

36. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXV. Mitteil.: Über die Identität der α -Collatolsäure mit Lecanorolsäure.

(Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.)

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

1894 haben Paternò und Crosa¹⁾ aus einer saxicolen Krusten-Flechte *Lecanora sulphurea* eine krystalline Verbindung $C_{27}H_{30}O_9$ isoliert, die wasser-haltig bei 92--93°, wasser-frei bei 123--124° schmilzt. Beim Kochen mit verd. Chlor- oder Jodwasserstoffsäure spaltet sie 1 Mol. Wasser ab und geht in eine Verbindung $C_{27}H_{28}O_8 + H_2O$ über, die wasser-frei bei 142--143° schmilzt. Bei der Kalischmelze wurde aus der Verbindung reichlich Capronsäure (bis etwa 50%) erhalten. Drei Jahre später hat Zopf²⁾ aus einer ebenfalls stein-bewohnenden Krusten-Flechte *Lecanora atra* eine in perlmutterglänzenden Tafeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 90--95° (aus Alkohol) isoliert, die er mit der Paternò-Crosaschen Substanz identifizierte. Da die letzteren Forscher einen Namen nicht gegeben haben, nannte Zopf die Substanz „vorläufig“ *Lecanorol*. Später nannte Zopf³⁾ die Substanz *Lecanorolsäure* und stellte auf Grund zweier Elementar-Analysen (C 66.75, H 7.16 im Mittel) die Bruttoformel $C_{27}H_{34}O_8$ auf.

In neuerer Zeit haben wir aus einer Blatt-Flechte *Cetraria collata* eine farblose Säure $C_{30}H_{36}O_9$ (α -Collatolsäure genannt)⁴⁾ isoliert und erkannt, daß sie ein Mono-methyläther der Alektoronsäure (aus einigen hellfarbigen Alectoria-Arten) ist. Da bei näherer Betrachtung dieser Beschreibungen die Identität der Lecanorolsäure mit unserer α -Collatolsäure nicht ausgeschlossen erschien, versuchten wir, diese Frage durch direkten Vergleich der beiden Präparate zu beantworten.

Mit großer Mühe haben wir eine kleine Menge Thalli von *Lecanora atra* gesammelt. Zwar gehörte diese Sorte nicht zu der saxicolen, sondern zur corticolen Art, jedoch sind wir auf Grund der morphologischen Untersuchung überzeugt, daß das Material nichts anderes als die genannte Species ist. Es ist ja bekannt, daß sich *Lecanora atra* gewöhnlich stein-bewohnend, aber manchmal rinden-bewohnend vorfindet.

Wir haben nun aus ihr neben Atranorin eine farblose Säure isoliert, die alle Eigenschaften der Lecanorolsäure besaß, und durch die Überführung der letzteren in Collatolon die Identität der beiden Flechtensäuren sichergestellt. Die früher von Paternò und Crosa erhaltene, bei 142--143° schmelzende Substanz, die sie durch Kochen mit verd. Halogenwasserstoffsäuren dargestellt haben, wird wohl das Collatolon gewesen sein.

Beschreibung der Versuche.

Bestandteile von *Lecanora atra* Ach. aus Japan.

Das Untersuchungs-Material wurde auf dem Berge Fuji gesammelt und bestand ausschließlich aus der rinden-bewohnenden Sorte. 20 g der vom Substrat sorgfältig abgekratzten Thalli wurden mit Äther erschöpfend

¹⁾ B. 27, Ref. 399 [1894].

²⁾ A. 295, 257 [1897].

³⁾ Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 284.

⁴⁾ vergl. auch die voranstehende Abhandlung.

extrahiert und die ätherische Lösung mit 10-proz. Bicarbonat-Lösung (A) tüchtig geschüttelt.

Atranorin: Beim Einengen der Äther-Lösung schieden sich farblose, glänzende, derbe Prismen vom Schmp. 196° ab. Ausbeute 0.3 g. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid weinrot. Alkalilauge löste mit intensiv gelber Farbe; beim Kochen unter Zusatz eines Tropfens Chloroform wurde die Lösung rot und fluorescierte grünlich. Eine Mischprobe mit reinem Atranorin zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

Lecanorolsäure: Die Bicarbonat-Lösung (A) wurde angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand bildete nach dem Umlösen aus Alkohol seidenglänzende, farblose Blättchen vom Schmp. $90-95^{\circ}$. Ausbeute 0.2 g. Die Substanz war in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Die farblosen Lösungen in Bicarbonat und Alkalilauge schäumten stark beim Schütteln. Die aus Benzol und Petroläther umkrystallisierten, wasser-freien Krystalle schmolzen bei $124-125^{\circ}$, und eine Mischprobe mit wasser-freier α -Collatolsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression. Durch 3-stdg. Kochen einer Probe (0.08 g) mit Ameisensäure im Glycerin-Bade wurden bei 142° schmelzende, farblose Nadeln erhalten, die alle Eigenschaften des Collatolons zeigten. Beim Methylieren mittels Diazo-methans wurde das Produkt (Schmp. 142°) in farblose Prismen verwandelt, die bei 185° schmolzen und sich als identisch mit Dimethyläther-collatolon erwiesen.

37. L. Zechmeister und P. Tuzson: Über den Farbstoff der Sonnenblume (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs, Ungarn¹⁾]

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Vor 3 Jahren, als die Untersuchungen der sauerstoff-haltigen Blüten-Carotinoide gerade begonnen hatten, berichteten wir über die Isolierung eines wohlkrystallisierten Xanthophylls $C_{40}H_{56}O_2$ aus den Blütenblättern der Sonnenblume (*Helianthus annuus*)²⁾ und hoben die auffallende Ähnlichkeit des Farbstoffes mit dem Eidotter-Lutein-Präparat von R. Willstätter und H. H. Escher³⁾ hervor. Bei der raschen Entwicklung auf diesem Gebiete ist es aus verschiedenen Gründen notwendig geworden, das Studium des Sonnenblumen-Pigments fortzusetzen. Einmal haben R. Kuhn, A. Winterstein und E. Lederer⁴⁾ gezeigt, daß das seinerzeit als Vergleichs-Objekt verfügbare Eier-Lutein nicht einheitlich ist, sondern aus zwei Isomeren besteht, von denen das Zea-xanthin⁵⁾ einen wesentlichen Anteil ausmacht; für die andere Komponente wurde der Name Lutein beibehalten. Ferner hatten wir schon während der früheren Versuchsreihe die Überzeugung gewonnen, daß außer der isolierten Xanthophyll-Art noch Nebenfarbstoffe in der *Helianthus*-Blüte vorkommen.

¹⁾ Vorgelegt der Ungar. Akad. d. Wissenschaft. (III. Kl.) am 11. Dezember 1933.

²⁾ B. **63**, 3203 [1930].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **76**, 214 [1912].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **197**, 141 [1931].

⁵⁾ P. Karrer, H. Salomon u. H. Wehrli, Helv. chim. Acta **12**, 790 [1929].