

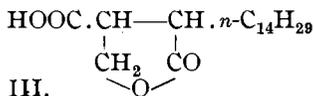
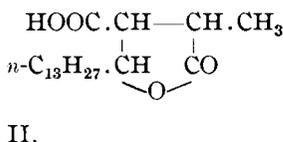
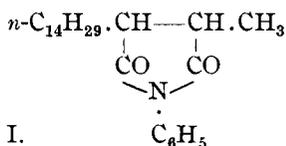
**197. Mitizo Asano und Tiaki Azumi: Über die Bestandteile von Nephromopsis Stracheyi f. ectocarpisma Hue (I. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

(Eingegangen am 23. April 1935.)

Extrahiert man die Flechte *Nephromopsis Stracheyi f. ectocarpisma Hue* mit Äther, so erhält man, neben kleinen Mengen *l*-Usninsäure, *l*-Lichesterinsäure<sup>1)</sup> und Caperatsäure<sup>2)</sup>, zwei noch unbekannte Säuren A vom Schmp. 137° und Säure B vom Schmp. 106—107°. Die Säure A (*Nephromopsinsäure* genannt) hat die Bruttoformel C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> und ist das Monolacton einer gesättigten zweibasischen Monoxy-säure. Oxydiert man die Säure in Aceton-Lösung mit Permanganat, so gewinnt man, neben dem ursprünglichen Material, ganz wenig einer höheren Fettsäure. Wenn man die *Nephromopsinsäure* mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr reagieren läßt, so erhält man das  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -*n*-tetradecyl-succinanil (I), das M. Asano und Z. Ohta<sup>3)</sup> aus Nor-caperatsäure gewonnen haben. Für die *Nephromopsinsäure* kommen daher zwei Formeln, die der  $\alpha$ -Methyl- $\lambda$ -*n*-tridecyl-paraconsäure (Dihydro-proto-lichesterinsäure) (II) und  $\alpha$ -*n*-Tetradecyl-paraconsäure (III) in Betracht. Da wir jedoch aus der Dihydro-proto-lichesterinsäure tatsächlich die  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -*n*-tetradecyl-bernsteinsäure dargestellt haben<sup>3)</sup>, ließ sich vermuten, daß die Säure A ein Stereoisomeres oder Diastereomeres der Dihydro-proto-lichesterinsäure ist.

Säure B hat die Bruttoformel C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> oder C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> und entfärbt in der Kälte Chamäleon-Lösung sofort. Die Eigenschaften der Säure B stimmen mit denen der Proto-lichesterinsäure ziemlich gut überein; Mischproben mit *d*- oder *l*-Proto-lichesterinsäure zeigen jedoch Schmelzpunkts-Depressionen. Wahrscheinlich ist die Säure B mit der Proto-lichesterinsäure nahe verwandt, abweichend von der letzteren liefert sie aber mit Diazo-methan kein stickstoffhaltiges Produkt, sondern nur ihren Methylester.



	Formel	$[\alpha]_D$	Schmp.	Schmp. d. Methylester
Nephromopsinsäure . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	—85.1°	137°	60—61°
Dihydro- <i>l</i> -proto-lichesterinsäure . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	+4.5° <sup>4)</sup>	104—106°	51.5—52.5°
B-Säure . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>30</sub> O <sub>4</sub> (C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> )	—	106—107°	38—40° (N-frei)
<i>l</i> -Proto-lichesterinsäure . . . . .	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	—12.7°	107.5°	53—54° (N-haltig)

<sup>1)</sup> B. 65, 1175 [1932].

<sup>2)</sup> B. 66, 1020 [1933].

<sup>3)</sup> vergl. unsere voranstehende Abhandlung.

<sup>4)</sup> 0.1109 g Sbst. in 5 ccm Chloroform:  $\alpha_D^{15} = +0.1^\circ$  (1 dm, 15°).

### Beschreibung der Versuche.

Extraktion der Flechte *Nephromopsis Stracheyi* f. *ectocarpisma* Hue.

Die zerkleinerten Thalli werden mehrere Tage mit Äther kalt maceriert, der ätherische Extrakt wird eingengt und mit 5-proz. Pottasche-Lösung wiederholt extrahiert. Beim Ansäuern der Pottasche-Lösung mit Salzsäure scheiden sich Krystalle ab, die auf Ton getrocknet werden. Ausbeute 4.5%. Beim Behandeln mit heißem Alkohol hinterbleibt eine gelbe, krystallinische Substanz (Usninsäure). Der Rückstand der alkohol. Lösung wird mit heißem Benzol gekocht, wobei Caperatsäure zurückbleibt (0.3%). Aus der Benzol-Lösung scheidet sich eine Krystallmasse teilweise ab, die, aus Alkohol fraktioniert umgelöst, Nephromopsinsäure (0.2%) und *l*-Lichesterinsäure (1%) liefert. Aus dem in der Benzol-Mutterlauge verbleibenden Anteil wird schließlich die Säure B erhalten.

*l*-Usninsäure: Bildet, aus Benzol umkrystallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. 201—202° und besitzt das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{25} = -510.8^\circ$ . Die Ausbeute beträgt 0.03%.

Caperatsäure: Der oben erwähnte, in Benzol schwer lösliche Teil stellt, aus Alkohol umgelöst, ein weißes, krystallinisches Pulver dar, das in Eisessig Chamäleon-Lösung nicht entfärbt. Es schmilzt bei 131—132° und erweist sich als identisch mit der Caperatsäure aus *Parmelia caperata* L. (Misch-Schmp. 131—132°).

0.0505 g, in Chloroform zu 5 ccm gelöst (1 dm, 10°):  $\alpha = -0.22^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{10} = -21.7^\circ$ .

Caperatsäure-dimethylester: 1 g Caperatsäure wird in trockenem Äther gelöst und unter Eis-Kühlung mit Diazo-methan in Äther (aus 2 g Nitroso-methylurethan) versetzt. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung wird ein krystallinischer Rückstand erhalten, der beim Umlösen aus Methanol in farblose Nadeln übergeht und für sich, sowie gemischt mit dem Caperatsäure-dimethylester bei 57—58° schmilzt.

### Nephromopsinsäure.

Farblose Blättchen vom Schmp. 137°; die Eisessig-Lösung entfärbt Chamäleon nicht.

0.1069 g, in Chloroform zu 5 ccm gelöst (1 dm, 12°):  $\alpha_D = -1.82^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{12} = -85.1^\circ$ .

4.410 mg Sbst.: 11.26 mg CO<sub>2</sub>, 4.11 mg H<sub>2</sub>O. — 5.033 mg Sbst.: 12.83 mg CO<sub>2</sub>, 4.64 mg H<sub>2</sub>O. — 0.2341 g neutralisiert. 7.29 ccm 0.1-n. KOH.

C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.88, H 10.50, Mol.-Gew. 326.3.  
Gef. „ 69.63, 69.52, „ 10.43, 10.32, „ 321.1.

0.2107 g Nephromopsinsäure wurden mit 6.4 ccm 0.1-n. alkoholischem Kali neutralisiert, danach noch 12.8 ccm 0.1-n. Kali zugesetzt und 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht; beim Zurücktitrieren wurden 5.27 ccm 0.1-n. HCl verbraucht. Als wir die Lösung mit Salzsäure ansäuerten und verdampften, wurde die ursprüngliche Substanz vom Schmp. 135—136° zurückgewonnen.

Methylester: Werden 0.3 g Säure in absol. Äther gelöst und unter Eis-Kühlung mit ätherischer Diazo-methan-Lösung (aus 0.7 g Nitroso-methylurethan) versetzt, wird dann die Lösung verdampft und der Rückstand aus Methanol umkrystallisiert, so erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 60—61°.

4.485 mg Sbst.: 11.65 mg CO<sub>2</sub>, 4.22 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.53, H 10.66. Gef. C 70.84, H 10.53.

Reduktion der Nephromopsinsäure: 1.5 g der Säure, 0.23 g amorpher Phosphor und 3 g Jodwasserstoffsäure ( $d = 1.7$ ) werden 8 Stdn. im Rohr auf 190—200° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wird dann ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Der so erhaltene gelbliche, ölige Rückstand, der nach längerem Stehen erstarrt, wird in Eisessig gelöst, mittels Zinkstaubs reduziert und nach dem Filtrieren durch Wasser-Zusatz gefällt. Dann wird der Niederschlag mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung entwässert und verdampft. Der Rückstand liefert eine etwas gelbliche, krystallinische Masse, die in Soda löslich ist. Erhitzt man die Säure mit Anilin im Rohr und löst das Produkt wiederholt aus Methanol um, so erhält man farblose Blättchen vom Schmp. 63.5—64.5°. Eine Mischprobe mit dem synthetischen  $\alpha$ -Methyl- $\alpha'$ -*n*-tetradecyl-succinanyl schmilzt ebenfalls bei 63.5—64.5°.

5.273 mg Sbst.: 14.98 mg CO<sub>2</sub>, 4.73 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 77.86, H 10.20. Gef. C 77.48, H 10.04.

#### *l*-Lichesterinsäure.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol wird die Säure von der Nephromopsinsäure getrennt. Farblose Nadelchen vom Schmp. 121—123°. Eine Mischprobe mit der *l*-Lichesterinsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

0.1751 g Sbst., in Chloroform zu 5 ccm gelöst (1 dm, 10°):  $\alpha_D = -1.12^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{10} = -31.9^\circ$ .

4.94 mg Sbst.: 12.77 mg CO<sub>2</sub>, 4.46 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.32, H 9.95. Gef. C 70.49, H 10.10.

Lichesterylsäure: 0.5 g Lichesterinsäure werden mit 30 ccm 10-proz. Kalilauge 2 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheiden sich aus der Lösung Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 82—83° bilden. Das Semicarbazon der Säure, Nadeln vom Schmp. 126°, stimmt ebenfalls mit dem Lichesterylsäure-Semicarbazon überein.

#### Säure B.

Farblose Blättchen vom Schmp. 106—107°. Die Eisessig-Lösung entfärbt Chamäleon sofort. Die Misch-Schmp. mit *d*- bzw. *l*-Proto-lichesterinsäure liegen zwischen 92° und 100°.

6.586 mg Sbst.: 17.05 mg CO<sub>2</sub>, 5.60 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0614 g Sbst. neutralisiert. 9.92 ccm 0.02-*n*. KOH.

C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.75, H 9.38, Mol.-Gew. 322.2.

C<sub>19</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>. „ „ 70.32, „ 9.95, „ 324.2.

Gef. „ 70.60, „ 9.51, „ 309.4.

Methylester: Die Säure wird mit Diazo-methan methyliert. Blättchen vom Schmp. 38—40° aus Methanol, die keinen Stickstoff enthalten.

Der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften (Nippon-Gakuzyutu-Sinko-Kwai) danken wir ganz ergebenst für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Hrn. Prof. Y. Asahina sprechen wir für die liebenswürdige Überlassung des Untersuchungs-Materials unseren herzlichsten Dank aus.