

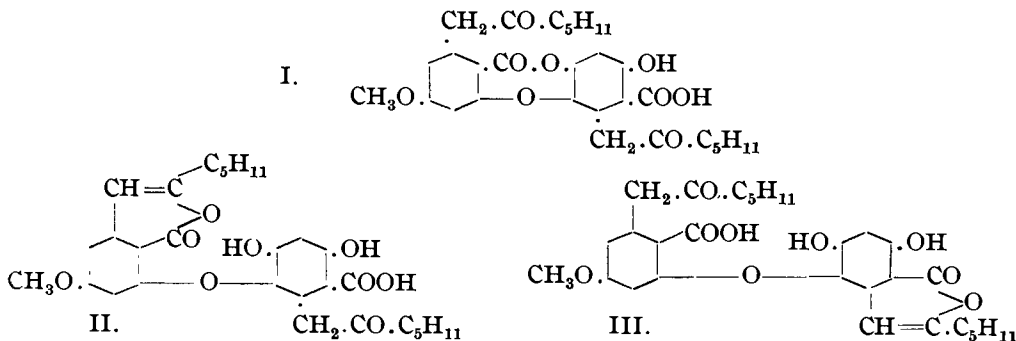
395. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LIX. Mitteil.: Über die Nicht-Existenz der γ -Collatolsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Wie wir¹⁾ angegeben haben, liefert der α -Collatolsäure-methylester (I) beim Verseifen mit verd. Alkali ein Isomeres der α -Säure, die β -Collatolsäure (Schmp. 162⁰), während er bei 2-tägigem Stehen in Pyridin in ein zweites Isomeres, die γ -Collatolsäure (Schmp. 140—141⁰), übergeht. Zur Erklärung des strukturellen Unterschiedes zwischen der β - und γ -Collatolsäure haben wir²⁾ damals die verschiedene Stellung des Lactonrings herangezogen und die beiden Säuren durch die Formeln II und III ausgedrückt. Inzwischen haben wir gefunden, daß die α -Collatolsäure bei längerem Stehen der Bicarbonat-Lösung vollständig in die β -Collatolsäure übergeht. Die früher bei der Darstellung der α -Collatolsäure isolierte β -Collatolsäure (Substanz B) ist also nicht als ein nativer Bestandteil, sondern als ein beim Lösen von α -Collatolsäure in Bicarbonat isomerisiertes Kunstprodukt aufzufassen. Bei raschem Aufarbeiten wird dabei die Bildung der β -Collatolsäure vollständig unterdrückt.

Zum Charakterisieren der β -Collatolsäure eignet sich am besten ihr Methylester (Schmp. 75⁰). Beim Permethylieren mittels Diazo-methans entsteht sowohl aus α - als auch aus β -Collatolsäure ein und derselbe Dimethyläther-methylester vom Schmp. 114⁰, denn die α -Collatolsäure wird durch Einwirkung von überschüssigem Diazo-methan unter Depsidonring-Spaltung und Umlactonierung (β -Collatolsäure-Bildung!) methyliert.

Es hat sich nun gezeigt, daß die sog. γ -Collatolsäure gar kein einheitliches Produkt, sondern mehr oder weniger mit α -Collatolsäure verunreinigte β -Collatolsäure ist. Bei wiederholtem Umlösen aus Benzol läßt sich nämlich aus dem γ -Collatolsäure-Präparat reine β -Collatolsäure isolieren. Andererseits konnten wir aus der γ -Collatolsäure beim Permethylieren mit Diazo-methan fast quantitativ Dimethyläther- β -collatolsäure-methylester gewinnen. Wäre γ -Collatolsäure ein Struktur-isomeres der β -Collatolsäure, etwa im Sinne der Konstitutionsformeln II und III, so müßten die Permethyl-Derivate verschieden sein. Die γ -Collatolsäure existiert mithin nicht und ist aus der Literatur zu streichen. Dann bleibt für die β -Collatolsäure nur noch die Konstitution II, denn die α -Collatolsäure liefert bei stufenweisem Methylieren mit Diazo-methan zunächst den Methylester (I), dann den Monomethyläther-methylester und endlich den Dimethyläther-methylester vom Schmp. 114⁰ (= Dimethyläther- β -collatolsäure-methylester).



¹⁾ B. 66, 649 [1933].

²⁾ B. 67, 163 [1934].

Beschreibung der Versuche. β -Collatolsäure.

Zur Darstellung der Säure kann man den α -Collatolsäure-methylester mit warmem alkohol. Kali verseifen; einfacher aber nimmt man die α -Collatolsäure in mäßig konzentrierter Bicarbonat-Lösung auf, läßt einige Tage stehen und säuert an. Wiederholt aus Benzol umgelöst, bildet die β -Collatolsäure farblose Prismen vom Schmp. 165° (früher 162°). Sie ist in Alkohol, Aceton und Chloroform leicht, in kaltem Äther ziemlich schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk rötlich.

4.175 mg Sbst.: 10.105 mg CO₂, 2.380 mg H₂O.

C₂₀H₃₄O₉. Ber. C 66.12, H 6.51. Gef. C 66.01, H 6.38.

Methylester: Dargestellt durch Hinzufügen von Diazo-methan bis zur bleibenden Gelbfärbung und rasches Entfernen des Überschusses. Farblose Nadeln vom Schmp. 75° (aus Methanol). Leicht löslich in den meisten Solvenzien; gibt dieselbe Farbenreaktion wie die Säure.

4.375 mg Sbst.: 10.690 mg CO₂, 2.543 mg H₂O.

C₃₀H₃₈O₉. Ber. C 66.63, H 6.71. Gef. C 66.64, H 6.50.

Dimethyläther-methylester: Dargestellt durch 2-tägiges Einwirkenlassen von überschüssigem Diazo-methan auf die β -Collatolsäure in Äther. Farblose Prismen vom Schmp. 114° (aus Alkohol). Eine Mischprobe mit dem aus der α -Collatolsäure erhaltenen Permethyloxy-Produkt zeigte keine Schmp.-Depression.

4.430 mg Sbst.: 10.985 mg CO₂, 2.800 mg H₂O.

C₃₂H₄₀O₉. Ber. C 67.57, H 7.09. Gef. C 67.63, H 7.07.

 γ -Collatolsäure.

Wie früher angegeben, haben wir eine Pyridin-Lösung der α -Collatolsäure nach 2-tägigem Stehen in der Kälte vorsichtig angesäuert und den Niederschlag ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, die letztere angesäuert und ausgeäthert. Wird das so erhaltene, sog. γ -Collatolsäure-Präparat, aus Benzol umgelöst, so schmilzt die zuerst pulvrig ausgeschiedene Substanz gegen 136°, während die später ausgeschiedenen prismatischen Krystalle ziemlich scharf bei 162° flüssig werden. Bei nochmaligem Umlösen aus Benzol lieferten die beiden Fraktionen farblose Prismen vom Schmp. 165°, die durch gleiche Löslichkeit, gleiches Verhalten und Misch-Schmp.-Bestimmung als identisch mit β -Collatolsäure erkannt wurden.

Permethylierung der rohen γ -Collatolsäure: 0.1 g γ -Collatolsäure-Präparat (Schmp. gegen 140°) wurde in Äther gelöst, mit Diazo-methan bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt und 2 Tage stehen gelassen. Die immer noch gelbe Lösung wurde verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert, wobei farblose Prismen vom Schmp. 114° erhalten wurden. Ausbeute etwa 0.09 g. Eine Mischprobe mit Dimethyläther- β -collatolsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression.