

**152. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita:**  
**Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXIX. Mitteil.: Über eine**  
**neue Flechten-Säure, die Nor-stictinsäure, und das Vorkommen**  
**von *d*-Arabit in den Flechten.**

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

(Eingegangen am 4. April 1934.)

Bei einer früheren, zusammen mit Omaki ausgeführten chemischen Untersuchung einer Lungen-Flechte aus Süd-Sachalin haben wir<sup>1)</sup> relativ kleine Mengen (0.5 %) Gyrophorsäure und einer farblosen Säure vom Schmp. 298° isoliert. Um die letztere näher untersuchen zu können, haben wir nunmehr eine größere Menge dieser Flechte von derselben Herkunft (Aikawa) bezogen. Zu unserer Überraschung enthielt das neue Material ebenso viel Gyrophorsäure (etwa 3%) wie die japanische Flechte, daneben wenig Nor-stictinsäure und einen Zucker-Alkohol  $C_5H_{12}O_5$  vom Schmp. 103°, aber keine Spur von der gesuchten Säure  $C_{23}H_{34}O_5$ . Es hat sich nun gezeigt, daß das frühere Material hauptsächlich aus einer fremden Art bestand, die morphologisch der *Lobaria pulmonaria* täuschend ähnlich ist. Sehr wahrscheinlich handelte es sich hierbei um *Lobaria subdissecta* Nyl. Diesmal tauchte auch die letztere hier und da unter den echten Lungen-Flechten auf, wurde aber beim Aufarbeiten sorgfältig beseitigt. Die Säure  $C_{23}H_{34}O_5$  ist also kein Bestandteil der *Lobaria pulmonaria*.

Wegen der fast gleichen Löslichkeit der Gyrophorsäure und der Nor-stictinsäure ist die Trennung mit Schwierigkeiten verknüpft. Erst durch Überführung in das Dianil konnten wir die Nor-stictinsäure rein abscheiden. Die Konstitution der letzteren wurde dadurch bewiesen, daß sie die Zusammensetzung  $C_{18}H_{12}O_9$  besitzt, kein Methoxyl enthält und bei der katalytischen Hydrierung unter Absorption von 2 Molen Wasserstoff in die Hyposalazinsäure übergeht.

Der Zucker-Alkohol  $C_5H_{12}O_5$  ist verschieden vom Adonit (Schmp. 102°), denn die Mischprobe zeigt eine deutliche Schmelzpunkts-Depression. Außerdem ist der Alkohol optisch aktiv, und zwar in Borax-Lösung  $[\alpha]_D = +7.82^\circ$ . Somit ist er mit *d*-Arabit identisch. Willkürlich genommene Mischproben mit *l*-Arabit (dargestellt aus der gewöhnlichen Arabinose) schmelzen, je nach den Mengen-Verhältnissen, 5–10° niedriger, während ein Gemisch von genau gewogenen, gleichen Mengen beider Präparate, nach Umlösen aus Aceton, bei 106° schmilzt. Zu bemerken ist, daß das Pentaacetat des *racem*. Arabits, im Gegensatz zu den optisch aktiven Pentaacetyl-arabiten (Schmp. 76°), viel höher, nämlich bei 95°, schmilzt. Bei näherer Prüfung haben wir den *d*-Arabit auch in verschiedenen anderen Flechten (*Lobaria pulmonaria* aus Mittel-Japan, *Ramalina geniculata* und *Ramalina scopulorum*) nachgewiesen. Die letztere Flechte soll nach Zopf<sup>2)</sup> eine sich mit Alkali rot färbende Säure (Scopulorsäure) enthalten, ihre Alkali-Reaktion ist aber sehr schwankend. Annie L. Smith ist, wahrscheinlich mit Recht, soweit gegangen, daß sie *R. scopulorum* mit *R. cuspidata*, einer mehr verzweigten, alkali-negativen Form, zu ein und derselben Species *R. siliquosa* vereinigt hat. Früher haben wir es immer mit Exemplaren zu tun gehabt, die sich mit Alkali nicht färbten; in neuerer Zeit gelang es uns jedoch, eine gewisse Menge alkali-positiver

<sup>1)</sup> B. 66, 947 [1933].

<sup>2)</sup> A. 352, 14 [1907].

Exemplare zu sammeln. Es hat sich nun gezeigt, daß beide Sorten *d*-Arabit enthalten, und daß die sich mit Alkali rot färbende Substanz Salazinsäure ist.

In neuerer Zeit haben Nolan und Keane<sup>3)</sup> aus der irländischen Lungenflechte einen 5-wertigen Alkohol vom Schmp. 102°, vermutlich Arabit (aber ohne Konfigurations-Angabe), und eine Säure C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>9</sub> isoliert. Der Alkohol wird wahrscheinlich ebenfalls *d*-Arabit sein, die Säure unterscheidet sich von der Nor-stictinsäure durch einen Mehrgehalt von H<sub>2</sub>.

### Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Lobaria pulmonaria* aus Sachalin.

Die zerkleinerten Thalli werden zunächst etwa 3 Tage lang mit Äther und dann mit Aceton (A) erschöpfend extrahiert. Der beim Verdampfen der Äther-Lösung verbleibende Rückstand wird in einer genügenden Menge Aceton (B) gelöst und vorsichtig mit einer alkohol. Lösung von Anilin versetzt, wobei sich gelbe, tafelförmige Krystalle (C) ausscheiden.

#### Gyrophorsäure.

Die von den gelben Krystallen befreite Aceton-Lösung (B) liefert beim Einengen eine krystallinische Substanz, die nach dem Umlösen aus Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 228° (unt. Zers.) bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk blutrot.

4.96 mg Sbst.: 11.14 mg CO<sub>2</sub>, 2.17 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 61.54, H 4.31. Gef. C 61.26, H 4.60.

Das daraus dargestellte Acetylderivat bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, das bei 228° schmilzt. Eine Mischprobe mit der Tetraacetyl-gyrophorsäure schmolz bei derselben Temperatur.

#### Nor-stictinsäure.

Dianil: Die gelbe Substanz (C) bildet nach dem Umlösen aus Aceton ein aus winzigen Krystallen bestehendes Pulver, das gegen 240° sintert und gegen 265° unt. Zers. schmilzt. Leicht löst es sich in Soda; in Äther, Alkohol und Aceton ist es auch in der Wärme schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun.

4.85 mg Sbst.: 12.24 mg CO<sub>2</sub>, 1.89 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1532 g Sbst.: 6.8 ccm N (21.5°, 764 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>(:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 68.96, H 4.21, N 5.36.

Gef. „ 68.77, „ 4.26, „ 5.03.

Freie Säure: 1 g Dianil wird in 100 ccm Aceton suspendiert, mit 1 ccm konz. Salzsäure versetzt und bei Raumtemperatur geschüttelt.

<sup>3)</sup> Nature **132**, 281 [1933]. — Bemerkung: Auf Grund der Bildung eines Trimethyl- und Pentamethyl-Derivates des Hydrates haben Nolan und Keane gegen die von Asahina und Asano (B. **66**, 895 [1933]) aufgestellte Konstitutions-Formel der Salazinsäure Bedenken erhoben. Es läßt sich aber auch mit unserer Salazinsäure-Formel erklären, da das Carbinol-Hydroxyl im allgemeinen mittels der Jodmethyl-Silberoxyd-Methode schwerer methylierbar ist. Das Pentamethylderivat eines Hydrats kam dadurch zustande, daß der Lacton-Ring geöffnet und die dadurch frei gewordenen Carboxyl- und Phenol-Gruppen methyliert wurden. Die schwer zu erklärende Bildung von 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure bei der Kalischmelze des Hypo-salazins halten wir durch die Synthese des Desoxy-hyposalazins (B. **66**, 1215 [1933]) für erledigt.

Nach etwa 1 Stde., wenn die Krystalle vollständig verschwunden sind, wird die Lösung filtriert und stehen gelassen. Das hierbei ausgeschiedene Produkt wird abfiltriert und die Aceton-Mutterlauge eingengt, wobei sich noch etwas von derselben Substanz erhalten läßt. Nach dem Umlösen aus Aceton bildet sie schwach gelbliche Nadeln, die sich gegen  $240^{\circ}$  verfärben und bei  $283^{\circ}$  unter Aufbrausen zersetzen. In Alkohol, Aceton und Essigester ist die Säure in der Wärme ziemlich löslich, in Äther, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich. Alkalilauge löst sie zunächst mit gelber und dann — namentlich bei gelindem Erwärmen — braunroter Farbe unter Abscheidung von feinen, braunroten Nadeln. Bicarbonat löst sie farblos; konz. Schwefelsäure nimmt sie mit gelber, beim Erwärmen dunkelrot werdender Farbe auf. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot.

4.76 mg Sbst.: 10.13 mg  $\text{CO}_2$ , 1.40 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_9$ . Ber. C 58.07, H 3.22. Gef. C 58.04, H 3.29.

Pentaacetat: 0.25 g Säure werden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert, mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und einige Stunden stehen gelassen. Dann wird die Lösung mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Produkt (0.2 g) aus Alkohol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp.  $212^{\circ}$ . Sie ist in Aceton, Eisessig und heißem Alkohol sehr leicht, in Äther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

5.08 mg Sbst.: 10.47 mg  $\text{CO}_2$ , 1.91 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{O}_{15}$ . Ber. C 56.00, H 4.00. Gef. C 56.14, H 4.22.

Katalytische Reduktion der Nor-stictinsäure: 1 g der Säure absorbiert beim Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre in Eisessig-Lösung, mit Palladium-Kohle als Katalysator, 130 ccm  $\text{H}_2$  (2 Mole). Das Reduktionsprodukt (0.7 g) stellt nach dem Umlösen aus Aceton farblose, rechtwinklige Tafeln dar, die sich gegen  $240^{\circ}$  verfärben und gegen  $280^{\circ}$  verkohlen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Konz. Schwefelsäure löst mit zunächst gelber, dann rot werdender Farbe.

5.20 mg Sbst.: 11.50 mg  $\text{CO}_2$ , 1.73 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7$ . Ber. C 60.32, H 3.94. Gef. C 60.30, H 3.72.

Dimethyläther-hyposalazinsäure-methylester: Wird 0.5 g Reduktionsprodukt in 20 ccm Aceton gelöst, mit Diazo-methan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und nach 12 Stdn. verdampft, so resultiert eine hell bräunliche, sirupöse Substanz, die sich beim Umlösen aus Methanol in farblose Blättchen vom Schmp.  $164^{\circ}$  verwandelt. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-hyposalazinsäure-methylester zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

#### d-Arabit.

Der Aceton-Extrakt (A) wird eingengt, das sich zunächst ausscheidende Harz abfiltriert und das Filtrat im Eisschrank 3—5 Tage aufbewahrt. Dann scheiden sich daraus Prismen oder warzenförmig gruppierte Krystalle (0.2 %) aus. Aus einem Alkohol-Aceton-Gemisch wiederholt umkrystallisiert, bildet die Substanz farblose, zu großen Warzen vereinigte Krystall-Aggregate, die bei  $103^{\circ}$  schmelzen. In Wasser und heißem Alkohol ist die Verbindung leicht, in Aceton schwer, in Äther fast unlöslich. Sie schmeckt süßlich.

0.8943 g Sbst., in gesättigter Borax-Lösung zu 10 ccm gelöst:

$\alpha = +0.7^{\circ}$  (21<sup>0</sup>, 1-dm-Rohr);  $[\alpha]_D^{21} = +7.82^{\circ}$ .

6.08 mg Sbst.: 8.86 mg CO<sub>2</sub>, 4.17 mg H<sub>2</sub>O. — 5.12 mg Sbst.: 7.39 mg CO<sub>2</sub>, 3.41 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 39.47, H 7.89. Gef. C 39.74, 39.37, H 7.68, 7.45.

*d*-Arabit-pentaacetat: 0.1 g *d*-Arabit aus der Flechte wird in 2 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und unter Zusatz von 0.2 g Natriumacetat 3 Stdn. gekocht. Das Produkt bildet nach dem Umlösen aus verd. Alkohol farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 76<sup>0</sup>. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich.

5.35 mg Sbst.: 9.71 mg CO<sub>2</sub>, 2.74 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 49.72, H 6.08. Gef. C 49.50, H 5.73.

*l*-Arabit-pentaacetat: *l*-Arabit, dargestellt nach Kiliani<sup>4)</sup> aus der gewöhnlichen *l*-Arabinose, liefert, wenn man genau so wie beim *d*-Arabit operiert, ein Acetat, das in farblosen Blättchen krystallisiert und bei 76<sup>0</sup> schmilzt. Mischproben mit dem *d*-Arabit-pentaacetat schmolzen immer höher (in einem Falle gegen 90<sup>0</sup>).

5.83 mg Sbst.: 10.57 mg CO<sub>2</sub>, 2.98 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 49.72, H 6.08. Gef. C 49.45, H 5.72.

#### *racem.* Arabit.

Genau abgewogene, gleiche Teile *d*-Arabit (aus der Flechte) und *l*-Arabit werden in Wasser gelöst und zum Sirup eingedampft. Der beim Stehen krystallinisch erstarrende Rückstand wird in wenig Alkohol gelöst, dann wird viel Aceton hinzugegeben und stehen gelassen. Hierbei scheiden sich farblose Krystall-Aggregate ab, die bei 106<sup>0</sup> schmelzen (*racem.* Arabit: Schmp. 105—106<sup>0</sup> nach Ruff<sup>5)</sup>).

*racem.* Arabit-pentaacetat: Das aus dem *racem.* Arabit wie oben dargestellte Acetat bildet farblose Blättchen vom Schmp. 95<sup>0</sup>.

5.30 mg Sbst.: 9.61 mg CO<sub>2</sub>, 2.79 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 49.72, H 6.08. Gef. C 49.46, H 5.89.

Beim Mischen von gleichen Teilen *d*-Arabit- und *l*-Arabit-pentaacetat und Umlösen aus Äther wurde ebenfalls das bei 94<sup>0</sup> schmelzende *racem.* Arabit-pentaacetat erhalten.

#### *d*-Arabit aus *Lobaria pulmonaria* von Mittel-Japan.

250 g zerkleinerte Thalli der Flechte wurden zunächst mit warmem Aceton 2 Tage extrahiert. Dieser Aceton-Extrakt enthielt bei geeigneter Arbeitsweise nur Gyrophorsäure und Stictinsäure. Dann wurde die Flechte nochmals mit Aceton extrahiert, der Auszug auf etwa 200 ccm eingengt und im Eisschrank mehrere Tage stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedene krystallinische Substanz (0.1 g) bildete nach dem Umlösen aus Alkohol-Aceton farblose, kugelförmige Krystall-Aggregate, die bei 103<sup>0</sup> schmolzen. Eine Mischprobe mit dem *d*-Arabit aus der Lungen-Flechte von Sachalin schmolz bei derselben Temperatur.

<sup>4)</sup> B. 20, 1234 [1887].

<sup>5)</sup> B. 32, 556 [1899].

*d*-Arabit aus *Ramalina geniculata*.

Die vorher mit Äther erschöpfend extrahierten Thalli der Flechte wurden alsdann mehrere Tage mit heißem Aceton behandelt, der Auszug eingengt und stehen gelassen. Es fiel zunächst eine harzige Substanz aus, die beseitigt wurde. Bei etwa 1 Woche langem Stehen im Eisschrank schieden sich aus der Lösung Prismen aus, die sich beim Umlösen aus Alkohol-Aceton in charakteristische Krystallwarzen verwandelten. Sie schmolzen bei 103°, und der Schmp. einer Mischprobe mit *d*-Arabit lag bei derselben Temperatur.

7.12 mg Sbst.: 10.36 mg CO<sub>2</sub>, 5.08 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 39.47, H 7.89. Gef. C 39.69, H 7.98.

Extraktion von *Ramalina scopulorum* (Retz.) Nyl.

Vor einiger Zeit haben wir diese Flechte im Simoda-Hafen aufgefunden; ihr Markgewebe färbt sich mit Alkali zunächst gelb, dann rot. Die zerkleinerten Thalli werden 12 Stdn. mit Äther und dann 4 Tage mit Aceton kontinuierlich extrahiert. Der Äther-Auszug wird verdampft, der Rückstand mit heißem Benzol extrahiert. Aus der Benzol-Lösung schieden sich kleine Mengen gelber Krystalle ab, die bei 203° schmolzen und Usninsäure zu sein schienen; aus Mangel an Material konnten wir jedoch das Drehvermögen nicht feststellen. Das in Benzol unlösliche Produkt (B) ist mit dem aus dem Aceton-Auszug erhaltenen identisch. Der Aceton-Auszug wird eingengt, von harzigen Ausscheidungen befreit und im Eisschrank aufbewahrt. Nach 3—7 Tagen scheiden sich aus der Lösung derbe Prismen (A) ab. Die Mutterlauge von diesen wird schließlich verdampft und der Rückstand (B) durch Waschen mit Chloroform und dann mit warmem Wasser von klebrigen Stoffen befreit.

*d*-Arabit: Aus Alkohol-Aceton ungelöst, bilden die Krystalle (A) farblose, warzige Aggregate, die bei 103° schmelzen. Ausbeute 0.13%. Durch direkten Vergleich mit dem *d*-Arabit aus der Lungen-Flechte haben wir die Identität festgestellt.

6.73 mg Sbst.: 9.70 mg CO<sub>2</sub>, 4.60 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 39.47, H 7.89. Gef. C 39.31, H 7.65.

Salazinsäure: Die Fraktion (B) bildet nach dem Umlösen aus 80-proz. Aceton unter Zusatz von Kohle farblose, asbest-ähnliche, feine Nadeln, die sich gegen 240° verfärben und bei 260° verkohlen. Sie sind in den meisten Solvenzien sehr schwer löslich; ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Kalilauge löst mit gelber, dann rot werdender Farbe. Ausbeute 0.1%.

4.84 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 9.50 mg CO<sub>2</sub>, 1.45 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 53.17, H 3.48. Gef. C 53.54, H 3.37.

6.37 mg Sbst.: 0.30 mg Gewichts-Verlust bei 110°.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 4.44. Gef. H<sub>2</sub>O 4.70.

Hexaacetyl-salazinsäure: Wird die Salazinsäure mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure acetyliert und das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert, so wird das bei 147° schmelzende, alkohol-haltige Acetat erhalten. Beim Umlösen aus Aceton verwandelt es sich in das bei 177° schmelzende, wasser-freie Acetat. Eine Mischprobe mit Hexaacetyl-salazinsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Auch beim Extrahieren von *Ramalina scopulorum*, deren Markgewebe sich mit Alkali nicht färbt, haben wir *d*-Arabit erhalten.