

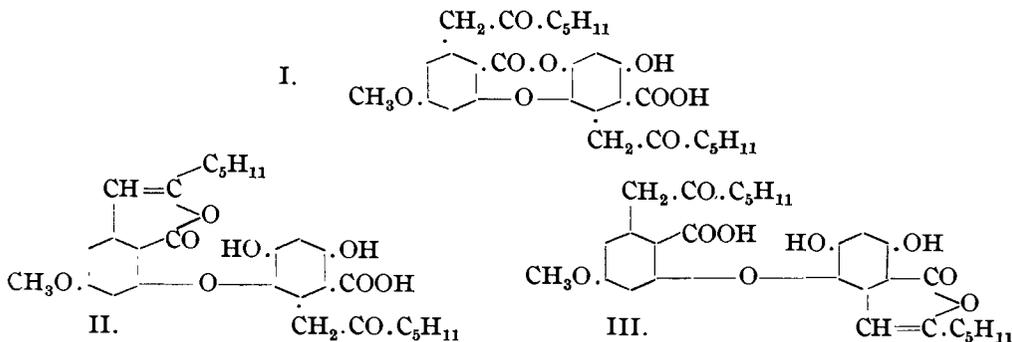
### 395. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LIX. Mitteil.: Über die Nicht-Existenz der $\gamma$ -Collatolsäure.

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

Wie wir<sup>1)</sup> angegeben haben, liefert der  $\alpha$ -Collatolsäure-methylester (I) beim Verseifen mit verd. Alkali ein Isomeres der  $\alpha$ -Säure, die  $\beta$ -Collatolsäure (Schmp. 162<sup>0</sup>), während er bei 2-tägigem Stehen in Pyridin in ein zweites Isomeres, die  $\gamma$ -Collatolsäure (Schmp. 140—141<sup>0</sup>), übergeht. Zur Erklärung des strukturellen Unterschiedes zwischen der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Collatolsäure haben wir<sup>2)</sup> damals die verschiedene Stellung des Lactonrings herangezogen und die beiden Säuren durch die Formeln II und III ausgedrückt. Inzwischen haben wir gefunden, daß die  $\alpha$ -Collatolsäure bei längerem Stehen der Bicarbonat-Lösung vollständig in die  $\beta$ -Collatolsäure übergeht. Die früher bei der Darstellung der  $\alpha$ -Collatolsäure isolierte  $\beta$ -Collatolsäure (Substanz B) ist also nicht als ein nativer Bestandteil, sondern als ein beim Lösen von  $\alpha$ -Collatolsäure in Bicarbonat isomerisiertes Kunstprodukt aufzufassen. Bei raschem Aufarbeiten wird dabei die Bildung der  $\beta$ -Collatolsäure vollständig unterdrückt.

Zum Charakterisieren der  $\beta$ -Collatolsäure eignet sich am besten ihr Methylester (Schmp. 75<sup>0</sup>). Beim Permethylieren mittels Diazo-methans entsteht sowohl aus  $\alpha$ - als auch aus  $\beta$ -Collatolsäure ein und derselbe Dimethyläther-methylester vom Schmp. 114<sup>0</sup>, denn die  $\alpha$ -Collatolsäure wird durch Einwirkung von überschüssigem Diazo-methan unter Depsidonring-Spaltung und Umlactonierung ( $\beta$ -Collatolsäure-Bildung!) methyliert.

Es hat sich nun gezeigt, daß die sog.  $\gamma$ -Collatolsäure gar kein einheitliches Produkt, sondern mehr oder weniger mit  $\alpha$ -Collatolsäure verunreinigte  $\beta$ -Collatolsäure ist. Bei wiederholtem Umlösen aus Benzol läßt sich nämlich aus dem  $\gamma$ -Collatolsäure-Präparat reine  $\beta$ -Collatolsäure isolieren. Andererseits konnten wir aus der  $\gamma$ -Collatolsäure beim Permethylieren mit Diazo-methan fast quantitativ Dimethyläther- $\beta$ -collatolsäure-methylester gewinnen. Wäre  $\gamma$ -Collatolsäure ein Struktur-isomeres der  $\beta$ -Collatolsäure, etwa im Sinne der Konstitutionsformeln II und III, so müßten die Permethyl-Derivate verschieden sein. Die  $\gamma$ -Collatolsäure existiert mithin nicht und ist aus der Literatur zu streichen. Dann bleibt für die  $\beta$ -Collatolsäure nur noch die Konstitution II, denn die  $\alpha$ -Collatolsäure liefert bei stufenweisem Methylieren mit Diazo-methan zunächst den Methylester (I), dann den Monomethyläther-methylester und endlich den Dimethyläther-methylester vom Schmp. 114<sup>0</sup> (= Dimethyläther- $\beta$ -collatolsäure-methylester).



<sup>1)</sup> B. 66, 649 [1933].

<sup>2)</sup> B. 67, 163 [1934].

**Beschreibung der Versuche.** $\beta$ -Collatolsäure.

Zur Darstellung der Säure kann man den  $\alpha$ -Collatolsäure-methylester mit warmem alkohol. Kali verseifen; einfacher aber nimmt man die  $\alpha$ -Collatolsäure in mäßig konzentrierter Bicarbonat-Lösung auf, läßt einige Tage stehen und säuert an. Wiederholt aus Benzol umgelöst, bildet die  $\beta$ -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 CO<sub>2</sub>, 2.380 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 2.543 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>9</sub>. 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  $\beta$ -Collatolsäure in Äther. Farblose Prismen vom Schmp. 114° (aus Alkohol). Eine Mischprobe mit dem aus der  $\alpha$ -Collatolsäure erhaltenen Permethyloxy-Produkt zeigte keine Schmp.-Depression.

4.430 mg Sbst.: 10.985 mg CO<sub>2</sub>, 2.800 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>9</sub>. Ber. C 67.57, H 7.09. Gef. C 67.63, H 7.07.

 $\gamma$ -Collatolsäure.

Wie früher angegeben, haben wir eine Pyridin-Lösung der  $\alpha$ -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.  $\gamma$ -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  $\beta$ -Collatolsäure erkannt wurden.

Permethylierung der rohen  $\gamma$ -Collatolsäure: 0.1 g  $\gamma$ -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- $\beta$ -collatolsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression.