

**335. Yasuhiko Asahina und Susumu Nonomura:**  
**Untersuchungen über Flechtenstoffe, LVI. Mittel.: Über die Kon-**  
**stitution der Lobarsäure (I. Mittel.).**

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

(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

Knop<sup>1)</sup> nannte eine von ihm in *Parmelia omphalodes* Ach. (= *Lobaria adusta* Gärt.) entdeckte Säure Lobarsäure. Später hat Zopf<sup>2)</sup> die Flechten-Säure aus *Stereocaulon alpinum*, *Stereocaulon pileatum*, sowie aus einigen anderen Flechten, die er *Stereocaulsäure* nannte, mit der Lobarsäure von Knop identifiziert. Andererseits nannte Hesse<sup>3)</sup> eine aus einer südamerikanischen *Usnea*-Art (angeblich *Usnea barbata*) isolierte Säure *Usnetinsäure*, die er auch in *Stereocaulon alpinum* nachweisen konnte. Die *Usnetinsäure* von Hesse muß also mit der Lobarsäure von Knop identisch sein. Wie Zopf seinerzeit schon bemerkte, ist die Hessesche Nomenklatur nicht zweckmäßig, weil sie seit 1875 von Salkowski für ein Abbauprodukt der *Usninsäure* gebraucht wurde.

Vor einiger Zeit haben Asahina und Mitarbeiter<sup>4)</sup> in *Stereocaulon japonicum* Th. Fr. die Lobarsäure entdeckt, wobei sie Analysen-Zahlen erhielten, die besser mit der Formel  $C_{25}H_{26}O_8$  als mit der Zopfschen Formel  $C_{24}H_{26}O_8$  übereinstimmten. Wir haben nun dieselbe Säure aus weiteren *Stereocaulon*-Arten: *St. paschale* Ach., *St. exutum* Nyl. und *St. sorediferum* Hue dargestellt und durch die sorgfältig ausgeführten Analysen für sie die Zusammensetzung  $C_{25}H_{26}O_8$  festgestellt, mit der man alle Umwandlungen der Säure zwanglos erklären kann.

Die Lobarsäure ist eine Mono-carbonsäure und enthält ein Methoxyl, ein Phenol-Hydroxyl, ein Keto-Carbonyl und einen Lacton-Ring. Damit wurde die Funktion von 7 Sauerstoffatomen aufgeklärt. Der Rest, ein indifferentes Funktionatom, wird, mit Rücksicht auf das der Physodsäure ähnliche Verhalten der Lobarsäure, wohl vom Äther-Typus sein. Die alkohol. Lösung der Lobarsäure wird durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk nicht gefärbt. Bei gelindem Verseifen mit Alkali wird der Lacton-Ring aufgespalten und eine Dioxy-dicarbonsäure  $C_{25}H_{30}O_9$ , die wir *Lobariol-carbonsäure* nennen, gebildet. Die alkohol. Lösung der letzteren wird durch Eisenchlorid blauviolett, durch Chlorkalk purpurn (beim Verdünnen mit Wasser purpurviolett) gefärbt. Wäßrige Chlorkalk-Lösung löst sie mit purpurvioletter, bald verblassender Farbe.

Wird Lobarsäure mit Barytwasser gekocht, so bildet sich nach Hesse<sup>5)</sup> eine *Usnetol* genannte Substanz  $C_{23}H_{28}O_7$ , die von Zopf in *Lobariol* umgetauft wurde. Nach Zopf soll die Lobarsäure beim Kochen mit Alkalilauge eine rot werdende Lösung geben, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform grün fluoresciert. Hieraus schloß Zopf, daß dabei ein orcin-ähnlicher Körper abgespalten würde. Wir konnten nun zeigen, daß die Lobarsäure beim Kochen nicht nur mit Barytwasser, sondern auch mit Alkalilauge in

<sup>1)</sup> Ztschr. Chem. **3**, 172—176 [1872].

<sup>2)</sup> A. **317**, 133—136 [1901].

<sup>3)</sup> B. **10**, 1327 [1877]; Journ. prakt. Chem. [2] **62**, 445, 475 [1900], **68**, 25 [1903].

<sup>4)</sup> B. **66**, 1085 [1933].

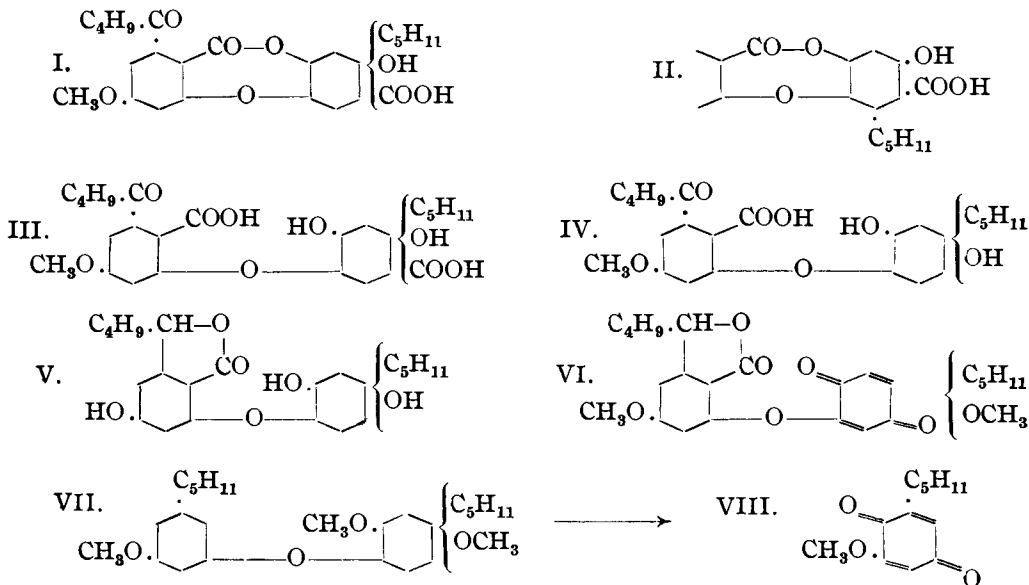
<sup>5)</sup> B. **67**, 417 [1934].

das Lobariol übergeht. Da dem letzteren die Zusammensetzung  $C_{24}H_{30}O_7$  zukommt, so ist es ein decarboxyliertes Produkt der Lobariol-carbonsäure. Die Lobarsäure ist also kein Depsid, sondern sehr wahrscheinlich ein Depsidon. Gegen Ameisensäure ist die Lobarsäure ziemlich beständig und wird erst bei längerem Kochen in das Lobariol übergeführt. Ferner soll nach Zopf sich das Lobariol mit Eisenchlorid nicht, aber mit Chlorkalk blauviolett färben, was wir nur teilweise bestätigen können. Ganz reines Lobariol färbt sich in alkohol. Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk. Alkalische Chlorkalk-Lösung löst Lobariol nur mit gelber Farbe.

Die negative Eisenchlorid-Reaktion des Lobariols deutet darauf hin, daß es aus der Lobariol-carbonsäure durch Abspaltung von einer zum Phenol-Hydroxyl benachbarten Carboxylgruppe entstanden ist. Bei der Kalischmelze wurden aus Lobarsäure *n*-Valeriansäure und Resorcin erhalten. Diese *n*-Valeriansäure ist wohl in Form einer Valeroylgruppe direkt mit dem Resorcin-Kern verknüpft, weil die Seiten-Ketten der Flechten-Depside (bzw. -Depsidone) in der Regel mit ungeraden Kohlenstoffatom-Zahlen auftreten<sup>5)</sup>. Reduziert man Lobariol mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man unter Methyl-Abspaltung ein phthalid-artiges Lacton  $C_{23}H_{28}O_6$ , das wir Nor-lobariolid nennen. Mit Hydroxylamin gibt das Lobariol ein normales Oxim, während es mit Semicarbazid (bzw. Hydrazin-Hydrat) ein Semicarbazon-anhydrid (bzw. Hydrazon-anhydrid) liefert. Die letzteren Phthalazon-Derivate sind sehr beständig gegen Alkali, so daß die Wolff-Kishnersche Reduktion nicht gelingt. Aus der Bildung des Nor-lobariolids und des Phthalazon-Derivats ist zu schließen, daß eine Carboxylgruppe in *ortho*-Stellung zur Valeroylgruppe steht. Wird der Nor-lobariolid-trimethyläther mit Chromsäure oxydiert, so entsteht ein gelbes Produkt  $C_{25}H_{30}O_7$ , welches einen zum Chinon oxydierten Kern besitzt. Wird das Lobariol nach Vorbehandlung mit heißer konz. Kalilauge (Abspaltung der Kohlensäure!) in siedendem absol. Alkohol mit Natrium reduziert und das Reduktionsprodukt methyliert, so entsteht ein öliges Produkt, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel  $C_{25}H_{36}O_4$  entspricht. Bei gelindem Oxydieren mit Chromsäure liefert es 6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon.

Auf Grund dieser experimentellen Tatsachen stellen wir vorläufig für Lobarsäure die Konstitution (I) auf. Hierbei wagen wir es nicht, den rechtsseitigen Kern durch die Struktur (II) auszudrücken, weil es uns bei der Kalischmelze nicht gelang, unter den Spaltungsprodukten das Olivetol nachzuweisen, während die Physodsäure<sup>6)</sup>, deren partielle Struktur gemäß (II) festgestellt wurde, beim Verschmelzen mit Kali leicht dasselbe Phenol liefert. Durch Aufspaltung des Depsidon-Rings entsteht die Lobariol-carbonsäure (III), die unter Decarboxylieren in das Lobariol (IV) übergeht. Dem Reduktionsprodukt des Lobariols mittels Jodwasserstoffsäure, Nor-lobariolid, welches sich nach vollständigem Methylieren zu VI oxydieren läßt, kommt also die Konstitution V zu. Durch Einwirkung von heißer, konz. Kalilauge verliert das Lobariol, wenigstens teilweise, seine Carboxylgruppe. Das so decarboxylierte Produkt sollte beim Reduzieren und darauffolgenden Methylieren die Verbindung VII liefern, aus der beim Oxydieren das 6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon (VIII) entstehen wird.

<sup>5)</sup> B. 67, 810 [1934], 68, 77 [1935].



### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktion von Stereocaulon-Arten.

Die zerkleinerten Thalli werden mit warmem Äther erschöpfend extrahiert und die beim Erkalten ausgeschiedenen Prismen (Roh-Atranorin) abfiltriert. Beim Einengen der Mutterlauge scheiden sich dann feine, kuglig gruppierte Nadeln (Roh-Lobarsäure) aus.

Flechten-Arten:	Atranorin:	Lobarsäure:
St. paschale Ach. (aus Süd-Sachalin) .....	0.7 %	1.1 %
St. exutum Nyl. (aus Hondo) .....	0.5 %	0.8 %
St. sorediiferum Hue (aus Hondo) .....	0.3 %	0.8 %

#### Atranorin.

Aus Aceton wiederholt umkrystallisiert, bildet das Atranorin aus *St. paschale* farblose, dünne Prismen vom Schmp. 195°. Sie sind halogen-frei und nehmen auch bei längerem Kochen mit Chloroform kein Chlor auf. Kalilauge löst mit gelber Farbe; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

5.53 mg Sbst.: 12.31 mg CO<sub>2</sub>, 2.50 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 60.73, H 5.05.

#### Lobarsäure.

Um etwa beigemengtes Atranorin zu entfernen, wird die Roh-Lobarsäure zunächst in verd. Bicarbonat-Lösung aufgenommen, filtriert und durch Säure wieder abgeschieden. Nach dem Umlösen aus Alkohol bildet die Lobarsäure feine, farblose Nadeln vom Schmp. 192°. Sie löst sich leicht in Äther, Aceton und Alkohol in der Wärme, etwas schwerer in heißem Benzol und Chloroform. In Petroläther und Ligroin ist sie fast unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Alkalilauge

löst mit hellgelber Farbe; beim Kochen unter Zusatz eines Tropfens Chloroform wird die Lösung rot und fluoresciert schwach grün. Die Lobarsäure enthält kein Krystallwasser und ist optisch inaktiv.

0.0556 g Sbst.: 0.1345 g CO<sub>2</sub>, 0.0295 g H<sub>2</sub>O. — 0.0539 g Sbst.: 0.1296 g CO<sub>2</sub>, 0.0277 g H<sub>2</sub>O. — 0.0664 g Sbst.: 0.0359 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1089 g Sbst.: 2.42 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.79, H 6.14, CH<sub>3</sub>O 6.79, Mol.-Gew. 456.  
Gef. „ 65.99, 65.60, „ 5.93, 5.77, „ 7.14, „ 449.

**Methylester:** Entsteht durch kurze Einwirkung von Diazo-methan auf die Lobarsäure. Farblose Nadeln vom Schmp. 122° (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk. Der Ester ist in Sodalösung unlöslich, in Alkalilauge löslich.

0.0537 g Sbst.: 0.1311 g CO<sub>2</sub>, 0.0314 g H<sub>2</sub>O. — 0.0391 g Sbst.: 0.0368 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>28</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 66.38, H 6.38, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> 13.19.  
Gef. „ 66.53, „ 6.54, „ 12.42.

**Methyläther-methylester:** Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Diazo-methan auf die Lobarsäure. Farblose Nadeln vom Schmp. 102° (aus Methanol), unlöslich in Alkalilauge.

0.0530 g Sbst.: 0.1299 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O. — 0.0237 g Sbst.: 0.0341 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 66.94, H 6.61, (CH<sub>3</sub>O) 19.21.  
Gef. „ 66.86, „ 6.88, „ 19.02.

**Mono-acetylderivat:** Entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure. Farblose Nadeln vom Schmp. 186° (aus Alkohol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

0.0500 g Sbst.: 0.1200 g CO<sub>2</sub>, 0.0273 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>27</sub>O<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>.CO). Ber. C 65.06, H 6.02. Gef. C 65.45, H 6.11.

**Mono-oxim:** Entsteht bei 1/2-stdg. Erhitzen von Lobarsäure mit Hydroxylamin-Acetat in Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmp. 193° (aus Eisessig); ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, auch in Bicarbonat löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk nicht.

0.0511 g Sbst.: 0.1200 g CO<sub>2</sub>, 0.0285 g H<sub>2</sub>O. — 0.0715 g Sbst.: 1.85 ccm N (11°, 766.6 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>N. Ber. C 63.69, H 6.15, N 2.97. Gef. C 64.06, H 6.24, N 3.09.

#### Lobariol-carbonsäure.

0.5 g Lobarsäure werden in 10 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst; nach 10 Min. wird die Lösung angesäuert, ausgeäthert und der Äther mit Bicarbonat geschüttelt. Dann wird die letztere Lösung angesäuert, ausgeäthert und der Äther-Rückstand aus heißem Benzol umgelöst. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Krystalle vom Schmp. 183°, die in Äther, Alkohol, Aceton und heißem Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blauviolett, mit Chlorkalk purpurn, beim Verdünnen mit Wasser in purpurviolett übergehend.

6.10 mg Sbst.: 14.16 mg CO<sub>2</sub>, 3.52 mg H<sub>2</sub>O. — 5.38 mg Sbst.: 12.48 mg CO<sub>2</sub>, 2.99 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 63.29, H 6.32. Gef. C 63.33, 63.28, H 6.45, 6.21.

Dimethyläther-dimethylester: Entsteht beim Permethylieren der Labariol-carbonsäure mit Diazo-methan. Farblose Blättchen vom Schmp. 104° (aus Methanol). Dieselbe Substanz wird erhalten, wenn man Methyläther-lobarsäure-methylester zuerst methanolysiert (durch kurzes Erwärmen mit methanolischem Kali) und dann das Produkt mit Diazo-methan methyliert.

5.84 mg Sbst.: 13.96 mg CO<sub>2</sub>, 3.85 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0201 g Sbst.: 0.0450 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 65.66, H 7.17, (CH<sub>3</sub>O)<sub>8</sub> 29.24. Gef. C 65.21, H 7.37, CH<sub>3</sub>O 29.55.

### Lobariol.

1 Tl. Lobarsäure wird mit 4 Tln. Barythydrat unter Zusatz von 20 Tln. Wasser 1 Stde. auf dem Drahtnetz gekocht, das braunrote Filtrat angesäuert und ausgeäthert. Der sirupöse Äther-Extrakt wird mit gesättigter Kaliumbicarbonat-Lösung umgerührt, wobei sich ein weißes, krystallinisches Pulver ausscheidet. Es wird abgesaugt, in Wasser gelöst, die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Aus der Äther-Lösung fällt beim Zusatz von Petroläther ein weißes Pulver, das, aus Benzol umkrystallisiert, ein farbloses, sandiges, krystallinisches Pulver vom Schmp. 168° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk; beim Aufstreuen auf Chlorkalk-Lösung entsteht eine gelbe Flüssigkeit. Durch Schütteln mit Bicarbonat-Lösung wird das Lobariol der ätherischen Lösung nicht entzogen, wohl aber durch Soda-Lösung.

0.0529 g Sbst.: 0.1301 g CO<sub>2</sub>, 0.0325 g H<sub>2</sub>O. — 0.0515 g Sbst.: 0.1260 g CO<sub>2</sub>, 0.0322 g H<sub>2</sub>O. — 0.0677 g Sbst.: 0.0369 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1009 g Sbst.: 2.32 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.97, H 6.97, CH<sub>3</sub>O 7.20, Mol.-Gew. 430.

Gef. „ 67.09, 66.75, „ 6.87, 6.99, „ 7.19, „ 435.

Beim Kochen mit 10-proz. Kalilauge liefert Lobarsäure ebenfalls das Lobariol.

Methylester: Entsteht durch kurze Einwirkung von Diazo-methan auf das Lobariol. Farblose Nadeln vom Schmp. 140° (aus Methanol).

5.73 mg Sbst.: 14.29 mg CO<sub>2</sub>, 3.53 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0308 g Sbst.: 0.0336 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 67.57, H 7.20, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> 13.97. Gef. C 68.03, H 6.89, CH<sub>3</sub>O 14.40.

Dimethyläther-methylester: Entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Diazo-methan auf das Lobariol. Farbloses Öl, Sdp.<sub>1</sub> gegen 130°; in Kalilauge unlöslich.

0.0358 g Sbst.: 0.0725 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub>. Ber. (CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub> 26.27. Gef. CH<sub>3</sub>O 26.73.

Mono-oxim: Entsteht bei 1-stdg. Erwärmen von Lobariol mit Hydroxylamin-Acetat in Alkohol. Zur Reinigung wird das Rohprodukt in Äther gelöst, die Äther-Lösung mit Soda-Lösung einmal gewaschen und dann verdampft. Nach dem Umlösen aus Alkohol bildet das Oxim farblose Krystalle vom Schmp. 173°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht mit Chlorkalk rötlich.

6.60 mg Sbst.: 15.54 mg CO<sub>2</sub>, 3.97 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0926 g Sbst.: 3.00 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 64.72, H 6.96, N 3.14. Gef. C 64.23, H 6.73, N 3.75.

Anhydro-Semicarbazon: Entsteht durch Einwirkung von Semicarbazid-Acetat auf das Lobariol in heißem Alkohol. Farblose Krystalle vom Schmp. 128° (aus verd. Alkohol). Bleibt beim Erhitzen mit Natriumäthylat im Rohr auf 200° (Wolffsche Reduktion) unverändert.

4.65 mg Sbst.: 10.90 mg CO<sub>2</sub>, 2.75 mg H<sub>2</sub>O. — 7.12 mg Sbst.: 16.62 mg CO<sub>2</sub>, 4.10 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>31</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 63.97, H 6.61. Gef. C 63.95, 63.68, H 6.67, 6.44.

Anhydro-Hydrazon: Entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Lobariol. Farblose Krystalle vom Schmp. 158—159° (aus verd. Alkohol). Wird beim Erhitzen mit gepulvertem Kali (Kishnersche Reduktion) nicht verändert.

4.39 mg Sbst.: 10.81 mg CO<sub>2</sub>, 2.74 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.60, H 7.04. Gef. C 67.08, H 6.98.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Lobarsäure.

5 g Lobarsäure wurden in 50 g geschmolzenes Kaliumhydroxyd in kleinen Portionen eingetragen und 15 Min. auf 200—220°, dann 15 Min. auf 250° und schließlich kurze Zeit auf 270° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser-Dampf destilliert.

*n*-Valeriansäure: Das wäßrige Destillat wurde ausgesalzen, dann ausgeäthert und der Äther mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt. Die letztere Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther-Auszug nach Verdampfen des Äthers destilliert, wobei ein farbloses, stark nach niedrigeren Fettsäuren riechendes Öl vom Sdp.<sub>10</sub> 90° (Sdp.<sub>760</sub> 186°) erhalten wurde. Ausbeute etwa 0.45 g. Im Rohr mit Anilin 3 Stdn. auf 210° erhitzt, lieferte es ein Anilid vom Schmp. 59°, welches, gemischt mit reinem *n*-Valeroylanilid, bei derselben Temperatur schmolz.

0.0461 g Sbst.: 0.1267 g CO<sub>2</sub>, 0.0341 g H<sub>2</sub>O. — 0.0519 g Sbst.: 3.6 ccm N (17°, 763.4 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. C 74.58, H 8.47, N 7.91. Gef. C 74.98, H 8.27, N 8.04.

Resorcin: Die nicht flüchtige, saure Lösung wurde ausgeäthert und der Äther-Auszug nacheinander mit Bicarbonat-, Soda- und Ätzkali-Lösung geschüttelt. Die letzteren beiden Schüttel-Flüssigkeiten wurden angesäuert, ausgeäthert und der Äther-Extrakt unter 10 mm Druck destilliert, wobei ein bald erstarrendes Produkt erhalten wurde. Aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umgelöst, bildete es farblose Krystalle vom Schmp. 107°. Eine Mischprobe mit Resorcin (Schmp. 111°) schmolz bei 107°. Das daraus nach Schotten-Baumann dargestellte Benzoylderivat wurde bei 117° flüssig; eine Mischprobe mit Dibenzoyl-resorcin zeigte keine Schmp.-Depression.

Reduktion des Lobariols mit Jodwasserstoffsäure: Bildung von Nor-lobariolid. 3 g Lobariol werden in 20 ccm Jodwasserstoffsäure (*d* = 1.7) eingetragen und unter Zusatz von 0.5 g rotem Phosphor 10 Stdn. gedaut. Dann wird das Produkt mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung, nach Waschen mit Bisulfit-Lösung, verdampft. Aus Eisessig umgelöst, bildet das Produkt farblose Krystalle vom Schmp. 210°, die in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslich sind. Die alkohol.

Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk. In Soda-Lösung ist die Substanz etwas, in Alkalilauge leicht, in Bicarbonat-Lösung nicht löslich.

4.330 mg Sbst.: 10.990 mg CO<sub>2</sub>, 2.680 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 69.00, H 7.00. Gef. C 69.24, H 6.90.

Tribromid: Dargestellt durch Einwirkung von Brom in Eisessig. Farblose Nadeln vom Schmp. 211° (aus Äther).

2.85 mg Sbst.: 4.54 mg CO<sub>2</sub>, 0.92 mg H<sub>2</sub>O. — 5.07 mg Sbst.: 4.46 mg AgBr (nach Carius).

C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>3</sub>. Ber. C 43.33, H 3.92, Br 37.67. Gef. C 43.43, H 3.61, Br 37.24.

#### Oxydation des permethylierten Nor-lobariolids.

Wird Nor-lobariolid (0.2 g) in Äther gelöst, die Lösung mit einem Überschuß von Diazo-methan versetzt und nach einigem Stehen verdampft, so entsteht ein in Kalilauge unlösliches Öl. Es wird in Eisessig aufgenommen, mit einer konz. Eisessig-Lösung von 3 g Natriumbichromat versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Setzt man dem eingeeengten Äther-Auszug etwas Ligroin zu, so erhält man nach einigem Stehen einen krystallinen Niederschlag, der nach dem Umlösen aus Äther + Petroläther schöne, gelbe Prismen vom Schmp. 138—139° bildet, die Fehlingsche Lösung reduzieren und sich beim Verreiben mit festem Kali grün färben.

3.610 mg Sbst.: 8.950 mg CO<sub>2</sub>, 2.130 mg H<sub>2</sub>O. — 4.630 mg Sbst.: 5.130 mg AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 67.88, H 6.78, (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub> 14.02. Gef. C 67.61, H 6.60, CH<sub>3</sub>O 14.25.

#### Alkalische Reduktion von Lobariol.

2 g Lobariol wurden in 30 ccm 50-proz. Kalilauge gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre 3 Stdn. gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der Äther-Auszug mit Soda-Lösung geschüttelt, die etwa noch vorhandene Carbonsäure entfernen sollte. Die im Äther verbleibende phenolische Substanz wurde in Alkalilauge gelöst und unter Zusatz von Natrium-amalgam 2 Tage bei 15—20° geschüttelt. Dieses Reduktionsprodukt wurde wieder durch Ansäuern abgetrennt, in absol. Alkohol gelöst und unter Zusatz von überschüssigem Natrium 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Dann wurde die alkohol. Lösung mit Kohlensäure gesättigt, abfiltriert und unter vermindertem Druck abgedampft. Schließlich wurde der Rückstand in trockenem Äther gelöst, mit Diazo-methan versetzt und das so erhaltene, in Alkalilauge unlösliche Methyl-Derivat im Vakuum destilliert, wobei sich ein von 140—160° (1 mm) übergehendes, hell gelbliches Öl in kleiner Menge erhalten ließ.

4.080 mg Sbst.: 11.150 mg CO<sub>2</sub>, 3.320 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0497 g Sbst.: 0.0792 g AgJ.

C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.00, H 9.00, (CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub> 23.25. Gef. C 74.46, H 9.09, CH<sub>3</sub>O 21.04.

Beim Oxydieren mit Chromsäure in Eisessig lieferte dieses Produkt gelbe Nadeln vom Schmp. 63° (aus Ligroin). Eine Mischprobe mit dem 6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon<sup>7)</sup> zeigte keine Schmp.-Depression.

<sup>7)</sup> B. 68, 74 [1935].