

Das Tetramethyl-methylfuranosid wurde durch $1/2$ -stdg. Erhitzen mit 1-proz. Salzsäure auf 95° hydrolysiert. Die entstandene Tetramethylfructose, die unter 0.04 mm Druck bei 93° siedete und in Wasser die Enddrehung $+30.2^{\circ}$ zeigte, wurde zur Überführung in ω -Methoxy-5-methylfurfuro 2 Stdn. mit dem doppelten Gewicht 8-proz. Salzsäure in siedendem Wasser erhitzt. Das Furfuro 1-Derivat wurde in Chloroform aufgenommen und nach Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Die bei 0.05 mm von 50 — 80° siedende Fraktion ergab nach Zusatz von Semicarbazid-Hydrochlorid und Kaliumacetat ein krystallinisches Semicarbazon, das bei 165 — 166° schmolz. Haworth, Hirst und Nicholson¹⁰⁾ geben den Schmp. 166 — 167° an.

**231. Yasuhiko Asahina, Masa-iti Yanagita,
Teruo Hirakata und Mitio Ida: Untersuchungen über Flechten-
stoffe, XXVIII. Mitteil.: Über das Vorkommen von Stictinsäure in
verschiedenen Flechten.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 5. Juli 1933.)

Bei der chemischen Untersuchung der Stereocaulon-Arten ist Zopf¹⁾ wiederholt einer Säure begegnet, die er anfänglich für Psoromsäure hielt. Später erkannte er die Verschiedenheit beider Substanzen und nannte den Stereocaulon-Bestandteil Pseudo-psoromsäure. Er gab ihm die Zusammensetzung $C_{30}H_{24}O_{14}$ und stellte ein bei 234° schmelzendes Acetat dar. Dagegen nannte Hesse²⁾ dieselbe Säure Stereocaulonsäure und änderte ihre Bruttoformel in $C_{19}H_{14}O_9$ um. Der %-Gehalt an C und H ist bei beiden Formeln fast gleich.

Von den zahlreichen Stereocaulon-Arten, die in Japan vorkommen, haben wir zunächst zwei: Stereocaulon nabewariense A. Zahlbruckner und Stereocaulon japonicum Th. Fr. in den Kreis der Untersuchung gezogen. In beiden Pflanzen fanden wir, neben Atranorin, auch eine Säure, die dieselben physikalischen Eigenschaften und die gleiche Zusammensetzung wie die Pseudo-psoromsäure besaß. Außerdem enthielt Stereocaulon japonicum noch einen dritten Bestandteil, den wir mit der Lobarsäure (Stereocaulsäure von Hesse) identifizieren konnten; hierüber beabsichtigen wir in einem besonderen Kapitel eingehender zu berichten.

Bei näherer Untersuchung der sog. Pseudo-psoromsäure haben wir bald erkannt, daß diese mit der Stictinsäure³⁾ identisch ist. Da man früher scharf definierte Derivate der betreffenden Säuren nicht kannte, war es unmöglich, sie mit einander zu vergleichen. Ausschlaggebend ist aber die Bildung des Reduktionsproduktes $C_{19}H_{16}O_8$ und seines Methylderivats, die zu den Salazinsäure-Verbindungen führt. Auch lassen sich die Acetyl-derivate bequem zum Identifizieren verwenden. Beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht aus

¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London **1927**, 1519. ¹⁾ A. **288**, 59—61, **295**, 233.

²⁾ Die Flechtenstoffe, Biochem. Handlexikon, VII, 103; Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 443.

³⁾ XXV. Mitteil.: B. **66**, 943 [1933].

Stictinsäure das Tetraacetat vom Schmp. 221—222°, in welchem zwei Acetylene in Form eines Aldehyd-diacetats enthalten sind. Erhitzt man dagegen mit Essigsäure-anhydrid allein⁴⁾, so bekommt man ein bei 235—236° schmelzendes Acetat. Das von Zopf aus der Pseudo-psoromsäure dargestellte Acetat vom Schmp. 234° dürfte wohl mit letzterem identisch sein. Dieses Acetat (Schmp. 235—236°), das wir schon in einer früheren Mitteilung erwähnt, aber nicht näher untersucht haben, hat sich als Diacetat erwiesen und bildet ein wichtiges Erkennungsmittel der Stictinsäure. Da das Produkt ein Oxim gibt, muß die Aldehyd-Gruppe intakt geblieben sein. Nachzutragen ist auch die Tatsache, daß die Stictinsäure, ein den Monomethyläther-atranol-Kern enthaltender Komplex, beim Erhitzen mit starker Natronlauge das Methyl abspaltet und Atranol liefert.

Seinerzeit hatte Zopf⁵⁾ in *Parmelia pertusa* (Shrank) Schaer. neben Atranorin eine in Benzol unlösliche Säure aufgefunden, die er mit Physodalsäure (aus *Parmelia physodes* Ach.) identifizierte. Später hat er⁶⁾ aber das Vorkommen von Physodalsäure in *Parmelia pertusa* verneint und statt dessen Menegazziasäure angegeben. Hesse¹⁾ dagegen behauptete, daß die Physodalsäure in kleiner Menge auch in *Menegazzia pertusa* (= *Parmelia pertusa*) enthalten und mit Caprarsäure (aus *Parmelia caperata* Ach.) identisch sei. Neuerdings haben dann Koller und Locker⁸⁾ die Identität der beiden Säuren experimentell nachgewiesen.

Wir haben nun festgestellt, daß *Parmelia pertusa* aus Japan neben Atranorin auch Stictinsäure enthält. Hiernach ist es wahrscheinlich, daß die von Hesse⁷⁾ in europäischer *Parmelia pertusa* aufgefundene, vermeintliche Physodalsäure wohl Stictinsäure gewesen ist. Nach den fast übereinstimmenden Analysen-Zahlen und der Bildung eines bei 235—236° schmelzenden Acetats darf man wohl vermuten, daß auch die Scopulorsäure von Zopf⁹⁾ mit der Stictinsäure identisch ist. Die Flechte *Ramalina scopulorum*, in der Zopf die Scopulorsäure aufgefunden hatte, ist noch nicht in Japan angetroffen worden. Die bis jetzt dafür angesehene Species könnte wohl *Ramalina cuspidata* Nyl. sein, die morphologisch von *Ramalina scopulorum* kaum verschieden ist, sich von dieser aber durch die negative Kali-Reaktion des Markes unterscheidet.

Beschreibung der Versuche.

Diacetat der Stictinsäure.

1 g Stictinsäure (aus Lungen-Flechte) wird mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. im Paraffinbade zum Sieden erhitzt; die klare Lösung wird dann mit Wasser versetzt und das nach dem Zersetzen des Essigsäure-anhydrids ausgeschiedene Produkt aus Essigsäure umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet rein weiße Nadeln vom Schmp. 235—236°. Sie ist in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht löslich, in kalter Alkalilauge unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst sie mit gelbroter Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

0.0472 g Sbst.: 0.1022 g CO₂, 0.0157 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₉(CO.CH₃)₂. Ber. C 58.73, H 3.83. Gef. C 58.90, H 3.72.

⁴⁾ Die frühere Angabe „unter Zusatz von Natriumacetat“ ist zu streichen.

⁵⁾ A. 300, 351.

⁶⁾ Zopf, Flechtenstoffe, S. 189, 294.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 57, 414, 423; Die Flechtenstoffe, Biochem. Handlexikon, VII, 64.

⁸⁾ Monatsh. Chem. 58, 209.

⁹⁾ A. 352, 14.

Acetyl-Bestimmung: 0.0616 g Sbst. werden in etwa 5 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte gelöst; dann wird mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert. Zum Neutralisieren des Destillats wurden 2.61 ccm 0.1-n. KOH verbraucht.

$C_{19}H_{12}O_9(CO \cdot CH_3)_2$. Ber. $CH_3 \cdot CO$ 18.30. Gef. $CH_3 \cdot CO$ 18.12.

Oxim: 0.5 g Diacetyl-stictinsäure und 0.5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid werden in 20 ccm Alkohol suspendiert und 3–4 Stdn. bei Raum-Temperatur geschüttelt. Das so erhaltene Produkt wird abgesaugt (0.2 g) und aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose, winzige Prismen vom Schmp. 213° (unt. Zers.).

0.0459 g Sbst.: 0.0962 g CO_2 , 0.0170 g H_2O . — 0.0731 g Sbst.: 1.9 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{23}H_{18}O_{10} \cdot N \cdot OH$. Ber. C 56.91, H 3.71, N 2.89.

Gef. „ 57.16, „ 4.14, „ 2.93.

Extraktion von *Stereocaulon nabewariense* A. Zahrbuckner.

5.58 kg pulverisierte Thalli werden zunächst mit siedendem Äther, dann mit heißem Aceton erschöpfend extrahiert. Der von ausgeschiedenem Atranorin befreite, ätherische Auszug hinterläßt beim Verdampfen einen grünlich-braun gefärbten Rückstand, den man mit warmem Chloroform extrahiert, wodurch sich weitere Mengen Atranorin gewinnen lassen. Die in Chloroform unlösliche Substanz wurde mit dem aceton-löslichen Bestandteil vereinigt.

Der stark dunkelbraun gefärbte Aceton-Auszug hinterläßt beim Verdampfen ein krystallinisches Pulver, aus dem man beim Digerieren mit Chloroform noch etwas Atranorin herauslösen kann. Der in Äther und Chloroform lösliche Bestandteil (Roh-Atranorin) betrug 5.5 g; der in Aceton lösliche, in Äther und Chloroform unlösliche Rest wog 43 g.

Atranorin: Aus Aceton umkrystallisiert, bildet der äther-lösliche Bestandteil farblose, glänzende Prismen vom Schmp. 193°. Sie lösen sich in Alkali mit intensiv gelber Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurrot.

0.0580 g Sbst.: 0.1297 g CO_2 , 0.0233 g H_2O .

$C_{19}H_{18}O_8$. Ber. C 60.96, H 4.83. Gef. C 60.98, H 4.50.

Stictinsäure: Der aceton-lösliche Bestandteil wurde zur Reinigung aus Aceton unter Zusatz von Kohle wiederholt umkrystallisiert. Er bildete dann farblose, winzige Nadeln, die bei 265° unt. Zers. schmolzen und kein Krystallwasser enthielten. Wird dieselbe Substanz dagegen aus wasser-haltigem Aceton umgelöst, so wird ein fast farbloses, krystallinisches Pulver erhalten, das wasser-haltig ist und ungefähr bei derselben Temperatur wie die wasserfreie Substanz unt. Zers. schmilzt. Das Pulver ist in Äther, Chloroform, Benzol und Methanol auch in der Wärme sehr schwer löslich; etwas besser löst es sich in kochendem 80-proz. Aceton. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett¹⁰⁾. In Alkalilauge löst sich die Säure mit intensiv gelber, aber bald braun werdender Farbe. In Bicarbonat löst sie sich in der Kälte schwer, und die Lösung ist fast farblos. Konz. Schwefelsäure löst mit rotgelber, dann rot werdender Farbe, auf Wasser-Zusatz fallen braunrote Flocken aus. Beim Zusammenbringen der Krystalle unter dem Deckglas mit konz. Alkali-

¹⁰⁾ Unsere frühere Angabe (XXV. Mittel.: B. 66, 943 [1933]), daß die Stictinsäure von Eisenchlorid purpurn gefärbt wird, ist zu berichtigen.

lauge entsteht ein gelbliches Salz, das unter dem Mikroskop Aggregate von Nadelchen darstellt. Die Stictinsäure schmeckt deutlich bitter.

0.0516 g wasser-freie Stbst.: 0.1117 g CO₂, 0.0175 g H₂O. — 0.0483 g Stbst.: 0.1044 g CO₂, 0.0168 g H₂O. — 0.0660 g Stbst.: 0.0381 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₉H₁₄O₉. Ber. C 59.09, H 3.63, CH₃O 8.04.
Gef. „ 59.04, 58.95, „ 3.79, 3.89, „ 7.65.

0.1240 g wasser-haltige Stbst.: 0.0106 g H₂O (bei 110°).

C₁₉H₁₄O₉ + 2H₂O. Ber. H₂O 8.45. Gef. H₂O 8.54.

Tetraacetat: 1.5 g Säure werden in 25 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Die klare Lösung wird dann mit etwas Wasser vermischt und zur völligen Zersetzung des Essigsäure-anhydrids erwärmt. Die aus der Lösung ausgeschiedene Substanz (1.2 g) bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. Aceton rein weiße, glänzende Täfelchen vom Schmp. 222°. In Alkohol, Aceton und Eisessig ziemlich löslich, in Äther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid. Eine Mischprobe mit dem Tetraacetat der Stictinsäure aus *Lobaria pulmonaria* zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Zur Acetyl-Bestimmung wurden 0.0713 g Stbst. in 5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, dann mit viel Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destilliert; zum Neutralisieren des Destillats wurden 5.07 ccm 0.1-n. KOH verbraucht.

C₁₉H₁₂O₉(CO.CH₃)₂, O(CO.CH₃)₂. Ber. CH₃.CO 30.07. Gef. CH₃.CO 30.55.

Diacetat: Das durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid dargestellte Acetat bildet, aus verd. Essigsäure umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 235—236°. Eine Mischprobe mit dem bei 235—236° schmelzenden Acetat aus der Lungen-Flechte zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

0.0444 g Stbst.: 0.0957 g CO₂, 0.0161 g H₂O.

C₁₉H₁₂O₉(CO.CH₃)₂. Ber. C 58.72, H 3.83. Gef. C 58.79, H 3.99.

Die Acetyl-Bestimmung wurde wie beim Tetraacetat ausgeführt; das Destillat aus 0.0546 g Stbst. verbrauchte zum Neutralisieren 2.23 ccm 0.1-n. KOH.

C₁₉H₁₂O₉(CO.CH₃)₂. Ber. CH₃.CO 18.30. Gef. CH₃.CO 18.06.

Einwirkung von starker Natronlauge auf Stictinsäure: 1 g Stictinsäure aus *Stereocaulon* wird in 20 ccm 50-proz. Natronlauge gelöst und in Wasserstoffstrom 2 Stdn. auf 150° erhitzt. Die erkaltete Lösung wird angesäuert, von dunklem Harz abfiltriert und das Filtrat mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wird dann mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt und verdampft. Die Bicarbonat-Lösung läßt beim Ansäuern keine nennenswerte Menge Substanz ausfallen. Der Äther-Rückstand bildet nach dem Umlösen aus heißem Wasser hell bräunliche Nadeln vom Schmp. 118°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelolivgrün. Der Misch-Schmp. mit Atranol zeigte keine Depression.

Trockne Destillation von Stictinsäure aus *Stereocaulon*: Je 0.1—0.2 g Substanz werden im Probierröhr über freier Flamme vorsichtig erhitzt und das gelbe, sofort krystallisierende Destillat mit Äther herausgelöst. Die Äther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand, der, aus verd. Alkohol umgelöst, bräunliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 77° bildet. Kalilauge löst die Substanz mit intensiv gelber Farbe.

Eine Mischprobe mit Atranol-monomethyläther¹¹⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

Katalytische Reduktion: Zur katalytischen Reduktion muß man die Substanz unbedingt aus 80-proz. Aceton unter Zusatz von Kohle umkrystallisieren, sonst verläuft die Absorption von Wasserstoff nicht glatt. 2 g Stictinsäure aus Stereocaulon absorbierten in Eisessig-Suspension unter Zusatz von Palladium-Kohle (aus 12 ccm 1-proz. PdCl₂-Lösung + 2 g Kohle) als Katalysator in 4–5 Stdn. 250 ccm Wasserstoff (ber. für 2 Mole 230 ccm). Beim Verdampfen der Essigsäure-Lösung im Vakuum erhält man nur wenig Reduktionsprodukt. Der Hauptteil befindet sich adsorbiert auf der Kohle, aus der er sich durch Extraktion mit heißem Aceton extrahieren läßt. Ausbeute 1.7 g. Aus Aceton umgelöst, bildet das Produkt farblose, asbest-artige Nadeln, die bei 265° unt. Zers. schmelzen. In Äther ist es schwerlöslich, in Alkohol und Aceton in der Wärme ziemlich leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter, Kalilauge mit intensiv gelber, beim Erwärmen braun werdender Farbe; die Lösung in Bicarbonat ist farblos.

0.0486 g Sbst.: 0.1086 g CO₂, 0.0196 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₈. Ber. C 61.23, H 4.51. Gef. C 60.96, H 4.44.

Beim Methylieren des Reduktionsproduktes mit Diazo-methan entstand ein Dimethylderivat, das, aus Aceton umkrystallisiert, farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 165° ergab. Eine Mischprobe mit dem Trimethylderivat des ersten Reduktionsproduktes der Salazinsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

0.0264 g Sbst.: 0.0463 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₁O₅(OCH₃)₃. Ber. CH₃O 23.25. Gef. CH₃O 23.18.

Fügt man zu der fast zum Sieden erhitzten Suspension von 0.5 g der Verbindung C₁₉H₁₆O₈ in 70 ccm Eisessig wenig Zinkstaub hinzu und kocht 5 Min., so fallen aus dem vom Zinkschlamm befreiten Filtrat beim Verdünnen mit Wasser weiße Flocken aus, die, aus Essigsäure umkrystallisiert, farblose, lange Nadeln (0.3 g) vom Schmp. 263° (unt. Zers.) bilden. Die Substanz ist in heißem Eisessig und Aceton leicht löslich, in Äther und Alkohol schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Konz. Schwefelsäure löst mit blutroter Farbe.

0.0521 g Sbst.: 0.1223 g CO₂, 0.0224 g H₂O. — 0.0741 g Sbst.: 0.0486 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₉H₁₆O₇. Ber. C 64.04, H 4.45, CH₃O 8.71.

Gef. „ 64.02, „ 4.81, „ 8.67.

Beim Methylieren mit Diazo-methan entstehen farblose Nadeln vom Schmp. 283° (aus Aceton), die, gemischt mit dem Dimethyläther des zweiten Reduktionsproduktes der Salizinsäure, bei derselben Temperatur schmelzen.

0.0358 g Sbst.: 0.0454 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₂O₅(OCH₃)₂. Ber. CH₃O 16.78. Gef. CH₃O 16.75.

Extraktion von Stereocaulon japonicum Th. Fr.

400 g pulverisierte Thalli werden zunächst mit Äther, dann mit Aceton in der Wärme erschöpfend extrahiert. Beim Einengen des Äther-Auszuges

¹¹⁾ XXV. Mittel.: B. 66, 943 [1933].

scheiden sich zunächst derbe Prismen (A) (4 g), dann bei weiterem Eindampfen mikroskopisch feine Nadeln (B) (1.7 g) aus. Der tief rotbraun gefärbte Aceton-Auszug hinterläßt beim Verdampfen ein krystallinisches Pulver (C) (2.5 g).

Atranorin: Die Fraktion (A) bildet nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform farblose, derbe Prismen vom Schmp. 196°. Kalilauge löst sie mit tiefgelber Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

0.0539 g Subst.: 0.1210 g CO₂, 0.0240 g H₂O.

C₁₉H₁₈O₈. Ber. C 60.96, H 4.83. Gef. C 61.22, H 4.98.

Lobarsäure: Die Fraktion (B) bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, feine Nadeln, die bei 193° unt. Zers. schmelzen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief violett. Alkalilauge löst mit gelber Farbe, beim Erhitzen unter Zusatz von Chloroform wird die Lösung rot, fluoresciert aber nicht. In Aceton löst sich die Substanz leicht, in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte schwer, in der Wärme ziemlich leicht.

0.0560 g Subst.: 0.1352 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.0527 g Subst.: 0.1279 g CO₂, 0.0262 g H₂O. — 0.0509 g Subst.: 0.1233 g CO₂, 0.0269 g H₂O. — 0.0467 g Subst.: 0.0233 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₂₆O₈. Ber. C 65.18, H 5.88, CH₃O 7.00.

C₂₅H₂₆O₈. Ber. C 66.05, H 5.76, CH₃O 6.80.

Gef. „ 65.84, 66.19, 66.07, „ 5.89, 5.57, 5.91, „ 6.59.

Stictinsäure: Die Fraktion (C) bildet nach dem Umkrystallisieren aus Aceton (eventuell unter Zusatz von Kohle) farblose, feine Nadeln, die sich gegen 240° verfärben und bei 265° unt. Zers. schmelzen. In Alkalilauge lösen sie sich mit gelber, beim Erwärmen rot werdender Farbe. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, bald rot werdender Farbe. In den meisten Lösungsmitteln ist die Substanz schwer löslich. In Aceton, namentlich wasser-haltigem, ist sie etwas leichter löslich.

0.0533 g Subst. (wasser-frei): 0.1154 g CO₂, 0.0183 g H₂O. — 0.0839 g Subst.: 0.0488 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₁O₈(OCH₃). Ber. C 59.05, H 3.65, CH₃O 8.03.

Gef. „ 59.04, „ 3.84, „ 7.63.

Diacetat: 0.1 g Säure werden mit 4 ccm Essigsäure-anhydrid 45 Min. zum Sieden erhitzt. Das auf Wasser-Zusatz ausgefällte Produkt bildet farblose, feine Nadeln (aus Eisessig) vom Schmp. 235—236°.

Extraktion von *Parmelia pertusa* (Schrank) Schaer.

Die zerkleinerten Thalli werden zunächst mit Äther, dann mit Aceton in der Wärme extrahiert. Der Äther-Auszug wird verdampft und der Rückstand mit warmem Benzol extrahiert (Benzol-Lösung A). Da sich der in Benzol unlösliche Rückstand, der nach Zopf Menegazziasäure enthalten sollte, nur in minimaler Menge erhalten ließ, so verzichteten wir auf die Aufsuchung dieser Säure. Der Aceton-Auszug scheidet beim Einengen eine krystallinische Substanz (B) aus.

Atranorin: Die Benzol-Lösung (A) wird eingeeengt und die ausgeschiedene Substanz aus Chloroform umkrystallisiert. Farblose, derbe Prismen

vom Schmp. 196⁰. Kalilauge löst mit tief gelber Farbe. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt.

Stictinsäure: Aus 80-proz. Aceton wiederholt umkrystallisiert, bildet die Fraktion (B) farblose, feine Nadeln oder ein Pulver vom Schmp. 268—269⁰ (unt. Zers.). Die Substanz ist in den meisten Solvenzien schwerlöslich, ziemlich löslich in 80-proz. Aceton. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Kalilauge löst mit gelber, dann braun werdender, konz. Schwefelsäure mit gelber, bald rot werdender Farbe. Bei längerem Kochen mit salzsäure-haltigem Alkohol entsteht eine bräunlichrot gefärbte Lösung.

0.0520 g Sbst. (wasser-frei): 0.1120 g CO₂, 0.0177 g H₂O. — 0.0506 g Sbst.: 0.0319 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₉H₁₄O₉. Ber. C 59.09, H 3.63, CH₃O 8.03.
Gef. „ 58.74, „ 3.81, „ 8.33.

0.1003 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0083 g Gewichts-Verlust bei 110⁰.

C₁₉H₁₄O₉ + 2H₂O. Ber. H₂O 8.45. Gef. H₂O 8.27.

Tetraacetat: 1 g Substanz wird in 10 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Dann wird die Lösung mit warmem Wasser vermischt und das ausgeschiedene Produkt aus 80-proz Aceton umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose, glänzende Täfelchen vom Schmp. 221—222⁰. Sie sind in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich, in Äther sehr schwer löslich. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Eine Mischprobe mit dem Tetraacetat der Stictinsäure aus der Lungen-Flechte zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0481 g Sbst.: 0.1001 g CO₂, 0.0179 g H₂O. — 0.0986 g Sbst.: 0.69 ccm 0.1-n. KOH (H₂SO₄-Methode).

C₁₉H₁₂O₁₀(CO.CH₃)₄. Ber. C 56.65, H 4.19, CH₃.CO 30.07.
Gef. „ 56.76, „ 4.16, „ 29.15.

Diacetat: 1 g Säure wird mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. im Paraffinbade zum Sieden erhitzt. Das auf Wasser-Zusatz ausgeschiedene Produkt bildet farblose, asbest-ähnliche Nadeln (aus verd. Essigsäure) vom Schmp. 235—236⁰. Eine Mischprobe mit dem Diacetat der Stictinsäure aus der Lungen-Flechte schmolz bei derselben Temperatur.

0.0519 g Sbst.: 0.1121 g CO₂, 0.0185 g H₂O. — 0.1206 g Sbst.: 5.24 ccm 0.1-n. KOH (H₂SO₄-Methode).

C₁₉H₁₂O₉(CO.CH₃)₂. Ber. C 58.72, H 3.83, CH₃.CO 18.30.
Gef. „ 58.91, „ 3.99, „ 18.70.