

d-Proto-lichesterinsäure.

Dihydro-Derivat: Wird die *d*-Proto-lichesterinsäure in gleicher Weise wie die *l*-Säure katalytisch hydriert, so wird das Dihydro-Derivat vom Schmp. 106° erhalten.

0.3815 g Sbst., in Chloroform zu 15 ccm gelöst (1 dm, 15°): $\alpha_D = +0.88^\circ$, $[\alpha]_D^{15} = +34.60^\circ$.

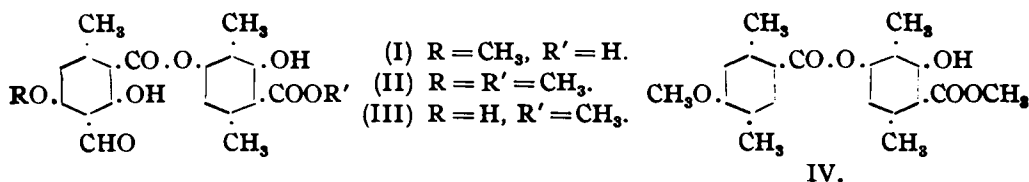
Pyrazolin-Derivat: Wurde durch Einwirkung von Diazo-methan auf *d*-Proto-lichesterinsäure erhalten. Farblose, winzige Blättchen vom Schmp. 54—55°.

0.0796 g Sbst., in Chloroform zu 1 ccm gelöst (1 dm, 18°): $\alpha_D = +15.17^\circ$; $[\alpha]_D^{18} = +190.60^\circ$.

19. Yasuhiko Asahina, Yaitiro Tanase und Iitiro Yosioka: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXIII. Mittel.: Über die Bestandteile der Baeomyces-Arten.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 29. November 1935.)

Unlängst haben Koller und Maas¹⁾ eine Arbeit über den Inhaltsstoff der *Baeomyces roseus* Pers. publiziert. Sie fanden darin ein Depsid, die „Baeomycessäure“ (I), die zum Atranorin in so naher Beziehung steht, daß sie anstatt des Ester-Methyls im Atranorin lediglich ein zur Depsid-Bindung *para*-ständiges Äther-Methyl besitzt. Fast zur gleichen Zeit haben wir uns mit der Untersuchung von *Baeomyces placophyllus* Ach. beschäftigt und darin Stictinsäure aufgefunden. Veranlaßt durch die Arbeit von Koller und Maas, haben wir auch *Baeomyces roseus* Pers. aus Japan chemisch untersucht und das Vorhandensein von Baeomycessäure bestätigt. Unser Präparat der Baeomycessäure schmilzt bei 222° unter Gas-Entwicklung, also etwa 10° tiefer als Koller und Maas angeben. Das Anil schmilzt aber übereinstimmend mit den genannten Forschern bei 211°. Zur Identifizierung ist der Methylester vom Schmp. 207° (II) geeigneter. Analog wie das Atranorin (III) bei der katalytischen Reduktion Nor-barbatinsäure-methylester²⁾ gibt, wird auch der Baeomycessäure-methylester in den Barbatinsäure-methylester (IV) übergeführt. Ferner haben wir durch partielle Methylierung das Atranorin (III) in den Baeomycessäure-methylester übergeführt. Hierdurch wurde die von Koller und Maas aufgestellte Konstitutionsformel weiter gesichert.



¹⁾ Monatsh. Chem. 66, 57 [1935].

²⁾ B. 66, 897 [1933].

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Baeomyces placophyllus* Ach.

90 g mit Erde vermischte Thalli wurden zunächst mit Äther und dann mit Aceton erschöpfend extrahiert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung verblieb kein nennenswerter Rückstand.

Stictinsäure: Beim Einengen des Aceton-Extraktes wurde eine krystallinische Substanz (0.3 g) erhalten, die nach dem Umlösen aus 80-proz. Aceton farblose Nadeln bildete. Sie verfärbte sich gegen 230° und schmolz bei 272° unter Gas-Entwicklung. In den meisten Lösungsmitteln ist sie schwer löslich; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Alkalilauge löst mit gelber Farbe, konz. Schwefelsäure mit anfangs gelber, dann roter Farbe.

3.600 mg Sbst. (10 Stdn. bei 110° getrocknet): 7.740 mg CO₂, 1.135 mg H₂O. — 2.920 mg Sbst.: 1.700 mg AgJ.

C₁₉H₁₄O₈. Ber. C 59.06, H 3.63, OCH₃ 8.03.

Gef. „ 58.64, „ 3.53, „ 7.65.

Tetraacetyl-Derivat: 0.1 g der Säure wurde in 5 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei sich die Substanz allmählich auflöste. Nach 4 Stdn. wurde das Produkt durch Wasser-Zusatz abgeschieden und aus Aceton umgelöst, wobei farblose Blättchen vom Schmp. 224—225° erhalten wurden. Eine Mischprobe mit Tetraacetyl-stictinsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Extraktion von *Baeomyces roseus* Pers.

4 kg stark mit Erde verunreinigte Flechte, die wir in Kirihuri-Nikko gesammelt hatten, wurden mit Äther erschöpfend extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Bicarbonat geschüttelt und der Auszug angesäuert. Der so erhaltene, schmutzig grüne Niederschlag (etwa 5 g) wurde in Aceton gelöst und durch Kohle entfärbt; beim Einengen schieden sich 1.5 g noch etwas gefärbte Krystalle aus.

Baeomycessäure: Aus 80-proz. Aceton wiederholt umkrystallisiert, bildet die oben erhaltene Substanz farblose, kurze Prismen, die sich bei 222° unter Gas-Entwicklung zersetzen. Alkalilauge, sowie konz. Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett.

3.595 mg Sbst.: 8.055 mg CO₂, 1.525 mg H₂O. — 3.150 mg Sbst.: 1.890 mg AgJ.

C₁₉H₁₈O₈. Ber. C 60.96, H 4.83, OCH₃ 8.28.

Gef. „ 61.11, H 4.75, „ 7.89.

Anil: 50 mg Baeomycessäure wurden in heißem Aceton gelöst, und mit 3 Tropfen Anilin versetzt; die eingeeengte Lösung schied eine gelbe Substanz vom Schmp. 205° ab, die, aus Aceton umgelöst, schön gelbe Prismen vom Schmp. 211° (unt. Zers.) bildete. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid braunrot.

3.555 mg Sbst.: 8.670 mg CO₂, 1.665 mg H₂O.

C₂₂H₂₂O₇N. Ber. C 66.78, H 5.16. Gef. C 66.61, H 5.25.

Methylester: 0.8 g Säure wurden in Aceton gelöst, mit Diazo-methan in Äther bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, dann sofort durch Zutropfen von Eisessig entfärbt und verdampft. Der Rückstand wurde mit Bicarbonat-Lösung gewaschen und das Ungelöste aus Aceton umkrystallisiert, wobei

0.6 g farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 207° erhalten wurden. Die Substanz löst sich in Alkalilauge mit gelber Farbe, die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot.

3.545 mg Sbst.: 8.055 mg CO₂, 1.650 mg H₂O. — 3.105 mg Sbst.: 3.715 mg AgJ.

C₂₀H₂₀O₈. Ber. C 61.84, H 5.21, (OCH₃)₂ 15.98.

Gef. „ 61.97, „ 5.21, „ 16.16.

Katalytische Reduktion des Baeomycessäure-methylesters: Barbatinsäure-methylester.

0.5 g Baeomycessäure-methylester wurden in 20 ccm Eisessig eingetragen, mit Palladium-Kohle (dargestellt aus 0.3 g Kohle + 3 ccm 1-proz. PdCl₂-Lösung + 10 ccm Eisessig) versetzt und in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt, wobei innerhalb von 5 Stdn. 60 ccm (2 Mol.) Wasserstoff verbraucht wurden. Dann wurde die Kohle abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mit Aceton extrahiert. Der beim Verdampfen des Acetons verbleibende Rückstand bildete nach dem Umlösen aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 173°. Sie sind in Benzol, Aceton, Alkohol und Methanol, namentlich in der Wärme, leicht, in Äther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Alkalilauge löst farblos. Eine Mischprobe mit Barbatinsäure-methylester (Schmp. 173°) zeigt keine Schmp.-Depression.

3.615 mg Sbst.: 8.475 mg CO₂, 1.875 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇. Ber. C 64.14, H 5.97. Gef. C 63.94, H 5.80.

Partielle Methylierung des Atranorins: Bildung des Baeomycessäure-methylesters.

3 g chlor-freies Atranorin wurden in 100 ccm Aceton gelöst und unter Zusatz von 10 g Jodmethyl und 4 g Silbercarbonat auf dem Wasserbade 10 Stdn. erhitzt. Dann wurden noch 8 g Jodmethyl hinzugefügt und wiederum 10 Stdn. erhitzt. Schließlich wurde die Lösung filtriert, verdampft und der Rückstand mit 5-proz. Kalilauge extrahiert. Beim Ansäuern der gelben, alkalischen Lösung schieden sich etwa 2 g methyliertes Produkt ab, das beim Umlösen aus Aceton in farblosen Prismen kristallisierte, die für sich oder gemischt mit Baeomycessäure-methylester bei 207° schmolzen.

4.050 mg Sbst.: 9.146 mg CO₂, 1.950 mg H₂O.

C₂₀H₂₀O₈. Ber. C 61.85, H 5.19. Gef. C 61.58, H 5.37.