

Aufarbeitung gewonnene freie Alkohol wurde wiederholt aus Essigester-Methylalkohol umkristallisiert und zeigte dann den Schmp. 134°.

14.2 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, 1 = 1 dm,  $\alpha_D = -0.25^0$ ,  $[\alpha]_D^{18} = -35.2^0$ .

Schmelzpunkt und Drehung stimmen gut mit den in der Literatur angegebenen überein. Beim Trocknen bei 100° im Vakuum gibt das Rhamnol sein Krystallwasser sehr schwer ab und liefert daher zu niedrige Kohlenstoffzahlen, die etwa auf die Formel  $C_{29}H_{50}O + \frac{1}{2}H_2O$  bzw. auf  $C_{20}H_{32}O$  ( $C_{20}H_{34}O$ ) passen. Die Analyse der Ester des Rhamnols, die ohne Krystallwasser kristallisieren, beweist aber mit voller Sicherheit, daß eine Formel mit  $C_{29}$  nicht in Betracht kommt.

Um zu prüfen, ob dem Rhamnol ein doppelt ungesättigtes Phytosterin vom Typus des Stigmasterins beigemischt sei, wurde das Rhamnol-acetat mit Brom-Eisessig nach der Methode von Windaus und Hauth<sup>4)</sup> untersucht. Hierbei wurde in sehr geringer Menge (0.4%) ein hoch schmelzendes Tetrabromid abgetrennt, das 39.4% Brom enthielt.

Aus der Hauptmenge des Materials, dem Rhamnol-acetat-dibromid, wurde mittels Zinkstaubs das Rhamnol-acetat zurückgewonnen; es schmolz bei 118—119° und zeigte für  $[\alpha]_D^{18}$  den Wert  $-38.2^0$ .

20.4 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, 1 = 1 dm:  $\alpha_D = -0.39^0$ .

4.569 mg Sbst.: 13.650 mg  $CO_2$ , 4.680 mg  $H_2O$ .

$C_{31}H_{52}O_2$ . Ber. C 81.51, H 11.49.

$C_{29}H_{34}O_2$ . Ber. C 79.93, H 10.37. Gef. C 81.45, H 11.46.

Das über das Dibromid gereinigte Rhamnol-acetat wurde versetzt und das gebildete Rhamnol aufs neue dinitrobenzoyliert. Das Dinitrobenzoat schmolz bei 202—203°.

25.8 mg Sbst., 2 ccm Chloroform, 1 = 1 dm:  $\alpha = -0.14^0$ ,  $[\alpha]_D^{19} = -10.8^0$ .

4.475 mg Sbst.: 11.670 mg  $CO_2$ , 3.530 mg  $H_2O$ . — 4.680 mg Sbst.: 0.202 ccm N (26°, 754 mm).

$C_{29}H_{49}O.CO.C_6H_3(NO_2)_2$ . Ber. C 71.61, H 8.62, N 4.60.

Gef. „ 71.12, „, 8.83, „, 4.89.

## 265. Yasuhiko Asahina und Tyo-taro Tukamoto: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXI. Mitteil.: Bestandteile einiger Usnea-Arten unter besonderer Berücksichtigung der Verbindungen der Salazinsäure-Gruppe (I.).

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

(Eingegangen am 29. Juli 1933.)

Die Verbindungen der Salazinsäure-Gruppe wurden bisher in zu den Usnea-Arten gehörenden Flechten noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen. Aber nach der positiven Kali-Reaktion dürfte man einige Usnea-Arten auch unter die Salazinsäure-Erzeuger einrechnen. Tatsächlich weisen unter den bisher beschriebenen Bestandteilen der Usnea-Arten Usnarsäure, Usnarinsäure, Articulatsäure und Ramalinsäure in Bezug auf bitteren Geschmack, höheren Schmelzpunkt und Kali-Reaktion gemeinsame Eigenschaften auf, die für eine nähere Verwandtschaft mit Salazin-

<sup>4)</sup> B. 39, 4378 [1906].

säure sprechen. Wegen der damals noch recht mangelhaften Kenntnis der Salazinsäure war es jedoch früher nicht möglich, einen scharfen Vergleich durchzuführen. Da nun aber kürzlich die Konstitution der Salazinsäure<sup>1)</sup> im wesentlichen aufgeklärt und mehrere wohldefinierte Derivate dargestellt worden sind, so ist jetzt keine Schwierigkeit mehr vorhanden, diesbezügliche Untersuchungen in Angriff zu nehmen.

#### Allgemeine Arbeitsmethode.

Zur Trennung der einzelnen Bestandteile der *Usnea*-Arten verfahren wir wie folgt: Die zerkleinerten Thalli wurden zunächst mit siedendem Äther erschöpfend extrahiert, der Auszug ohne Rücksicht auf sich ausscheidende Krystalle zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißen Benzol (A) ausgekocht, wobei im allgemeinen ein unlösliches Produkt zurückblieb (B). Die von äther-löslichen Bestandteilen befreiten Thalli wurden dann mit heißem Aceton extrahiert und die Auszüge eingeeengt. Bei salazinsäure-haltigen Flechten wird das dabei ausgeschiedene Produkt im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert; das in Äther schwer- bis unlösliche Produkt sei Fraktion (C) genannt.

Beim Verdampfen der Benzol-Lösung (A) wird gewöhnlich ein Gemisch von Usninsäure und Atranorin erhalten. Wegen der fast gleichen Löslichkeits-Verhältnisse lassen sich diese beiden Substanzen durch fraktioniertes Umlösen allein nicht scharf von einander trennen. Um dies zu bewerkstelligen, haben wir die Eigenschaft<sup>2)</sup> der Usninsäure benutzt, daß sie von alkohol. Natriumacetat-Lösung leicht aufgenommen wird, während das Atranorin darin unlöslich ist. Wir schütteln dementsprechend das Gemisch wiederholt mit gesättigter, alkohol. Natriumacetat-Lösung, wobei das Atranorin zurückbleibt; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann aus der Acetat-Lösung die Usninsäure aus.

Die Fraktion (B) bildet in rohem Zustand ein weißes, krystallinisches Pulver, nach der Reinigung farblose, feine Nadeln, die alle Eigenschaften der Ramalinsäure besitzen. Die letztere ist sowohl von Hesse<sup>3)</sup> als auch von Zopf<sup>4)</sup> in *Ramalina farinacea* aufgefunden worden, wobei der letztgenannte Forscher ihre Identität mit Proto-cetrarsäure vermutete. Später hat dann Hesse<sup>5)</sup> die Ramalinsäure auch in einer *Usnea*-Art aus Ost-Afrika, angeblich *Usnea longissima* A. ch., nachgewiesen.

Die gereinigte Substanz (B), der die Zusammensetzung  $C_{18}H_{14}O_9$  zu kommt, krystallisiert aus wasser-haltigem Aceton bald mit 1 Mol. Krystallwasser, bald ohne Wasser. Dieses Krystallwasser ist sehr fest gebunden und läßt sich durch Trocknen bei  $110^{\circ}$  nicht sogleich entfernen. Daß es sich hier wirklich um Krystallwasser handelt, geht aber daraus hervor, daß sich das Anil  $C_{18}H_{14}O_8 \cdot N \cdot C_6H_5$  von der wasser-freien Substanz ableitet. Bei längerem Kochen mit Äthylalkohol wird die Substanz (B) in Cetrarsäure,  $C_{20}H_{18}O_9$ , übergeführt. Wenn man dabei, statt mit Äthylalkohol, mit Methylalkohol kocht, erhält man eine Methyläther-protocetrarsäure, die höchstwahrscheinlich mit der Methyl-protocetrarsäure von

<sup>1)</sup> B. 66, 689, 893 [1933].

<sup>2)</sup> Widman, A. 310, 245.

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 68, 24.

<sup>4)</sup> A. 340, 306.

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 73, 118.

Hesse<sup>6)</sup> identisch ist. Bei der katalytischen Hydrierung entsteht das Reduktionsprodukt Hypo-protocetrarsäure,  $C_{18}H_{16}O_7$ , welches mit dem Produkt aus Cetrarsäure vollkommen identisch ist.

Die Fraktion (C) aus salazinsäure-freien Flechten bildet ein neutrales Produkt, das gegen  $211^0$  schmilzt. Ob es mit dem Barbatin von Hesse<sup>7)</sup> nahe verwandt oder gar identisch ist, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Die Fraktion (C) aus denjenigen Flechten, deren Thalli sich mit Alkali rot oder rostrot färben, besteht entweder aus Salazinsäure selbst oder aus deren Monomethyläther, der bis jetzt noch nicht beschrieben ist. Wir beabsichtigen, später die Methylierung der Salazinsäure näher zu untersuchen.

Zur Überführung von Salazinsäure in ein Cetrarsäure-Derivat.

In der XXVII. Mitteilung unserer Flechten-Untersuchungen haben Asahina und Asano<sup>8)</sup> gezeigt, daß die Salazinsäure bei der Reduktion zu Hypo-salazinsäure auch Hypo-protocetrarsäure liefert. Da hierbei die Ausbeute an letzterer Säure sehr gering war, so könnte man wohl einwenden, daß die ursprüngliche Salazinsäure mit etwas Proto-cetrarsäure verunreinigt war. Gelegentlich der vorliegenden Untersuchung haben wir aber beobachtet, daß sich die Salazinsäure je nach den Bedingungen in beträchtlicher Menge zu Hypo-protocetrarsäure reduzieren läßt. Somit kann jener Einwand als nicht begründet unbedachtet bleiben.

### Beschreibung der Versuche.

Bestandteile von *Usnea montis Fuji*, Motyka in litt.

Diese Flechte kommt sehr häufig in höhergelegenen Wäldern Japans vor. Ihr Habitus ist sehr ähnlich dem von *Usnea longissima*; die Hauptachse ist aber viel derber als bei *longissima*, und im Alter ist sie abgeflacht und oft spiraling gedreht. Betupft man den Thallus mit Kalilauge, so färbt er sich tief gelb, dann bald blutrot. Nach der oben erwähnten Methode verarbeitet, ergab die Flechte aus der Fraktion (A) 0.17% Atranorin und 0.53% *d*-Usninsäure ( $[\alpha]_D^{25} = +483^0$ ).

Proto-cetrarsäure (= Ramalinsäure?): Beim Umkristallisieren der Fraktion (B) aus 80-proz. Aceton haben wir einmal eine wasser-freie Substanz, später aber immer eine wasser-haltige erhalten. Beide Präparate bilden farblose, feine Nadeln, die sich gegen  $210^0$  verfärben und gegen  $240^0$  unter Dunkelwerden zersetzen. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln schwerlöslich; ihre alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurrot gefärbt. Kalilauge löst mit tiefgelber, allmählich rotbraun werdender Farbe. Konz. Schwefelsäure löst zunächst mit gelber, dann roter Farbe. Die Verbindung enthält kein Methoxyl. Sie schmeckt bitter. Wird eine Probe mit salzsäurehaltigem Alkohol längere Zeit gekocht, so nimmt die Lösung violettblaue Farbe an und scheidet nach dem Erkalten einen blaugrünen, flockigen Niederschlag ab.

0.0394 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0814 g  $CO_2$ , 0.0153 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}O_9 + H_2O$ . Ber. C 55.10, H 4.08. Gef. C 55.06, H 4.34.

0.0579 g Sbst. (wasser-frei): 0.1214 g  $CO_2$ , 0.0230 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}O_9$ . Ber. C 57.73, H 3.77. Gef. C 57.18, H 4.44.

<sup>6)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **70**, 468; Abderhalden, Biochem. Handlex. Bd. **7**, 76.

<sup>7)</sup> A. **284**, 169.

<sup>8)</sup> B. **66**, 1031 [1933].

Anil: 1 g Sbst. wird in heißem Aceton (80-proz.) gelöst, mit 1 ccm Anilin versetzt und rasch abfiltriert. Beim Stehen im Eisschrank wird ein gelber, kristallinischer Niederschlag erhalten, der abgesaugt, mit verd. Aceton ausgewaschen und dann getrocknet wird. Er schmilzt bei 225° unt. Zers.

0.0604 g Sbst.: 0.1428 g CO<sub>2</sub>, 0.0239 g H<sub>2</sub>O. — 0.1731 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 759 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>: N. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 64.14, H 4.23, N 3.11.

Gef. ., 64.48. ., 4.42. ., 3.52.

Reduktion der Proto-cetrarsäure aus *Usnea montis Fuji*: Bildung von Hypo-protocetrarsäure: 0.5 g der oben erwähnten Proto-cetrarsäure werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und unter Zusatz von 0.5 g Palladium-Kohle (6 % Pd) in einer Wasserstoff-Atmosphäre geschüttelt. Nach Sättigung mit Wasserstoff (90 ccm) wird die Lösung abfiltriert. Das aus dem Filtrat erhaltene Produkt (0.4 g) bildet nach dem Umkristallisieren aus 30-proz. Aceton farblose, glänzende Nadeln, die sich gegen 200° verfärbten und sich bei 240° unter Gasentwicklung zersetzen. Die Substanz ist in Äther, Alkohol und Aceton leicht, in Benzol und Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau-violett. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, in der Wärme mit zunächst grünlicher, später dunkelroter Farbe. Mäßig konz. Schwefelsäure (von etwa 80 %) löst beim Erwärmen mit schön grüner Farbe.

0.0501 g Sbst. (im Toluol-Bade getrocknet): 0.1156 g CO<sub>2</sub>, 0.0208 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 62.79, H 4.65. Gef. C 62.93, H 4.64.

Methylderivat: Beim Methylieren mittels Diazo-methans liefert das Reduktionsprodukt C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> farblose Blättchen (aus Aceton) vom Schmp. 170°. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-hypo-proto-cetrarsäure-methylester aus Cetrarsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0508 g Sbst.: 0.1218 g CO<sub>2</sub>, 0.0271 g H<sub>2</sub>O. — 0.0239 g Sbst.: 0.0441 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>. Ber. C 65.28, H 5.69, CH<sub>3</sub>O 24.09.

Gef. ., 65.39. ., 5.96. ., 24.38.

Überführung der Proto-cetrarsäure (aus *Usnea montis Fuji*) in Cetrarsäure: 1.0 g Proto-cetrarsäure wird in 300 ccm absol. Alkohol suspendiert und solange gekocht (etwa 7 Stdn.), bis vollständige Auflösung eingetreten ist. Der Verdampfungs-Rückstand bildet nach dem Umlösen aus 90-proz. Alkohol farblose, körnige Krystalle, die sich gegen 200° verfärbten und gegen 240° verkohlen. Löslichkeit, Farbenreaktion und Geschmack stimmen mit denen der Cetrarsäure völlig überein.

0.0525 g Sbst.: 0.1151 g CO<sub>2</sub>, 0.0228 g H<sub>2</sub>O. — 0.0493 g Sbst.: 0.0274 g AgJ (nach Zeisel).

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O). Ber. C 59.70, H 4.48, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O 11.19.

Gef. ., 59.79. ., 4.86. ., 10.66.

Methyläther-protocetrarsäure: Wird 1/2 g Proto-cetrarsäure mit 200 ccm Methanol längere Zeit (bis 16 Stdn.) erhitzt, die noch schwach getrübte Lösung filtriert und verdampft, so erhält man farblose, glänzende, lange Prismen, die schon gegen 200° zu sintern beginnen und sich allmählich zersetzen. In Methanol, Alkohol und Aceton ziemlich leicht löslich, in Äther und Benzol fast unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid

weinrot. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber, später rot werdender Farbe. Alkalilauge nimmt mit gelber Farbe auf, die beim Erwärmen gelbrot wird.

0.0486 g Sbst.: 0.1046 g  $\text{CO}_2$ , 0.0195 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0465 g Sbst.: 0.0280 g  $\text{AgJ}$  (nach Zeisel).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_8(\text{CH}_3\text{O})$ . Ber. C 58.70, H 4.17.  $\text{CH}_3\text{O}$  7.96.  
Gef. .. 58.70, .. 4.49. .. 7.95.

### Salazinsäure.

Beim Umkristallisieren aus 85-proz. Aceton liefert die Fraktion (C) farblose, seidenglänzende Nadeln, die sich gegen  $210^0$  verfärbten und oberhalb  $260^0$  verkohlen. Beim Erwärmen mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung oder Stehenlassen in Alkalilauge scheiden sich aus der Lösung reichlich rote Nadelchen ab. Die Substanz ist in manchen Solventien sehr schwerlöslich, aus 80—85-proz. Aceton kristallisiert sie mit 1 Mol. Wasser. Sie enthält kein Methoxyl. Die Ausbeute an der Fraktion (C) betrug bis 4.2 %.

0.1512 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0063 g Gew.-Verlust im Toluol-Bade.  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  4.43. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  4.16.

0.0524 g Sbst. (wasser-frei): 0.1068 g  $\text{CO}_2$ , 0.0161 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ . Ber. C 55.58, H 3.43. Gef. C 55.67, H 3.09.

Hexaacetat: Wird dargestellt aus 0.5 g Substanz und 20 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Aus verd. Aceton umgelöst, bildet es farblose Nadeln vom Schmp.  $178^0$ . Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es beträchtlich niedriger ( $145-150^0$ ), der Schmelzpunkt steigt aber bei nochmaligem Umkristallisieren aus verd. Aceton wieder auf  $178^0$ .

0.0528 g Sbst.: 0.1058 g  $\text{CO}_2$ , 0.0188 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_{17}$ . Ber. C 54.69, H 3.98. Gef. C 54.76, H 3.99.

Zur katalytischen Reduktion der Salazinsäure: Die katalytische Reduktion von Salazinsäure aus *Usnea montis Fuji* wurde genau nach Asahina und Asano<sup>9)</sup> in Eisessig (Palladium-Kohle als Katalysator) ausgeführt. Beide Fraktionen, das aus der Eisessig-Lösung durch Verdampfen gewonnene, wie auch das aus dem Kohle-Adsorbat durch Extraktion mit Aceton erhaltene Produkt, waren identisch und lieferten dasselbe Trimethyllderivat vom Schmp.  $165^0$ . Es ist aber ratsam, die beiden Fraktionen getrennt zu verarbeiten, denn bei einer Operation, in der die Temperatur etwas hoch gehalten wurde, haben wir aus der essigsauren Lösung Hypo-protocetrarsäure (Trimethyllderivat: Schmp.  $170^0$ ) und aus dem Kohle-Adsorbat durch Aceton-Extraktion Hypo-salazinsäure (Trimethyllderivat: Schmp.  $165^0$ ) erhalten. Bei einer anderen Operation, in der bei höherer Temperatur längere Zeit geschüttelt wurde, haben wir aus dem Kohle-Adsorbat die Hypo-protocetrarsäure (Trimethyllderivat: Schmp.  $170^0$ ), aus der Eisessig-Lösung aber eine nicht kristallisierende, sirupöse Substanz erhalten.

### Bestandteile von *Usnea florida* Hoffm. v. *perplexans* Wain. aus Formosa.

Diese Flechte ist der *Usnea florida* äußerlich ganz gleich, unterscheidet sich aber von dieser durch die rote Kali-Reaktion des Markes. Das Material wurde auf dem Berg Ari-san gesammelt und betrug im ganzen 220 g.

<sup>9)</sup> B. 66, 696 [1933].

*d*-Usninsäure: Der Verdampfungs-Rückstand der Benzol-Lösung (A) wurde mit Chloroform extrahiert. Aus dieser Lösung schieden sich gelbe Prismen ab, die, aus Benzol umgelöst, gelbe Nadeln vom Schmp. 203° und  $[\alpha]_D^{20} = +490^\circ$  bildeten. Ausbeute 1.8 g (0.8%).

Barbatinsäure: Der in Chloroform unlösliche Anteil der Fraktion A bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 187°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett. Die farblose Lösung in Alkalilauge wird beim Erwärmen mit einem Tropfen Chloroform rötlich und fluoresciert grün. Eine Mischprobe mit Barbatinsäure zeigte keine Schmp.-Depression. Beim kurz dauernden Behandeln mit Diazo-methan wurden farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 170° (aus Ligroin) erhalten. Barbatinsäure-methylester schmilzt nach Robertson und Stephenson<sup>10)</sup> bei 170°. Ausbeute: 1.3 g (0.59%).

Proto-cetrarsäure: Die Fraktion (B), deren Menge nur 0.6 g (0.27%) betrug, bildete nach dem Umkristallisieren aus 80-proz. Aceton seidenglänzende, farblose Nadeln, die sich gegen 220° verfärbten und gegen 250° verkohlt. Löslichkeit und Farbenreaktion stimmten mit denen der Proto-cetrarsäure völlig überein. Bei längerem Kochen mit salzsäure-haltigem Alkohol entsteht eine blaue Lösung, aus der sich beim Stehen blaugrüne Flocken ausscheiden.

0.0519 g Sbst. (im Toluol-Bade entwässert): 0.1098 g  $\text{CO}_2$ , 0.0159 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_9$ . Ber. C 57.73, H 3.77. Gef. C 57.70, H 3.42.

Salazinsäure: Die Fraktion (C), deren Menge 8.3 g (3.77%) betrug, wurde aus 80-proz. Aceton umkristallisiert, wobei man seidenglänzende, farblose Nadeln erhielt, die sich gegen 220° verfärbten und gegen 260° zersetzten. Die Substanz ist in Äther, Benzol und Chloroform sehr schwer, in warmem Alkohol, Aceton und Eisessig etwas löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Alkalilauge erzeugt rote Krystallnadeln. Beim Verreiben mit Anilin bilden sich gelbe Krystalle. Bei längerem Kochen mit salzsäure-haltigem Alkohol entstehen in der Lösung rotbraune Flocken. Die Substanz schmeckt bitter; sie enthält kein Methoxyl.

0.4908 g Sbst. (exsiccator-trocken): 0.0211 g Gew.-Verlust (im Toluol-Bade).  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  4.43. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  4.29.

0.0498 g Sbst. (wasser-frei): 0.1021 g  $\text{CO}_2$ , 0.0150 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ . Ber. C 55.67, H 3.09. Gef. C 55.91, H 3.37.

Acetat: Dargestellt mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Glänzende, farblose Nadeln (aus Aceton), Schmp. 178°.

Reduktion der Salazinsäure: Bei der katalytischen Reduktion der Säure nach der oben erwähnten Methode bildet sich eine in glänzenden Nadeln krystallisierende Substanz, die sich gegen 240° verfärbt und gegen 280° vollständig zerstetzt. Beim Methylieren mit Diazo-methan lieferte sie ein Methylderivat (Schmp. 165°), das sich als identisch mit dem Trimethylderivat der Hypo-salazinsäure erwies.

#### Bestandteile von *Usnea* sp. aus Java.

Diese aus Java stammende Flechte, deren taxonomische Bestimmung uns noch nicht gelungen ist, gehört auch zur longissima-Gruppe. Die rote

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 1679.

Kali-Reaktion des Thallus gleicht der der Usnea montis Fuji; die Hauptachse ist aber immer zylindrisch, nie abgeflacht. Besonders hervorzuheben ist das Vorkommen einer Monomethyläther-salazinsäure in dieser Flechte. Da diese bei der trocknen Destillation Atranol liefert, so muß der zweite Kern methyliert sein; denn wäre sie im Atranol-Kern methyliert, so müßte sie dabei Monomethyläther-atranol geben, wie es bei der Stictinsäure<sup>11)</sup> der Fall ist.

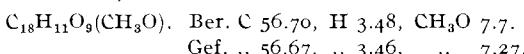
Unser Material, (etwa 200 g) wurde nach der eingangs erwähnten Methode verarbeitet und ergab:

*d*-Usninsäure: Aus der Fraktion (A) wurden gelbe Prismen (3.5 g, 1.7 %) erhalten, die bei 203° schmolzen und das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{16} = +494^\circ$  besaßen.

Proto-cetrarsäure (?): Die Fraktion (B) bildete weiße Krystalle, die sich gegen 210° verfärbten und zwischen 250° und 260° zersetzen. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid purpurrot. Alkalilauge löste mit gelber, dann rötlich werdender Farbe (keine roten Krystalle). Beim Kochen mit salzsäure-haltigem Alkohol entstand eine blaue Lösung, aus der sich später blaugrüne Flocken abschieden.

Monomethyläther-salazinsäure: Die Fraktion (C), deren Menge etwa 12 g (6 %) betrug, bildete, aus 80-proz. Aceton umkristallisiert, farblose, feine Nadeln, die sich zwischen 210° und 220° unter Gasentwicklung zersetzen. Die Nadeln waren in Alkohol, Aceton und Eisessig in der Kälte wenig, in der Wärme etwas leichter löslich, in Benzol und Chloroform fast unlöslich. In Bicarbonat-Lösung ist die Substanz unlöslich, in Alkalilauge löst sie sich mit anfangs gelber, später rotbrauner Farbe. Beim Kochen mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung entstehen rote Nadelchen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurrot. Mit Anilin bildet sich ein gelbes Anil. Beim Kochen mit salzsäure-haltigem Alkohol entstehen braunrote Flocken.

0.0512 g Sbst. (scharf getrocknet): 0.1004 g CO<sub>2</sub>, 0.0162 g H<sub>2</sub>O. — 0.0539 g Sbst.: 0.0297 g AgJ (nach Zeisel).



0.3175 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0203 g Gew.-Verlust (im Toluol-Bade).  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_{10} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}. \quad \text{Ber. H}_2\text{O } 6.29. \quad \text{Gef. H}_2\text{O } 6.39.$

Acetat: Beim Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure entsteht eine Substanz, die, aus verd. Aceton umkristallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 227° bildet. Ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

Reduktionsprodukt: Bei der katalytischen Reduktion nach der üblichen Methode absorbierte 1 g Säure 180 ccm Wasserstoff (3 Mole), und das Reduktionsprodukt lieferte beim Behandeln mit Diazo-methan das bei 165° schmelzende Trimethylderivat der Hypo-salazinsäure.

Trockne Destillation der Monomethyläther-salazinsäure: Diese Operation wurde genau so wie bei der Salazinsäure<sup>12)</sup> ausgeführt. Das aus Petroläther umkristallisierte Sublimat schmolz bei 115° und wurde durch die grünliche Farbenreaktion mit Eisenchlorid, wie auch durch die Bildung des bei 206° schmelzenden Anils als Atranol erkannt. Ebenso

<sup>11)</sup> B. 66, 943 [1933].

<sup>12)</sup> B. 66, 695 [1933].

wie bei der trocknen Destillation kann man die Bildung von Atranol auch beim 8-stdg. Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 170—180° konstatieren.

### Bestandteile von *Usnea longissima* Ach. aus Japan.

Diese Flechte kommt, gemischt mit *Usnea montis Fuji*, auch in Japan vor, unterscheidet sich von der letzteren aber durch die negative Kalireaktion des Thallus.

*d*-Usninsäure: Scheidet sich beim Einengen des Äther-Auszuges schon größtenteils ab. Ausbeute 4%. Aus Benzol umkristallisiert, bildet die Substanz gelbe Nadeln vom Schmp. 203°;  $[\alpha]_D^{25} = +479^0$ .

Barbatinsäure. Setzt sich aus der Usninsäure-Mutterlauge in Form weißer Krystalle ab, die durch Extrahieren mit Chloroform von Usninsäure befreit werden. Aus Benzol-Alkohol umkristallisiert, bildet die Säure rein weiße, feine Krystalle vom Schmp. 187°. Ausbeute 1%. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Zusatz eines Tropfens Chloroform entsteht eine rote Lösung, die grün fluoresciert.

0.0455 g Sbst.: 0.1062 g  $\text{CO}_2$ , 0.0235 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0297 g Sbst.: 0.0194 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0846 g Sbst. neutralisiert 2.31 ccm 0.1-n. KOH.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_6(\text{CH}_3\text{O})$ . Ber. C 63.33, H 5.56,  $\text{CH}_3\text{O}$  8.61, Mol.-Gew. 360.  
Gef. .. 63.65, .. 5.77, .. 8.58, .. 366.

Krystalle vom Schmp. 211°: Beim Verdampfen des Aceton-Auszuges (Fraktion C) schieden sich weiße Krystalle (0.5%) ab, die nach dem Umlösen aus Eisessig farblos und geschmacklos waren; Schmp. 211°. Die alkohol. Lösung wurde weder durch Eisenchlorid, noch durch Chlorkalk gefärbt. In Alkalilauge waren die Krystalle auch in der Wärme unlöslich.

Zum Vergleich haben wir auch 85 g

### *Usnea longissima* aus Europa

extrahiert, wobei wir *d*-Usninsäure (3%), Barbatinsäure (0.8%) und ebenfalls bei 211° schmelzende Krystalle (0.1%) isolieren konnten. Also stimmt *Usnea longissima* aus den beiden Vorkommen nicht nur morphologisch, sondern auch chemisch mit einander überein.

In Japan gibt es noch eine *Usnea*-Art, die morphologisch zwischen *longissima* und *montis Fuji* steht; ihr Thallus färbt sich mit Alkali deutlich gelb, nicht aber rot. Bei der Extraktion fanden wir Usninsäure (1.2%), Barbatinsäure (0.7%), Atranorin (0.6%) und wiederum eine bei 211° schmelzende Substanz (0.3%).

### Bestandteile von *Usnea* sp. aus Sachalin.

Die in unserer II. Mitteilung<sup>13)</sup> erwähnte, aus Jesso stammende, *Usnea trichodea* genannte Flechte ist mit der soeben erwähnten Species identisch. Sie gehört sicher zur *longissima*-Gruppe, unsere frühere Identifikation ist mithin zu streichen. Die Gestalt ihres Thallus ist dem der *Usnea longissima* sehr ähnlich, die Hauptachse und die Seitenäste sind aber zarter. Beim Betupfen mit Alkalilauge färbt sie sich nur hellgelb. Diese Art unterscheidet sich durch den Eversäure-Gehalt scharf von *longissima*.

<sup>13)</sup> Journ. Pharm. Soc. Japan No. 533; C. 1926, II 2729.

*d*-Usninsäure: Aus der Fraktion (A) wurden in Chloroform lösliche, gelbe Prismen vom Schmp. 202° und dem  $[\alpha]_D^{26} = +492^0$  erhalten. Ausbeute 5.6%.

Evernsäure: Der in Chloroform unlösliche Bestandteil aus der Fraktion (A) bildete nach dem Umlösen aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 170°. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlor-kalk nicht. Die fast farblose Lösung in Alkalilauge wird beim Erwärmen rötlich und fluoresciert grün.

Bei kurz dauerndem Methylieren mit Diazo-methan wurde ein bei 148° schmelzender Methylester<sup>14)</sup> (Krystalle; Ausbeute 1.8%) erhalten. Der Aceton-Auszug ergab farblose, weiße Krystalle vom Schmp. 211°, die sich als identisch mit den Krystallen vom gleichen Schmp. aus Usnea longissima erwiesen.

## 266. Richard Kuhn und Max Hoffer: Zum Reaktionsverlauf der Amalgam-Hydrierungen; $\beta$ -Phenyl-sorbinsäure.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]  
(Eingegangen am 28. Juli 1933.)

Die Thielesche Regel hat in der Reihe der symmetrischen Diphenyl-polyene<sup>1)</sup> (1.6-, 1.8- und 1.10-Addition), sowie der symmetrischen Carotinoid-carbonsäuren<sup>2)</sup> (1.14- und 1.18-Addition) eine unerwartete Erweiterung ihres Gültigkeits-Bereiches erfahren. Bei diesen Verbindungen, die bei Hydrierung mit Natrium- oder Aluminium-amalgam  $\omega, \omega'$ -Dihydro-Verbindungen liefern, kommen ausgesprochen „negative“ Substituenten (Phenyle, Carboxyle) nur an den Enden der Polyen-Ketten vor. Auch bei den aliphatischen Polyen-monocarbonsäuren<sup>3)</sup> findet, wie wir gezeigt haben, noch überwiegend  $\omega, \omega'$ -Addition statt. Bei unsymmetrischer Stellung „negativer“ Substituenten lässt sich jedoch keine Voraussage über den Reaktions-Verlauf machen.

Das Verhalten solcher Diene und Polyene bei der Hydrierung mit Amalgam ist noch in wesentlichen Punkten ungeklärt. H. Burton und Ch. K. Ingold<sup>4)</sup> haben auch für derartige Fälle theoretische Vorstellungen entwickelt und für Butadiene, die zwei negative Substituenten in 1.2-Stellung besitzen, Addition des Wasserstoffs in 1.2-Stellung vorausgesagt. Am Beispiel der  $\alpha$ -Vinyl-zimtsäure, die danach  $\alpha$ -Vinyl-dihydro-zimtsäure liefern sollte, haben jedoch R. Kuhn und A. Deutsch<sup>5)</sup> festgestellt, daß unter 1.4-Addition fast ausschließlich  $\alpha$ -Benzyl-crotonsäure gebildet wird. Die

<sup>14)</sup> Journ. chem. Soc. London 1932, 1394.

<sup>15)</sup> R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta 11, 123 [1927/28].

<sup>2)</sup> P. Karrer, A. Helfenstein u. R. Widmer, Helv. chim. Acta 11, 1201 [1928]; R. Kuhn u. A. Winterstein, B. 65, 646 [1932].

<sup>3)</sup> R. Kuhn u. M. Hoffer, B. 65, 170 [1932]. — Die dort beschriebene Octadien-3.5-säure-(1),  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{COOH}$ , haben wir inzwischen ganz rein erhalten können. Aus Petroläther krystallisiert diese Säure in schönen, farblosen Prismen vom Schmp. 27°.

<sup>4)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2022.

<sup>5)</sup> B. 65, 817 [1932].