

144. Zur Kenntnis der Flechtenbestandteile IV¹⁾.

Über Chlor-atranorin

von Alexander St. Pfau.

(30. VIII. 34.)

Vor 1½ Jahren wurde in einer Arbeit, die die Synthese der Hämatommsäure und des Atranols zum Inhalt hatte¹⁾, festgestellt, dass geringe Unterschiede in den Schmelzpunkten zwischen den synthetischen und den aus Atranorin dargestellten Präparaten dieser zwei Substanzen zu konstatieren waren. Es wurde ein Aldehyd vom Smp. 141° isoliert, der dem Atranol aus Atranorin beigemischt war und äusserst ähnliche Eigenschaften besass.

In einer gleichzeitig erschienenen Abhandlung über Atranorin gelangten *Fr. H. Curd*, *A. Robertson* und *R. J. Stephenson*²⁾ auf gleichem Wege zum Hämatommsäure-methylester. Sie machten ausserdem die wichtige Beobachtung, dass die nach der Vorschrift von *O. Hesse* gewonnenen Atranorinmuster chlorhaltig waren, was ihrer Ansicht nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform zuzuschreiben war; ein unter Ausschluss dieses Lösungsmittels erhaltenes Präparat von Atranorin war chlorfrei.

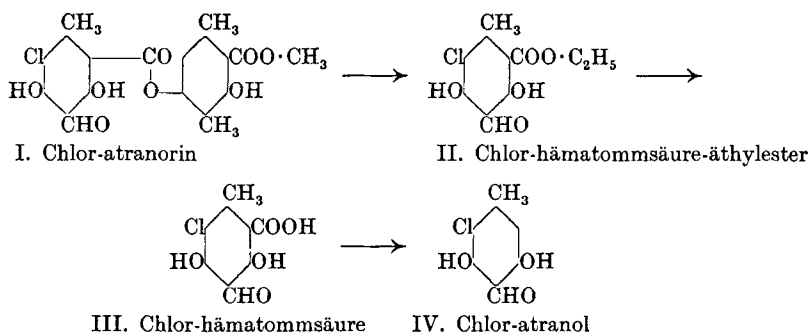
Zur Isolierung des erwähnten Aldehyds vom Smp. 141° hatte mir ein Atranorin-präparat gedient, das aus dem käuflichen Flechtengemisch (in der Hauptsache aus *Evernia prunastri* (*L.*) *Ach.* und *Parmelia furfuracea* (*L.*) *Ach.* bestehend) gewonnen und aus Chloroform umkrystallisiert worden war. Das daraus hergestellte Hämatommsäure-präparat schmolz, wie bereits in der III. Mitteilung erwähnt wurde, bei 179—180° u. Z., also um 7° höher als ein synthetisches Produkt. Bei der Abspaltung von Kohlendioxyd entstand aus dieser Säure ein Aldehyd, dessen Schmelzpunkt nach Umkrystallisieren aus Wasser 141° betrug, während Atranol bei 124° schmilzt; das Aussehen und die Eigenschaften beider Aldehyde waren genau gleich. Wurde das gleiche Atranorin direkt mit Essigsäure zu den Aldehyden aufgespalten, so resultierte ein Atranol-präparat vom Smp. 123—124° (nach Sublimation im Vakuum), das mit chemisch reinem Atranol keine Depression des Schmelzpunkts ergab, bei der Analyse aber zu niedrige Werte lieferte. Dieses Gemenge liess sich durch Umkrystallisieren nicht zerlegen, da anscheinend ein isomorphes Gemisch vorlag. Von Derivaten führte allein die Verwendung der Mono-acetate zum Ziele, die sich durch

¹⁾ III. Mitteilung, *Helv.* **16**, 282 (1933).

²⁾ *Soc.* **1933**, 130.

fraktionierte Krystallisation in ein bei ungefähr 70° und ein anderes bei $121,5^{\circ}$ schmelzendes Produkt zerlegen liessen; ersteres gab bei der Verseifung ein wiederum unreines Atranol (Smp. $123\text{--}124^{\circ}$) zurück, während das zweite Acetat dem Aldehyd vom Smp. 141° entsprach. Noch einfacher verlief schliesslich die Abtrennung durch Auskochen des Gemisches mit zur völligen Lösung ungenügenden Mengen von Wasser, wobei das leichter lösliche Atranol völlig entfernt werden konnte; nochmaliges Umkrystallisieren aus viel Wasser lieferte den neuen Aldehyd in Form von Stäbchen vom Smp. 141° . Weitere Sublimation im Vakuum erhöhte dann den Schmelzpunkt auf $141,5\text{--}142^{\circ}$.

Ich habe nun konstatiert, dass der neue Aldehyd ein monochloriertes Atranol (IV) ist. Die Analyse ergab die Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$; die Konstitution wurde durch Synthese bewiesen. Die direkte Chlorierung des Atranols gab keine guten Resultate, dagegen gelang die Darstellung über den Hämatommsäure-äthylester hinweg. Bei vorsichtiger Chlorierung dieses früher synthetisierten Esters wurde der monochlorierte Ester II vom Smp. $100\text{--}101^{\circ}$ erhalten, der durch Verseifen mit konz. Schwefelsäure die freie Chlor-hämatommsäure III vom Smp. $179,5\text{--}180,5^{\circ}$ u. Z. (korr.) lieferte; bei der Abspaltung von Kohlendioxyd ging die Säure in Chlor-atranol IV vom Smp. 141° über, das sich in jeder Beziehung mit dem aus Atranorin isolierten Präparat als identisch erwies. Die andere noch mögliche, wenn auch unwahrscheinliche Formel eines substituierten Benzylchlorids kommt nicht in Betracht, da der Aldehyd beim Erwärmen mit alkoholischer Lauge unverändert blieb.



Woher stammen die chlorhaltigen Produkte? Die Lösung dieser Frage hat viel Zeit erfordert, da das Vorkommen einer chlorhaltigen organischen Substanz in der Natur ausgeschlossen erschien. Das zum Umkrystallisieren verwendete frisch gereinigte Chloroform konnte nicht zur Verantwortung gezogen werden, da erstens das rohe Produkt schon chlorhaltig war und zweitens reines Atranorin nach Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel absolut chlorfrei

blieb. Eine Zeitlang dachte man an eine Vorbehandlung der käuflichen Flechte, die zur Untersuchung diene, mit Chlor, zwecks einer etwaigen Bleichung; eine Umfrage ergab aber ein negatives Resultat. Schliesslich zeigte die Untersuchung einer garantiert reinen Flechte, dass das Material neben Atranorin schon Chloratranorin enthielt.

Aus dem durch Kochen mit Benzol gewonnenen Auszug der Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach.¹⁾ liess sich in einer Ausbeute von etwa 0,3% ein Atranorin-präparat (Smp. 197—198°) gewinnen, das nach dem Chlorgehalt 49% Chlor-atranorin enthielt. Durch Behandlung mit Bicarbonat in Anlehnung an die Vorschrift von Robertson und Mitarbeitern²⁾ wurden daraus 20% eines Produkts gewonnen, das nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 202—203° schmolz und 76% Chlor-atranorin enthielt; weiteres Umkrystallisieren aus Benzol, Aceton oder Dioxan erhöhte diesen Gehalt nur unwesentlich. Es zeigte sich dann, dass reines Chloroform am besten geeignet war, eine Trennung herbeizuführen, wenn man dafür Sorge trug, dass keine langsame Krystallisation unter Bildung von Mischkrystallen eintrat; nach 4maligem Umkrystallisieren des ursprünglichen 49-proz. Präparats wurde in einer Ausbeute von 10% reines Chlor-atranorin (I) gewonnen. Es bildete danach bei langsamem Auskrystallisieren Prismen vom Smp. 208—208,5°, die sich von reinem Atranorin (Smp. 196—197°) gar nicht unterschieden; ein künstlich hergestelltes Gemisch gleicher Teile beider Produkte schmolz scharf bei 198—198,5°.

Auch Atranol und Chlor-atranol geben isomorphe Gemische: ein Gemisch, das 30% Chlor-atranol enthielt, schmolz bei 123—123,5° (nach Sintern ab 117°), ein 50% enthaltendes Gemisch bei 122,5 bis 123,5° (nach Sintern ab 119°); ein 70% enthaltendes Gemisch bei 120—128° (nach Sintern ab 116°).

Bei den Oximen hingegen schmolz das Chlor-atranol-oxim tiefer (172—172,5° u. Z.) als Atranol-oxim (194,5—195° u. Z.), und eine geringe Beimischung erniedrigte den Schmelzpunkt des letzteren. Cl. Schöpf, K. Heuck und R. Duntze³⁾ ermittelten für das Oxim aus reinem Atranol (Smp. 118—119°) den Schmelzpunkt von 195 bis 196° u. Z., während ein Atranol-präparat (Smp. 124—125°) aus (wahrscheinlich chlorhaltigem) Atranorin ihnen ein Oxim vom Smp. 187° geliefert hatte.

Es hat den Anschein, als ob die Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. nicht jederzeit Chlor-atranorin produziere, denn ein Teil des Atranorins, das vor 10 Jahren zur Untersuchung seiner Konstitution

¹⁾ Ich bin für die Identifizierung dieser Flechte Herrn Privatdozent Dr. Otto Jaag (Zürich) zu Dank verpflichtet.

²⁾ Loc. cit., S. 131.

³⁾ A. 491, 237 (1931).

gedient hatte und aus selbstgesammelter Flechte stammte, erwies sich jetzt als chlorfrei. Andererseits enthielt ein aus dem Nachlasse O. Hesse's stammendes Atranorin-muster, von dem leider die Stammpflanze nicht angegeben war, 50% Chlor-atranorin.

Nach Abschluss dieser Arbeit¹⁾ erschienen zwei Veröffentlichungen von G. Koller und K. Pöpl²⁾, die auf unabhängigem Wege zum gleichen Resultat über das Vorkommen des Chlor-atranorins in der Flechte *Parmelia furfuracea* (L.) Ach. und seine Konstitution gelangt sind und eine willkommene Bestätigung obiger Befunde liefern. Die Konstanten und Eigenschaften der Produkte decken sich mit meinen Beobachtungen.

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung über die Bestandteile der Flechte *Buellia canescens* (Dicks.) De Not. erwähnt T. J. Nolan³⁾ neben dem ebenfalls chlorhaltigen Hauptbestandteil Diploicin eine Substanz A vom Smp. 205—206°, die in ihrem äusseren Aussehen dem Atranorin sehr ähnlich sei. Es liegt hier zweifellos ein Gemisch von Chlor-atranorin mit Atranorin vor. Der gegen eine derartige Konstitution angeführte Umstand, dass die Substanz methoxylfrei ist, wird dadurch bedingt, dass Chlor-atranorin sich in Jodwasserstoffsäure nur unvollkommen löst und daher schwer verseifbar ist⁴⁾.

Seit dem Auffinden des Atranols als Stammsubstanz des Atranorins⁵⁾ ist es als Spaltprodukt einer ganzen Reihe von Flechtensäuren erhalten worden. Es wurde noch durch Verseifung oder reduzierende Aufspaltung mit Alkali aus folgenden Substanzen erhalten: Barbatolsäure, Protocetrarsäure (Caprarsäure, Physodalsäure, Ramalinsäure), Psoromsäure (Sulcatsäure), Salazinsäure (Saxatilsäure) und Stictinsäure.

Es war daher wünschenswert, die geringen Differenzen der Schmelzpunkte aufzuklären, die die auf verschiedenem Wege erhaltenen Atranol-präparate und ihre Derivate aufwiesen. Ein Faktor war, wie bereits erwähnt, in der Beimengung von chlorhaltigen Produkten zu suchen. Aber auch für reines Atranol liegen in der Literatur (Asahina, Koller, Schöpf und Mitarbeiter) Schmelzpunkte von 115—124° vor. Es hat sich herausgestellt, dass Atranol hygroskopisch ist und schon beim Stehen an der Luft ein halbes Mol. Krystallwasser anzieht⁶⁾. Während das durch Sublimation gerei-

¹⁾ Vgl. vorläufige Mitteilung, J. Soc. Chem. Ind. 53, 553 (22. Juni 1934).

²⁾ M. 64, 106, 126 (Juni 1934).

³⁾ The Scientific Proceedings of the Royal Dublin Society, Vol. 21 (N. S.), p. 67 (Juli 1934).

⁴⁾ Vgl. die analoge Beobachtung von Koller und Pöpl, loc. cit., S. 127.

⁵⁾ I. Mitteilung, Helv. 9, 655 (1926).

⁶⁾ I. Mitteilung, Helv. 9, 655 (1926).

nigte Produkt citronengelb ist und bei 124° schmilzt, ist das krystallwasserhaltige hellschwefelgelb und besitzt den Smp. 118—119°¹⁾. Damit erklären sich die Differenzen²⁾.

Experimenteller Teil.

Isolierung des Chlor-atranols (IV).

Darstellung über die Chlor-hämatommsäure. 2 g chlorhaltiges Atranorin (Smp. 195—197°) wurden mit 80 cm³ 10-proz. Kalilauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, schwach angesäuert, zum Sieden erhitzt und filtriert. Aus der wässrigen Lösung fielen 0,4 g (Gemisch von Atranol und Chlor-atranol vom Smp. 120—121°) aus, während 0,3 g ungelöst blieben; diese lieferten nach Umkrystallisieren aus 50 cm³ 80-proz. Essigsäure 100 mg einer Säure vom Smp. 179—180° u. Z. (*Berl*-Block, kor.). Durch längeres Erhitzen der Säure auf 170° wurde Kohlendioxyd abgespalten; das Reaktionsprodukt wurde aus 20 g Wasser unter Zusatz von etwas Schwefeldioxyd umkrystallisiert, wobei 30 mg in Form von bräunlichen Nadeln vom Smp. 141° resultierten.

Isolierung über das Mono-acetat. 2 g des gleichen Atranorins wurden in der früher angegebenen Weise durch Kochen mit 90-proz. Essigsäure aufgespalten und das Gemisch der Aldehyde mittels Soda abgetrennt; nach Umkrystallisieren aus Wasser und Sublimation im Vakuum bekam man 0,6 g vom Smp. 123—124°. Zur Überführung in die Acetate wurde das Produkt in der gleichen Menge konz. Natronlauge gelöst, nach Zugabe von 3 g Eis mit 0,6 g Essigsäure-anhydrid gut durchgeschüttelt, dann wurde angesäuert und ausgeäthert, wobei 0,85 g eines dicken Öls, das langsam Krystalle ausschied, resultierten; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 70-proz. Alkohol wurden 80 mg vom Smp. 121,5° erhalten. Mit Eisen-(III)-chlorid in alkoholischer Lösung gab die Substanz eine intensiv braunviolette Färbung; in verdünnter Natronlauge war sie mit gelber Farbe leicht löslich. Diese Reaktionen sprachen für die Bildung eines Mono-acetats.

4,420 mg Subst. gaben 2,830 mg AgCl

$C_{10}H_{19}O_4Cl$ Ber. Cl 15,52 Gef. Cl 15,84%

Bei der Verseifung dieses Acetats durch 24-stündiges Stehenlassen mit der 100-fachen Menge von 10-proz. Natronlauge in einer

¹⁾ Vgl. auch *Koller und Passler*, M. 56, 225 (1930).

²⁾ Es wäre bei dieser Gelegenheit hervorzuheben, dass *Koller* und Mitarbeiter [M. 61, 288, 291—292 (1932); 62, 251 (1933)] den Schmelzpunkt des Rhizoninsäuremethylesters bei 104—105°, bzw. 103° angeben, während *Pfau* [Helv. 11, 871 (1928)] 95°, *Sonn* [B. 62, 3016 (1929)] 94°, *Asahina* und *Tukamoto* [B. 66, 899 (1933)] 95° gefunden haben. Falls nicht eine Verwechslung mit der isomeren Methyläther-rhizoninsäure vom Smp. 104,5° (Helv. 11, 872 (1928)) vorliegt, würde es sich hier um einen Fall von Polymorphie handeln.

Wasserstoff-Atmosphäre wurde der Aldehyd vom Smp. 141° nach Umkrystallisieren aus Wasser erhalten.

Die Mutterlaugen des Acetats vom Smp. 121,5° lieferten beim Eindampfen ein anderes Acetat, das nach Umkrystallisieren aus Petroläther grosse Krystalle vom konstanten Smp. 69—70° bildete. Nach den Analysen enthielt dieses Produkt 20% des chlorierten Acetats und 80% des später beschriebenen Atranol-mono-acetats (Smp. 75—75,5°). Das durch Verseifung erhaltene Aldehyd-gemisch schmolz bei 123—124°.

Direkte Isolierung aus dem Gemische der Aldehyde. 10 g wie oben aus rohem Atranorin erhaltenes Aldehyd-gemisch (Smp. 123—124°) wurden mit 800 g Wasser ausgekocht, wobei 0,6 g ungelöst blieben und 8 g vom Smp. 123—123,5° auskrystallisierten. Bei erneutem Auskochen mit 600 g Wasser gaben letztere 0,75 g ungelöste Substanz und 6 g (Smp. 123—123,5°) krystallisierten aus; diese Behandlung wurde in analoger Weise noch zweimal fortgesetzt. Durch einmaliges Umkrystallisieren der ungelösten Anteile aus der 300-fachen Menge Wasser oder der 10-fachen Menge 50-proz. Essigsäure wurde der chlorhaltige Aldehyd fast rein (Smp. 137—139°) gewonnen; Gesamtausbeute 0,75 g. Nach nochmaligem Umkrystallisieren und Sublimation im Vakuum stieg der Schmelzpunkt auf 141,5—142°.

Eigenschaften des neuen Aldehyds vom Smp. 141,5 bis 142°. Die Farbe der Krystalle war rötlichgelb, während Atranol eine schwefel- bis citronengelbe Färbung aufweist. In Bicarbonat in der Kälte mit gelber Farbe leicht löslich. Beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge gab der Aldehyd — im Gegensatz zum Atranol, dessen gelbe Farbe dabei in blutrot umschlägt — keine Färbung. Eine gesättigte wässrige Lösung der Substanz gab mit Eisen-(III)-chlorid die gleiche olivschwarze Färbung wie Atranol, nur war sie, wegen der geringeren Löslichkeit, etwa 2½ mal weniger intensiv. Im Gegensatz zum Atranol enthielt der Aldehyd kein Krystallwasser.

4,570 mg Subst. gaben 8,645 mg CO₂ und 1,675 mg H₂O

5,390 mg Subst. gaben 4,235 mg AgCl

Mol.-Gew. nach *Rast*: 7,7 mg Subst. in 85,4 mg Campher. $\Delta = 18^\circ$. Titration in wässrig-alkoholischer Lösung (Phenolphthalein):

101,0 mg Subst. verbrauchten 5,50 cm³ 0,1-n. KOH

C₈H₇O₃Cl Ber. C 51,47 H 3,78 Cl 19,01% Mol.-Gew. 186,5

Gef. „ 51,59 „ 4,10 „ 19,44% „ „ 200; 184

Die Mischprobe mit synthetisch dargestelltem Chlor-atranol gab keine Depression.

Oxim des Chlor-atranols. 100 mg Aldehyd in 2 cm³ Alkohol wurden mit einer Lösung von 100 mg Hydroxylamin-hydrochlorid und 200 mg kryst. Natriumacetat in 2 g Wasser ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, der Alkohol und ein Teil des Wassers im

Vakuum abdestilliert, das dann erst ausgeschiedene Oxim (100 mg) aus 15 g Wasser umkrystallisiert: Stäbchen vom Smp. 172,5—173°.

3,725 mg Subst. gaben 6,575 mg CO₂ und 1,400 mg H₂O

3,670 mg Subst. gaben 0,2332 cm³ N₂ (17°, 711 mm)

6,720 mg Subst. gaben 4,720 mg AgCl

C₈N₈O₃NCl Ber. C 47,63 H 4,00 N 6,95 Cl 17,59%

Gef. „ 48,14 „ 4,20 „ 7,00 „ 17,38%

Semicarbazon des Chlor-atranols. 100 mg Aldehyd lieferten in gewohnter Weise 120 mg Semicarbazon. Das in Alkohol sehr schwer lösliche Produkt wurde aus 6 cm³ 80-proz. Pyridin umkrystallisiert und besass darauf den Smp. 306—308° u. Z. (*Bert*-Block, *korrr.*).

6,390 mg Subst. gaben 3,910 mg AgCl

C₉H₁₀O₃N₃Cl Ber. Cl 14,56 Gef. Cl 15,14%

Isolierung des Chlor-atranorins (I).

1 kg gepulverte Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. wurde in der Hitze mit Benzol ausgezogen, der Extrakt (60 g) kurz mit 50 cm³ Alkohol erwärmt, dann wurde abgekühlt, abgesaugt und mit weiteren 50 cm³ Alkohol ausgewaschen, wobei 20 g ungelöst blieben. Beim Schütteln mit Bicarbonat und Auskochen mit Benzol liessen sich daraus 14 g Kalium-evernat und 3 g Roh-atranorin vom Smp. 197 bis 198° isolieren. Der Chlorgehalt des Produkts betrug 4,26%, es enthielt demnach 49,1% Chlor-atranorin.

1 g des 49-proz. Produkts wurde fein gepulvert und mit 100 cm³ einer frisch mit Kohlendioxyd gesättigten 8-proz. Lösung von Natriumbicarbonat bei 50° 10 Minuten lang geschüttelt, abgesaugt und getrocknet: 1 g. Beim Auskochen mit 25 cm³ Benzol blieben 0,25 g unlösliches Natriumsalz zurück, während 0,65 g vom Smp. 196—197° auskrystallisierten. Das Natriumsalz wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt und das Produkt abgesaugt: 0,2 g vom Smp. 199—200°, der nach Umkrystallisieren aus Benzol auf 202 bis 203° stieg, bei weiterem Umkrystallisieren aber fast konstant blieb. Der Chlorgehalt war 6,46%, was 75,6% Chlor-atranorin entspricht.

1 g des 49-proz. Produkts wurde dreimal aus der 30- bis 40-fachen Menge reinen, frisch destillierten Chloroforms umkrystallisiert, wobei die Krystallisation jedesmal durch Rühren gestört wurde und nach erfolgter Abkühlung das Produkt rasch abgesaugt wurde. Der Schmelzpunkt stieg dabei sukzessive auf 200—201°, 203° und 204—205°, der Gehalt an Chlor-atranorin auf 61, 72 und 82%. Nach nochmaligem Umkrystallisieren wurden 0,1 g in Form eines feinkrystallinischen Pulvers vom Smp. 208—208,5° erhalten. Die letzten Mutterlaugen gaben bei nochmaliger analoger Behandlung weitere 0,1 g eines etwas tiefer schmelzenden Produkts.

Bei der Methoxyl-bestimmung blieb die Substanz in der Jodwasserstoffsäure grösstenteils ungelöst und gab nur eine ganz geringe

Abscheidung von Silberjodid; erst durch Zusatz von Phenol und Essigsäure-anhydrid konnte die normale Reaktion erzielt werden.

4,180 mg Subst.	gaben	8,560 mg CO ₂	und	1,710 mg H ₂ O
49,1 mg Subst.	gaben	16,7 mg AgCl		
131,4 mg Subst.	gaben	77,8 mg AgJ (Zeisel)		
C ₁₉ H ₁₇ O ₈ Cl	Ber. C	55,80	H 4,19	Cl 8,68 OCH ₃ 7,59%
	Gef. „	55,85	„ 4,58	„ 8,41 „ 7,82%

Der Rest der Substanz wurde aus Dioxan umkrystallisiert, woraus sie sich in Form von grossen Prismen ausschied, die den Krystallen des Atranorins äusserlich ganz gleich sahen. Die braune Färbung, die das Produkt mit Eisen(III)chlorid in alkoholischer Lösung gab, war wegen der noch geringeren Löslichkeit weniger intensiv als beim Atranorin.

Chlor-hämatommsäure-äthylester (II).

1 g Hämatommsäure-äthylester vom Smp. 113° wurde in 10 g Eisessig durch gelindes Erwärmen in Lösung gebracht und ohne Kühlung während 1/2 Stunde ein aus 0,27 g Kaliumpermanganat und 1,8 cm³ konz. Salzsäure entwickelter Chlorstrom, mit Kohlendioxyd vermischt, eingeleitet; gegen Schluss erstarrte die ganze Masse. Nach weiterem 1-stündigen Durchleiten von Kohlendioxyd wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Eisessig gewaschen, wobei 0,5 g fast reinen Chlor-hämatommsäure-äthylesters in Form von hellgelben Krystallen vom Smp. 99—99,5° erhalten wurden. Mit Eisen(III)chlorid gab das Produkt in alkoholischer Lösung genau die gleiche purpurbraune Färbung wie das Ausgangsmaterial. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 100—101°.

4,490 mg Subst.	gaben	8,430 mg CO ₂	und	1,800 mg H ₂ O
8,000 mg Subst.	gaben	4,475 mg AgCl		
C ₁₁ H ₁₁ O ₅ Cl	Ber. C	51,05	H 4,29	Cl 13,72%
	Gef. „	51,20	„ 4,49	„ 13,84%

Durch Ausfällen der essigsauren Mutterlauge mit Wasser liessen sich noch 0,6 g eines nur teilweise chlorierten Esters erhalten; da Umkrystallisieren nicht zum Ziele führte, wurde das Produkt nochmals vorsichtig chloriert, wobei fast alles in den chlorierten Ester überging.

Chlor-hämatommsäure (III).

1 g Chlor-hämatommsäure-äthylester wurde unter Kühlung in 25 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst, 40 Stunden lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt, mit Eiswasser zersetzt und die gebildete Säure abgesaugt. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig wurden 0,5 g vom Smp. 179,5—180,5° u. Z. (*Berl*-Block, korr.) erhalten. Bei 2-stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° trat kein Gewichtsverlust ein.

4,380 mg Subst. gaben	7,530 mg CO ₂	und 1,350 mg H ₂ O
5,220 mg Subst. gaben	3,320 mg AgCl	
C ₉ H ₇ O ₃ Cl	Ber. C 46,85	H 3,06 Cl 15,38%
	Gef. „ 46,89	„ 3,45 „ 15,73%

Chlor-atranol (IV).

0,2 g Chlor-hämatommsäure wurden im Röhrchen in ein auf 170° erwärmtes Ölbad gebracht und 4 Stunden lang bei dieser Temperatur belassen, wobei der gebildete Aldehyd absublimierte. Der gesamte Rohrinhalt wurde darauf mit 20 g Wasser ausgekocht; die auskrySTALLISIERTEN Nadeln (0,1 g) besaßen den Smp. 140,5—141° und gaben mit einem aus natürlichem Ausgangsmaterial gewonnenen Präparat keine Depression des Schmelzpunktes.

Darstellung von reinem Atranol.

Durch fraktioniertes Umkrystallisieren liess sich Atranol von beigemengtem Chlor-atranol auf keine Weise befreien. Es zeigte sich dann, dass ein grösserer Unterschied in der Leichtigkeit der Verseifung besteht: der chlorierte Aldehyd wird schon beim Kochen mit 25-proz. Kalilauge grösstenteils zerstört (wohl unter Entstehung von Ameisensäure), während Atranol erst bei der Kalischmelze eine analoge Umwandlung erleidet¹⁾.

2 g eines ungefähr 50-proz. Gemisches beider Aldehyde vom Smp. 123—124° wurden mit 20 g 50-proz. Kalilauge in einer Stickstoff-Atmosphäre 2 Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt; nach Verdünnen mit Wasser wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und ausgeäthert, wobei 1 g eines chlorfreien Rohprodukts erhalten wurde. Nach Umkrystallisieren aus Wasser resultierten 0,5 g vom Smp. 112 bis 114°, die weiterhin im Vakuum sublimiert wurden. Die Hauptmenge besass den Smp. 123,5—124° und gab bei der Analyse genau auf die Formel C₈H₈O₃ stimmende Werte.

Verhalten beim Stehen an der Luft. 106,0 mg feingepulvertes, wasserfreies Atranol wurden in einer mit Uhrglas bedeckten Schale offen stehen gelassen; die deutlich gelbe Farbe der Substanz hellte sich dabei zusehends auf. Nach 2 Tagen betrug die Gewichtszunahme 4,6 mg, nach weiteren 4 Tagen noch 1,8 mg, worauf das Gewicht konstant blieb.

Ber. für ½ Mol. Krystallwasser: 5,9% Gef. 6,0%

Der Schmelzpunkt der Substanz betrug darauf 118—119°, auch nach Trocknen im Exsikkator; nach 2-stündigem Trocknen über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° wurde der ursprüngliche Schmelzpunkt wieder erreicht.

Atranol-mono-acetat. 200 mg reines Atranol wurden in der gleichen Menge konz. Natronlauge gelöst, abgekühlt und nach Zu-

¹⁾ Vgl. Cl. Schöpf und Mitarbeiter, A. 491, 222 (1931).

gabe von 1 g Eis mit 200 mg Essigsäure-anhydrid gut durchgeschüttelt. Nach Ansäuern wurde ausgeäthert, gewaschen und das Rohprodukt mit 25 cm³ Petroläther ausgekocht; der lösliche Anteil (180 mg) gab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 60-proz. Alkohol cm-lange, farblose Nadeln vom Smp. 75—75,5°.

4,625 mg Subst. gaben 10,465 mg CO₂ und 2,285 mg H₂O

C₁₀H₁₀O₄ Ber. C 61,83 H 5,19%
Gef. „ 61,71 „ 5,53%

Atranol-oxim. 100 mg reines Atranol aus Atranorin wurden wie früher ins Oxim übergeführt und das Produkt (100 mg) mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Smp. 194,5—195° u. Z. (Substanz erst bei 180° ins Bad eingetragen).

Zusammenfassung.

1. Die Flechte *Evernia prunastri* (L.) Ach. enthält neben Atranorin erhebliche Mengen von Monochlor-atranorin (I).
2. Der früher isolierte Aldehyd vom Smp. 141° wurde als Chlor-atranol (IV) identifiziert und synthetisch dargestellt.
3. Die in der Literatur vorhandenen Unterschiede in den Schmelzpunktsangaben für Atranol und seine Derivate sind erstens auf deren teilweisen Chlorgehalt zurückzuführen und zweitens auf die Hygroskopizität des reinen Aldehyds; wasserfreies Atranol schmilzt bei 124°, das krystallwasserhaltige bei 118—119°.

Genf-Vernier, Laboratorium der Firma *L. Givaudan & Cie.*

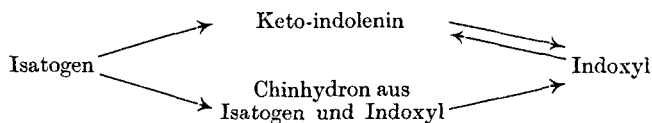
145. Über die Reduktion der Isatogene

(14. Mitteilung über Isatogene und Indole¹⁾)

von Paul Ruggli, Otto Schmid und Arthur Zimmermann.

(30. VIII. 34.)

Wir haben die früheren Angaben von *P. Ruggli* und *A. Bolliger*²⁾ über die Reduktion der Isatogene durch einige weitere Versuche vervollständigt und können das folgende Schema des Reduktionsverlaufs aufstellen:



Beim leichtlöslichen Isatogensäure-methylester (I) wird bei sehr vorsichtiger Reduktion (mit stark verdünntem Phenylhydrazin in

¹⁾ 13. Mitteilung Helv. 17, 9 (1934).

²⁾ Helv. 4, 639, 642 (1921).