

Fencholessigsäure-äthylester: Durch übliche Veresterung der Säure mit Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff. Ausb. 80%. Farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.₁₀ 146—148°.

0.3531 g Sbst. verbr. zur Verseifung 15.65 ccm n_{10}^2 -NaOH.

$C_{14}H_{26}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 226.2, gef. 225.7.

2-Fenchol-äthanol wurde sowohl aus der Grignard-Verbindung des Fencholchlorids durch Einwirkung von Äthylenoxyd, als auch durch Reduktion des Fencholessigsäure-äthylesters mit Natrium in absol. Alkohol gewonnen. Im ersten Falle wurden kaum 5%, im zweiten 76% Ausb. erzielt. Farblose Flüssigkeit von starkem Rosenduft, Sdp.₁₀ 134—135°. n_D^{20} 1.4761.

0.1710 g Sbst. verbr. 9.4 ccm n_{10}^2 -NaOH.

$C_{12}H_{24}O$. Ber. Mol.-Gew. 184.2, gef. 181.9.

2-Fenchol-äthylchlorid durch PCl_5 aus dem Fencholäthanol. Ausb. 65%. Farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₀ 120—126°.

Natriumsalz der Fencholäthylsulfonsäure aus Fencholäthylchlorid durch 48-stdg. Kochen mit 50-proz. Natriumsulfit. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgezogen, zur Trockne gedampft und mit 80-proz. Alkohol extrahiert. Das extrahierte Na-Salz ist mehrmals aus absol. Alkohol umkrystallisiert worden. Ausb. 50%. Farblose Krystalle, sehr hygroskopisch.

0.2573, 0.2210 g Sbst.: 0.0661, 0.0580 g Na_2SO_4 .

$C_{12}H_{23}SO_3Na$. Ber. Na 8.51. Gef. Na 8.31, 8.50.

256. Yasuhiko Asahina und Shoji Shibata: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XCIV. Mittel.: Über das Vorkommen der Thelephorsäure in den Flechten.

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

(Eingegangen am 9. Juni 1939.)

Die Flechte *Lobaria retigera* Trév. enthält neben einer farblosen Säure¹⁾ einen schwarzvioletten Farbstoff. Dieser befindet sich in den schwarzvioletten Rhizinen, die in dem netzförmigen Kanal der Thallus-Unterseite wachsen. Werden nämlich die vom Thallus abgekratzten Rhizinen auf einem Objektträger unter dem Deckgläschen mit ein paar Tropfen Pyridin versetzt und nach kurzem Sieden über einer Mikroflamme stehen gelassen, so krystallisiert der Farbstoff in dunklen Stäbchen aus. Auf gleiche Weise läßt sich derselbe Farbstoff in den Rhizinen von *Lobaria pulmonaria* f. *hypomela* mikrochemisch nachweisen.

Da nicht nur die äußere Gestalt, sondern auch die chemischen Eigenschaften dieses Farbstoffes denjenigen des von Kögl, Erxleben und Jänecke²⁾ strukturell aufgeklärten Pilz-Farbstoffes, der Thelephorsäure, sehr ähnlich waren, so erschien es uns zweckmäßig, die Thelephorsäure aus dem Pilz mit dem Flechten-Farbstoff zu vergleichen. Bei der Extraktion von einem Stück (1.35 g) *Thelephora palmata* aus Japan nach Kögl und Mitarbeitern mit Pyridin konnten wir 13 mg Thelephorsäure isolieren, die tatsächlich in allen Einzelheiten dem Flechten-Farbstoff gleicht. Auch

¹⁾ Unveröffentlichte Arbeit von Asahina, Yamazaki u. Kaneko.

²⁾ A. 482, 105—119 [1930].

stimmten die Debye-Scherrerschen Interferenzbilder der Röntgenstrahlen bei beiden Präparaten vollständig überein.

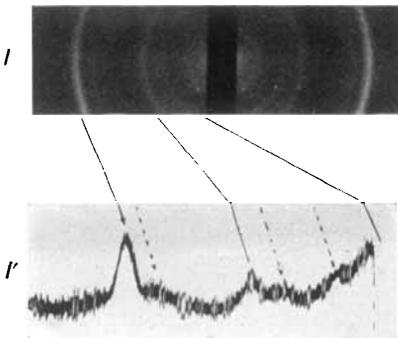


Abbildung I. Debye-Scherrersches Interferenzbild der Thelephorsäure aus dem Pilz.

Abbildung. I'. Mikrophotometrische Kurve desselben.

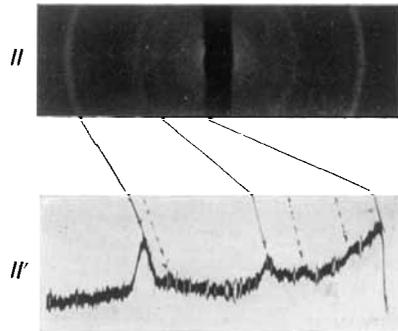


Abbildung II. Debye-Scherrersches Interferenzbild der Thelephorsäure aus der Flechte.

Abbildung. II'. Mikrophotometrische Kurve desselben.

Bei der Elementaranalyse haben Kögl und Mitarbeiter ihr Präparat bei 100° im Vakuum über P_2O_5 getrocknet und auf die Formel $C_{20}H_{12}O_9$ gut stimmende Werte erhalten. Unter denselben Bedingungen fanden wir in unseren Präparaten immer einen Mehrgehalt von einem Mol. Wasser. Im Vakuum bei $150-160^{\circ}$ getrocknet, erlitten sie Gewichtsverluste, die genau einem Mol. Wasser entsprachen. Bei der Analyse gab jedoch die so getrocknete Substanz immer noch einen etwas zu niedrigen Kohlenstoffwert. Wahrscheinlich ist die entwässerte Substanz äußerst hygroskopisch und zieht rasch wieder Feuchtigkeit an. Bei 180° getrocknet, trat schon eine Zersetzung ein. Zur weiteren Identifizierung haben wir daher das in orangegelben Nadeln kristallisierende Triacetyl-Derivat sowie die farblose Pentaacetyl-leukothelephorsäure dargestellt.

Beschreibung der Versuche.

Thelephorsäure aus *Lobaria retigera*.

Das uns zur Verfügung gestellte Exemplar von *Lobaria retigera* wurde in Formosa geerntet und war an der Unterseite mit schwarzvioletten Rhizinen versehen. Schon während der kontinuierlichen Extraktion mit heißem Aceton schieden sich winzige, dunkle Kryställchen ab, die noch heiß abfiltriert wurden. Im Filtrat befand sich eine farblose Säure, auf die wir später noch zurückkommen werden. Ausb. an Farbstoff 0.013% ¹⁾.

Aus heißem Pyridin 3- bis 4-mal ungelöst, bildet der Farbstoff glänzende, schwarzviolette Prismen, deren Habitus dem der Häminkrystalle ähnlich ist. Die Substanz ist bei 350° noch nicht geschmolzen.

Der Farbstoff ist in Bicarbonatlösung fast unlöslich. Eine 5-proz. Soda-lösung löst ihn nur wenig, wobei die Lösung schwach grünlichblau wird. Auch in Alkalilauge ist er schwer löslich, die Lösung ist gelbgrün gefärbt. Der Farbstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich,

leicht aber in heißem Pyridin. Die Pyridinlösung ist violettrot gefärbt und geht durch Wasser-Zusatz in Kornblumenblau über. Diese blaue Lösung wird durch Natriumhydrosulfit farblos, nimmt aber durch Schütteln mit Luft und weiteres Verdünnen mit Wasser wieder die ursprüngliche blaue Farbe an. Mit dem Zeißschen Mikro-Spektroskop zeigt eine verdünnte Pyridinlösung des Farbstoffs die maximale Absorption ungefähr bei 495 m μ .

3.605, 2.908 mg Sbst. (bei 110° über P₂O₅ getrocknet): 7.685, 6.210 mg CO₂, 1.030, 0.760 mg H₂O. — 4.949 mg Sbst.: 0.230 mg Gewichtsverlust (8 Stdn. im Vak. bei 150° über P₂O₅ getrocknet).

C₂₀H₁₂O₉ + 1 H₂O. Ber. C 57.99, H 3.41, H₂O 4.34.
Gef. „ 58.14, 58.24, „ 3.20, 2.92, „ 4.65.

4.005 mg Sbst. (wasserfrei): 8.795 mg CO₂, 0.940 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O₉. Ber. C 60.60, H 3.03. Gef. C 59.89, H 2.63.

Triacetyl-thelephorsäure.

48 mg Thelephorsäure aus der Flechte wurden in 5 ccm Acetanhydrid suspendiert und unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure 1 Stde. gekocht. Der erhaltene orangegelbe Niederschlag wurde mit Wasser und dann mit Alkohol ausgewaschen und aus heißem Nitrobenzol umgelöst. Die so gereinigte Substanz bildet orangegelbe Nadeln, die sich bei 330° zersetzen. Ausb. 38 mg.

3.715 mg Sbst. (im Vak. bei 120° über P₂O₅ getrocknet): 8.200 mg CO₂, 1.100 mg H₂O.

C₂₆H₁₈O₁₂. Ber. C 59.77, H 3.47. Gef. C 60.20, H 3.31.

Pentaacetyl-leuko-thelephorsäure.

155 mg Thelephorsäure aus der Flechte, 0.5 g Zinkstaub und 0.1 g Natriumacetat wurden in 30 ccm Acetanhydrid eingetragen und 2 Stdn. gekocht, wobei sich aus der entfärbten Lösung farblose Krystalle ausschieden. Nach dem Erkalten wurde das Produkt samt dem Zinkschlamm abgesaugt, nacheinander mit Wasser, absol. Alkohol und Äther ausgewaschen und durch Extraktion mit heißem Nitrobenzol von Zink getrennt. Die aus dem Nitrobenzol ausgeschiedene Substanz bildet bei wiederholtem Umlösen aus Nitrobenzol farblose Nadeln, die sich gegen 320° bräunen, aber auch bei 340° nicht schmelzen.

3.635 mg Sbst. (im Vak. bei 120° über P₂O₅ getrocknet): 7.930 mg CO₂, 1.255 mg H₂O.

C₃₀H₂₄O₁₄. Ber. C 59.21, H 3.95. Gef. C 59.50, H 3.86.

Thelephorsäure aus Thelephora palmata.

Man digerierte 1.35 g des Pilzes 16 Stdn. in kochendem Pyridin und ließ erkalten. Aus der so erhaltenen dunkelbraunroten Lösung schieden sich winzige, schwarzviolette Prismen aus, die nochmals aus Pyridin umgelöst wurden. Genau so wie bei dem Farbstoff aus der Flechte geprüft, zeigte die Thelephorsäure aus dem Pilz die maximale Absorption bei 495 m μ . Das Debye-Scherrersche Interferenzbild der Thelephorsäure stimmte mit dem des aus der Flechte erhaltenen Farbstoffs vollständig überein.

3.785 mg Sbst. (im Vak. bei 110° über P₂O₅ getrocknet): 8.080 mg CO₂, 1.150 mg H₂O.

C₂₀H₁₂O₉ + 1 H₂O. Ber. C 57.99, H 3.41. Gef. C 58.22, H 3.40.

Die Aufnahme der Röntgendiagramme nach dem Debye-Scherrer-Verfahren verdanken wir Hrn. A. Watanabe, Wissenschaftl. Laborat. d. Firma Chobei Takeda, Osaka.