzt. Wird das jetzt neutrale Produkt aus Methanol umkrystallisiert, so liefert es Blättchen vom Schmp. 63.5–64.5°, deren Analysen-Zahlen gut auf Methyl-tetradecyl-succinanil stimmen.

4.593 mg Sbst.: 13.175 mg CO₂, 4.20 mg H₂O. — 4.928 mg Sbst.: 0.155 ccm N (20°, 766 mm). — 0.0109 g Sbst. in 0.1014 g Campher: $\Delta = 12.5^\circ$ (nach Rast).

C₂₅H₃₉O₂N. Ber. C 77.86, H 10.20, N 3.64, Mol.-Gew. 385.3.
Gef. „ 78.23, „ 10.18, „ 3.61, „ 373.4.

214. Yasuhiko Asahina und Heizaburo Hayashi: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXVI. Mitteil.: Über Psoromsäure.

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

(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

1882 hatte Spica¹⁾ aus *Psoroma crassum* Körber (*Lecanora Crassa* Ach.) neben Usninsäure eine Säure vom Schmp. 263–264° isoliert und Psoromsäure genannt. Später wurde die Substanz sowohl von Zopf²⁾ als auch von Hesse³⁾ in verschiedenen Flechten nachgewiesen. Hesse³⁾ hielt diese Säure, ohne einen stichhaltigen Grund dafür anzugeben, für identisch mit der Parellsäure von Schunck⁴⁾; aber abgesehen davon, daß die Flechte *Lecanora* (*Ochrolechia*) *parella*, mit der Schunck seine Untersuchung ausgeführt zu haben glaubte, wie später Hesse⁵⁾ selbst gezeigt hat, gar keine Psoromsäure sondern eine andere Säure, die *Ochrolechia*-säure (= *Variolarsäure* von Zopf) enthält, ist es ganz unmöglich, auf Grund der Schunckschen Beschreibung und Analyse seine Parellsäure mit der Spicaschen Säure zu identifizieren. Hesses „Parellsäure“ ist mithin nur ein Synonym für Psoromsäure.

Vor einiger Zeit haben wir⁶⁾ aus *Alectoria sulcata*, Nyl., neben Atranorin eine farblose Säure isoliert, die wir als neu in der Literatur erklärten und *Sulcatsäure* nannten. Die spätere Untersuchung ergab jedoch, daß es sich nur um die schon lange bekannte Psoromsäure handelt, und der Name „*Sulcatsäure*“ ebenfalls als Synonym zu verwerfen ist.

Auf Grund der Analysen-Zahlen (C 60.26, H 3.83) gab Spica⁷⁾ seiner Psoromsäure die Zusammensetzung C₂₀H₁₄O₉, während Hesse⁸⁾ die Formel C₂₁H₁₆O₉ vorschlug und die Säure für den Mono-methylester einer Tricarbonsäure hielt. Nach ihm geht die Parellsäure (Psoromsäure) beim Kochen mit Barytwasser unter Wasser-Aufnahme und Verlust einer COOCH₃-Gruppe

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **12**, 431; B. **16**, 427 [1883] (Referat).

²⁾ Zahlreiche Literatur-Angaben in Zopf, Flechtenstoffe, S. 198.

³⁾ B. **30**, 363 [1897].

⁴⁾ A. **54**, 274.

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 561, **73**, 154.

⁶⁾ Journ. Pharm. Soc. Jap. Nr. 561, Nov. 1928; C. **1929**, I 762.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 520.