

**282. Yasuhiko Asahina und Yaitiro Tanase: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLIII. Mitteil.: Über die Identität der Saxatilsäure mit Salazinsäure.**

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

(Eingegangen am 24. Juli 1934.)

Zopf<sup>1)</sup> hatte aus der europäischen *Parmelia saxatilis* Ach. eine bitter-schmeckende, bei etwa 266° verkohlende Säure (Saxatilsäure genannt) isoliert. Sie besaß täuschend ähnliche Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie Salazinsäure. Im Gegensatz zur Salazinsäure sollte aber die Saxatilsäure mit Alkalilauge keine roten Krystalle, sondern nur ein rost- bis braunrotes, amorphes Salz bilden. Infolgedessen hat Zopf nicht gewagt, seine Säure mit Salazinsäure zu identifizieren, vielmehr sie als ein Isomeres der letzteren angesprochen. Um dies nachzuprüfen, haben wir zunächst die Thalli von *Parmelia saxatilis* mikrochemisch untersucht. Beim Behandeln mit Alkalilauge erzeugen aber dünne Schnitte der Flechte (sowohl von europäischer als auch von japanischer Herkunft) rote Krystalle, die sich von denen des salazininsäuren Alkalis nicht unterscheiden. In Übereinstimmung mit diesem Befund konnten wir nunmehr in der japanischen *Parmelia saxatilis* neben Atranorin tatsächlich Salazinsäure nachweisen. Hierdurch ist gezeigt, daß die früher für selbständig gehaltene Saxatilsäure mit der Salazinsäure identisch ist.

In neuerer Zeit haben Koller und Klein<sup>2)</sup> sich mit der Saxatilsäure beschäftigt und für sie die Bruttoformel  $C_{18}H_{14}O_{10}$  aufgestellt, wobei auch eine  $H_2$ -ärmere Formel in Erwägung gezogen wurde. Beim Stehenlassen der Saxatilsäure mit Lauge beobachteten sie ebenfalls die Bildung von tief rot gefärbten Nadeln, und bei der katalytischen Reduktion erhielten sie eine Verbindung  $C_{18}H_{16}O_8$ , die sie Di-desoxy-dihydro-saxatilsäure nannten. Wird die Saxatilsäure mit einem sehr energisch wirkenden Pd-Katalysator in der Kälte reduziert, so soll eine gegen Anilin indifferentere Verbindung  $C_{18}H_{16}O_7$  entstehen. Von der letzteren geben sie aber keine analytischen Belege. Höchst wahrscheinlich sind die beiden Reaktionsprodukte identisch mit der Hypo-salazinsäure,  $C_{18}H_{14}O_8$ , und dem Hypo-salazinol  $C_{18}H_{14}O_7$ , von Asahina und Asano. Hätten Koller und Klein ihre Reduktionsprodukte methyliert, so hätten sie feststellen können, ob die Saxatilsäure mit der Salazinsäure identisch ist oder nicht.

### Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Parmelia saxatilis* Ach. aus Japan.

300 g zerkleinerte Thalli der Flechte wurden zunächst mit Äther erschöpfend extrahiert. Dann wurde der vom Äther befreite Flechten-Rückstand mit Aceton extrahiert, bis das letztere nichts mehr herauslöste.

Atranorin: Aus dem Äther-Auszug scheiden sich beim Stehen farblose, glänzende Prismen ab, die sich beim Einengen der Äther-Mutterlauge noch etwas vermehren. Ausbeute 1.5 g (0.5%). Nach dem Umlösen aus Aceton bildet die Substanz farblose Prismen vom Schmp. 196°, die in Bi-

<sup>1)</sup> Die Flechtenstoffe, S. 208.

<sup>2)</sup> Monatsh. Chem. **63**, 301 [1933], **64**, 80 [1934].

carbonat unlöslich, in Alkali aber mit intensiv gelber Farbe löslich sind. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

4.58 mg Sbst.: 10.20 mg CO<sub>2</sub>, 2.02 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.95, H 4.85. Gef. C 60.74, H 4.94.

Saxatilsäure (= Salazinsäure): Die aus dem Aceton-Auszug abgeschiedene Substanz liefert beim Umkrystallisieren aus 85-proz. Aceton farblose, lange Blättchen, die sich gegen 240° verfärben und gegen 270° verkohlen. Ausbeute 9.4 g (3.1%). Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich; ihre alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid braunrot gefärbt; verd. Alkalilauge nimmt sie zunächst mit gelber, dann bald blutroter Farbe auf, und beim Stehen scheiden sich rote Prismen ab.

5.39 mg Sbst. (exsiccator-trocken): 10.57 mg CO<sub>2</sub>, 1.70 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0459 g Sbst. 0.0019 g Gewichts-Verlust (8 Stdn. bei 110°).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 53.17, H 3.48, H<sub>2</sub>O 4.14. Gef. C 53.48, H 3.53, H<sub>2</sub>O 4.14.

4.95 mg Sbst. (wasser-frei): 10.08 mg CO<sub>2</sub>, 1.48 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 55.66, H 3.12. Gef. C 55.37, H 3.34.

Hexaacetat: 0.5 g Substanz werden in 10 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach längerem Stehen wird das Produkt durch Wasser-Zusatz gefällt und das Ausgeschiedene aus verd. Aceton umkrystallisiert. Das so gewonnene Acetat bildet farblose Nadeln vom Schmp. 178°; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Eine Mischprobe mit der Hexaacetyl-salazinsäure aus *Parmelia cetrata* zeigt keine Schmp.-Depression.

5.07 mg Sbst.: 10.20 mg CO<sub>2</sub>, 1.98 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>O<sub>17</sub>. Ber. 54.68, H 3.98. Gef. C 54.87, H 4.37.

#### Katalytische Reduktion der Saxatilsäure (Bildung von Hypo-salazinsäure).

Beim Schütteln mit Wasserstoff in Gegenwart von Pd-Kohle absorbierten 2 g Saxatilsäure im Laufe von 6 Stdn. 330 ccm Wasserstoff (3 Mole). Die Kohle wurde abgesaugt und nach dem Waschen mit Wasser wiederholt mit heißem Aceton extrahiert. Das aus Aceton auskrystallisierte Reduktionsprodukt bildete farblose Prismen, die sich gegen 245° bräunten und bei 280° verkohlten. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid rotviolett gefärbt; konz. Schwefelsäure löst mit tief roter Farbe.

5.04 mg Sbst.: 11.14 mg CO<sub>2</sub>, 1.92 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.32, H 3.94. Gef. C 60.28, H 4.26.

Beim Methylieren dieses Reduktionsproduktes wurden farblose, glänzende Blättchen (aus Methanol) vom Schmp. 165° erhalten. Eine Mischprobe mit der Trimethyl-hypo-salazinsäure schmolz bei derselben Temperatur.