

Über die Ramalinsäure

Von

GEORG KOLLER, ERICH KRAKAUER und KARL PÖPL

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. November 1933)

In der *Ramalina farinacea* (L.) haben ZOPF und O. HESSE eine Flechtensäure aufgefunden, die sogenannte Ramalinsäure, welche große Ähnlichkeit mit der Zetrarsäure aufweist¹.

Während ZOPF nun die Annahme macht, daß die Ramalinsäure identisch mit der Protozetrarsäure wäre, lehnt O. HESSE eine Identität der beiden Verbindungen ab. Er begründet diese Meinung mit der verschiedenen Löslichkeit der beiden Verbindungen. Übrigens hat sich auch bereits ASAHINA mit der Ramalinsäure beschäftigt² und die Vermutung ausgesprochen, daß in dem Stoffe ein Salazinderivat vorliege. Es fiel uns bereits vor Jahren eine geringe Menge der *Ramalina farinacea* in die Hände, welche an Ahornbäumen in Mitterndorf (steirisches Salzkammergut) angetroffen wurde.

Die Bestimmung der Flechte wurde von Herrn Hofrat KESSLER und Herrn Hofrat ZAHLBRUCKNER durchgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle ergebenst danken.

Die Extraktion der Flechte wurde den Angaben ZOPF'S entsprechend mit Äther durchgeführt und so, wenn auch in schlechter Ausbeute, eine Flechtensäure gewonnen, welche den Angaben ZOPF'S entsprechende Eigenschaften aufwies und auch Verbrennungswerte gab, welche auf $C_{18}H_{14}O_9$, also auf Protozetrarsäure, stimmten.

Die Flechtensäure wurde nun weiterhin durch mehrtägiges Kochen mit absolutem Alkohol unter Aufnahme einer Äthoxylgruppe und einmaliger Wasserabspaltung in eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$ übergeführt, welche alle Eigenschaften der Zetrarsäure, wie Anilidbildung, Auftreten von Atranol bei der thermischen Zersetzung, Bildung von Atranol und Orzin bei der reduktiven Spal-

¹ Liebigs Ann. 297, 1897, S. 308 und 340, 1902, S. 304; J. prakt. Chem. 68, 1903, S. 23 und 73, 1906, S. 118.

² J. Pharm. Soc. Japan, 533, 1926, S. 47.

tung mit Natronlauge und Zinkstaub im Wasserstoffstrom, aufwies. Durch Methylierung der Verbindung mit Dimethylsulfat und Lauge wurde eine Verbindung $C_{23}H_{24}O_9$ erhalten, welche einen Schmelzpunkt 151° aufwies und mit dem aus Zetrarsäure auf analoge Weise gewonnenen, bei 151° schmelzenden Zetrarsäure-dimethyäther-methylester³ gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes ergab. Demnach ist die Ramalinsäure entsprechend der Annahme ZOPF⁸ mit Protozetrarsäure identisch.

Experimenteller Teil.

90 g Ramalina farinacea wurden durch 10 Tage mit Äther ausgezogen. Es scheiden sich bereits während der Extraktion weiße, feinkristallinische Massen ab, welche nach dem Erkalten auf eine Nutsche gebracht und mit reichlich Äther nachgewaschen wurden. Ausbeute 1.5 g. Zur Entfernung der Usninsäure und eventuell vorhandener geringer Mengen von Atranorin wurde die Substanz zweimal mit je 100 cm^3 Chloroform gekocht. Es wurde zur weiteren Reinigung in $1\frac{1}{2}\text{ l}$ Azeton heiß gelöst, nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat auf 100 cm^3 eingekocht. Die abgeschiedene Kristallmasse wurde abgesaugt und mit Azeton gewaschen. Diese Reinigung mit Azeton wird eventuell wiederholt. Ausbeute 1 g. Die Analyse der Verbindung stimmte gut auf $C_{15}H_{14}O_9$.

4.868 mg Substanz gaben (nach PREGL) 10.287 mg CO_2 , $1.800\text{ mg H}_2\text{O}$.

$C_{15}H_{14}O_9$. Ber.: C 57.73, H 3.77%.

Gef.: C 57.67, H 4.13%.

Wird die Flechtensäure auf ähnliche Weise, wie wir es bereits bei der Untersuchung der Zetrarsäure und der Kaprarsäure angaben⁴ im Röhrchen erhitzt, so tritt ein gelbes öliges Destillat auf, welches binnen kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Der Stoff gibt die für Athranol charakteristische Grünfärbung mit Eisenchlorid und reagiert mit Anilin ebenso wie Athranol bereits in der Kälte.

Alkoholyse der Ramalinsäure.

0.5 g der Flechtensäure wurde mit 100 cm^3 absolutem Äthylalkohol 38 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Substanz geht hierbei langsam in Lösung. Der Alkohol wurde im Vakuum abdestil-

³ GEORG KOLLER und ERICH KRAKAUER, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138 Suppl., 1929, S. 931.

⁴ GEORG KOLLER und EHRENFRIED KANDLER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 234, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 504.

liert und der weiße feinkristallinische Rückstand zweimal aus absolutem Alkohol umgelöst. Farblose Kristallmasse, welche in einer Menge von 0·3 g vorlag. Der Stoff gab Analysenwerte, welche auf die Formel $C_{20}H_{18}O_9$ hinviesen.

3·941 mg Substanz gaben (nach PREGL) 8·656 mg CO_2 , 1·712 mg H_2O .

$C_{20}H_{18}O_9$. Ber.: C 59·70, H 4·48%.

Gef.: C 59·90, H 4·68%.

Methylierung der Alkoholyse-Verbindung $C_{20}H_{18}O_9$.

0·15 g der Substanz wurden mit 2 cm^3 einer Natriumbikarbonatlösung bedeckt, Dimethylsulfat hinzugegeben (2 g) und auf 40° erwärmt. Es wurde nun bei 50° tropfenweise Lauge hinzugefügt, daß die Reaktion immer gerade alkalisch blieb. Gesamtdauer 40 Minuten. Es wurde nun noch kurze Zeit bei 50° belassen und die klebrigen, abgeschiedenen Massen des Esters mit Äther aufgenommen. Der Äther hinterließ ein gelbliches Öl, welches bei Gegenwart von wenig Äther auf Animpfen mit Zetrarsäure-dimethyläther-methylester zum Großteile kristallinisch erstarrte. Es wurde nun mit etwas Äther gewaschen, einmal aus verdünntem Alkohol, dann aus Alkohol umgelöst. Der Stoff schmolz bei 150° und gab, mit Zetrarsäure-ätherester (Schmelzpunkt 150°) gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes.

4·890 mg Substanz gaben (nach PREGL) 11·169 mg CO_2 , 2·502 mg H_2O .

$C_{23}H_{24}O_9$. Ber.: C 62·09, H 5·44%.

Gef.: C 62·29, H 5·72%.