

Methyläther-*iso*-cochenillesäure (VII): Dargestellt durch Verseifen des Monomethylesters mittels Kalilauge. Aus heißem Wasser umgelöst, bildet die Säure farblose, derbe Tafeln vom Schmp. 205° (im auf 190° vorgewärmten Bade). Sie ist in den gewöhnlichen Solvenzien leicht löslich.

3.792 mg Sbst. (bei 110° getrockn.): 7.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.25 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0230 g Sbst.: 2.77 ccm 0.1-n. KOH (Phenol-phthalein).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 51.95, H 3.97, Mol.-Gew. (Tricarbonsäure) 254.

Gef. „ 52.00, „ 3.69, „ „ 249.

Methyläther-*iso*-cochenillesäure-anhydrid (VIII): Dargestellt durch Erhitzen von Methyläther-*iso*-cochenillesäure auf 205°. Aus Benzol umgelöst, bildet das Anhydrid farblose Nadeln vom Schmp. 180°. Es ist leicht löslich in Aceton, Äther und heißem Benzol. Beim Schmelzen mit Resorcin unter Zusatz von Oxalsäure wird ein Produkt erhalten, das in alkalischer Lösung grün fluoresciert.

3.695 mg Sbst.: 7.585 mg CO<sub>2</sub>, 1.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 55.91, H 3.42. Gef. C 55.99, H 3.39.

### 311. Mitizo Asano und Yukio Kameda: Über die Reduktion der Pinastrinsäure und der Vulpinsäure (III. Mittel. über Flechten-Farbstoffe der Pulvinsäure-Reihe).

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

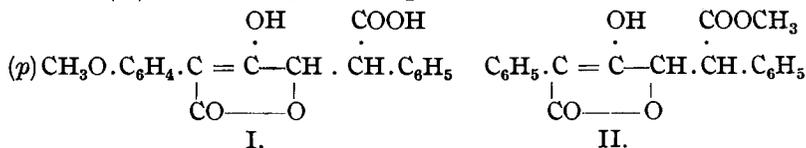
(Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Bei der Reduktion von synthetischer Pinastrinsäure mit Zink und Eisessig haben wir<sup>1)</sup> vor kurzem den *p*-Methoxy-hydro-cornicularsäure-methylester in Form seines Semicarbazons (Schmp. 142—144°) isoliert. Da uns jetzt eine größere Menge Pinastrinsäure zur Verfügung stand, haben wir die Reduktion dieses Naturstoffes wiederholt, wobei wir nunmehr zwei scharf definierte Produkte (A und B) isolieren konnten.

Die Substanz A, farblose, neutrale Krystalle vom Schmp. 55—56°, erwies sich als identisch mit dem synthetischen Methylester der  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-butan- $\alpha$ -carbonsäure — ein weiterer Beweis für die früher aufgestellte Konstitutionsformel der Pinastrinsäure<sup>1)</sup>.

Die Substanz B, eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> und dem Zers.-Pkt. 218°, färbt sich mit Eisenchlorid indigoblau. Höchstwahrscheinlich ist sie *p*-Methoxy-dihydro-pulvinsäure, und es kommt ihr die Konstitution (I) zu.

Wird die Vulpinsäure in ähnlicher Weise reduziert, so ergibt sie, neben Hydro-cornicularsäure-methylester, eine amorphe, einbasische Säure, deren Analysen-Werte mit der Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> annähernd übereinstimmen. Die Säure färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls violettblau und scheint dieselbe Struktur wie die Substanz (B) zu besitzen. Wir erteilen ihr die Formel (II) einer Dihydro-vulpinsäure.



<sup>1)</sup> B. 67, 1522—1526 [1934].

### Beschreibung der Versuche.

Extraktion der Pinastrinsäure aus *Cetraria juniperina* und *Cetraria pinastris*<sup>2)</sup>.

970 g zerkleinerte Thalli werden mit Äther 3-mal kalt maceriert; der ätherische Extrakt wird eingeeengt, der Rückstand (54 g) in 200 ccm Benzol suspendiert und mit 5-proz. Soda-Lösung geschüttelt. Hierbei gehen die Pinastrinsäure und Vulpinsäure in die Soda-Lösung und die *d*-Usninsäure bleibt ungelöst, die nach dem Umlösen aus Eisessig gelbe Prismen vom Schmp. 189—192° bildet. Aus der Soda-Lösung scheiden sich beim Ansäuern etwa 28 g einer rötlich-braunen Fällung ab, die mit 300 ccm 90-proz. heißem Eisessig behandelt wird. Die dabei ungelöst zurückbleibende Substanz besteht größtenteils aus Pinastrinsäure. Aus der Eisessig-Lösung scheiden sich beim Erkalten zuerst noch kleine Mengen orangeroter Krystalle (Pinastrinsäure), dann schwach gelbe Krystalle (Usninsäure) ab. Die Mutterlauge liefert beim Einengen noch etwas Pinastrinsäure, neben Vulpinsäure. Die Ausbeute betrug im ganzen 12 g Pinastrinsäure, 6 g *d*-Usninsäure und 1 g Vulpinsäure.

#### Reduktion der Pinastrinsäure.

1 g Pinastrinsäure wird mit 1 g Zinkstaub in 10 ccm Eisessig unter häufigem Umschütteln 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach vollständigem Entfärben der gelben Lösung, filtriert man überschüssigen Zinkstaub ab und wäscht ihn mit Eisessig aus. Das Filtrat wird im Vakuum destilliert, der Rückstand ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 3-proz. Kalilauge gut geschüttelt. Säuert man nun die Kali-Lösung mit Salzsäure an, so scheidet sich eine weiße Substanz ab, die mit Äther extrahiert wird. Wird die beim Verdampfen des Äthers erhaltene krystallinische Substanz in Aceton gelöst und unter Zusatz von Äther stehengelassen, so scheiden sich farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 218° aus; sie sind in Alkohol, Methanol und Aceton löslich, schwerer in Äther. Ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid indigoblau.

4.757 mg Sbst. (bei 130° getrockn.): 11.71 mg CO<sub>2</sub>, 1.91 mg H<sub>2</sub>O. — 27.37 mg Sbst.: 3.34 ccm 0.05-n. Ca(OH)<sub>2</sub> (Phenol-phthalein).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 67.03, H 4.74, Mol.-Gew. 330.1 (als zweibasische Säure).  
Gef. „ 67.14, „ 4.49, „ 327.8.

Die bei der Reduktion der Pinastrinsäure erhaltene neutrale Substanz scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber allmählich zu einer Kruste, die beim Umlösen aus Methanol farblose Tafeln vom Schmp. 55—56° ergibt. Eine Mischprobe mit dem früher beschriebenen synthetischen Methylester der  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-butan- $\alpha$ -carbonsäure zeigt keine Depression.

5.611 mg Sbst.: 15.09 mg CO<sub>2</sub>, 3.29 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.04, H 6.46. Gef. C 73.35, H 6.56.

Semicarbazon: Farblose Nadeln vom Schmp. 144—145°. Eine Mischprobe mit dem Semicarbazon des synthetischen Methylesters zeigt ebenfalls keine Depression.

5.270 mg Sbst.: 12.58 mg CO<sub>2</sub>, 3.13 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.01, H 6.28. Gef. C 65.10, H 6.65.

Wenn man dieses Semicarbazon 1 Stde. mit 10-proz. alkohol. Kali auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Eisessig neutralisiert, den Alkohol ab-

<sup>2)</sup> Gesammelt in Sakaehama, Süd-Sachalin.

destilliert und mit Wasser verdünnt, so scheidet sich eine zunächst ölige Masse ab, die allmählich erstarrt. Diese Krystalle werden dann mit 10-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. erhitzt und die so erhaltene feste Masse aus Schwefelkohlenstoff umgelöst: Farblose Prismen vom Schmp. 100—102°. Eine Mischprobe mit synthetischer  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-butan- $\alpha$ -carbonsäure (Schmp. 103—104°) schmilzt bei 102—103°.

#### Reduktion der Vulpinsäure.

6.5 g Vulpinsäure werden in 70 ccm Eisessig 1.5 Stdn. mit 7 g Zinkstaub auf dem Wasserbade unter gutem Schütteln erhitzt. Nach dem Entfärben der gelben Lösung filtriert man das überschüssige Zink ab und destilliert das Filtrat im Vakuum. Der Rückstand wird ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 3-proz. Kalilauge geschüttelt. Säuert man die Kalilösung mit Salzsäure an, so scheidet sich eine ölige Masse (etwa 3 g) ab, die ausgeäthert wird. Die ätherische Lösung wird mit Bicarbonat-Lösung ausgezogen und die letztere nach dem Ansäuern ausgeäthert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operation erhält man eine fast farblose, ölige Masse, die beim Trocknen im Vakuum amorph erstarrt; sie beginnt gegen 50° zu sintern und verflüssigt sich gegen 90°; in Alkohol, Methanol und Eisessig leicht, in Wasser und Ligroin schwer löslich; die wäßrige oder alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettblau.

4.232 mg Sbst.: 10.86 mg CO<sub>2</sub>, 1.89 mg H<sub>2</sub>O. — 9.92 mg Sbst.: 0.57 ccm 0.05-n. Ca(OH)<sub>2</sub> (Phenol-phthalein).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 70.34, H 4.97, Mol.-Gew. 314.1 (als einbasische Säure).  
Gef. „ 69.99, „ 5.00, „ 348.1.

Das beim Reduzieren der Vulpinsäure erhaltene neutrale Produkt (2.5 g) bildet farblose Prismen vom Schmp. 67° (aus Methanol). Es ist mit dem Methylester der Hydro-cornicularsäure identisch. Das Semicarbazon desselben bildet lange Tafeln vom Schmp. 144—145° (aus Methanol).

6.077 mg Sbst.: 15.05 mg CO<sub>2</sub>, 3.40 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 67.22, H 6.24. Gef. C 67.54, H 6.26.

Semicarbazon der Hydro-cornicularsäure: Man kocht das Semicarbazon des ebenerwähnten Methylesters mit 10-proz. alkohol Kali am Rückfluß-Kühler etwa 1 Stde. Nach der Neutralisation mittels Eisessigs verdampft man größtenteils das Lösungsmittel und versetzt mit Wasser. Die hierbei abgeschiedene, ölige Substanz erstarrt allmählich. Löst man die Krystalle aus Methanol um, so entstehen farblose Prismen vom Zers.-Pkt. 177—178°.

5.706 mg Sbst.: 13.97 mg CO<sub>2</sub>, 2.87 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.42, H 5.89. Gef. C 66.77, H 5.63.

Erhitzt man das Semicarbazon der Hydro-cornicularsäure mit 10-proz. Schwefelsäure etwa 2 Stdn., so liefert es farblose Nadeln vom Schmp. 133—134° (aus Schwefelkohlenstoff), die mit Hydro-cornicularsäure identisch sind.

Der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaften (Nippon-Gakusyutu-Sinkokwai) danken wir ganz ergebenst für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.