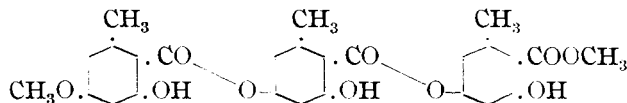


**382. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yanagita:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXXII. Mitteil.*): Über Tenuiorin,
einen Monomethyläther-gyrophorsäure-methylester.**

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

(Eingegangen am 13. November 1933.)

Das Markgewebe der Flechte *Lobaria pulmonaria* f. *tenuior* Hue färbt sich mit Kalilauge nicht; schon hieraus ist ersichtlich, daß es die für die gewöhnliche Lungen-Flechte charakteristische Stictinsäure¹⁾ nicht enthält. Dagegen haben wir aus dieser Abart der Flechte, neben gewissen Mengen Mannit, ein neues Depsid von der Zusammensetzung $C_{26}H_{24}O_{10}$, das wir Tenuiorin nennen, isoliert. Es reagiert neutral, enthält 2 Methoxygruppen und wird in alkohol. Lösung von Eisenchlorid, wie auch von Chlor-kalk kaum gefärbt. Bei der erschöpfenden Methylierung liefert es ein Trimethyl-Derivat, das sich als identisch mit dem Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester erwies. Hiernach ist Tenuiorin als ein Monomethyläther-gyrophorsäure-methylester aufzufassen. Es zeigt eine gewisse Ähnlichkeit mit der Umbilicarsäure, ist aber mit ihr nicht identisch. Beim Kochen mit methanolischer Kalilauge wurden aus Tenuiorin Everninsäure, deren Methylester und Orsellinsäure-methylester erhalten, während nach Koller und Pfeiffer²⁾ die Umbilicarsäure bei der alkalischen Hydrolyse Lecanorsäure, Orsellinsäure und *iso*-Everninsäure gibt. Ferner gelang es uns, die Gyrophorsäure durch partielle Methylierung in Tenuiorin überzuführen, wobei man erwarten darf, daß zunächst die Carboxylgruppe und die *para*-ständige Hydroxylgruppe methyliert werden. Auf Grund dieser Tatsachen weisen wir dem Tenuiorin die folgende Konstitution zu:



Schon Asahina und Watanabe³⁾ haben die Vermutung ausgesprochen, daß die Beziehung der Gyrophorsäure zur Umbilicarsäure dieselbe ist, wie die der Lecanorsäure zur Everninsäure. Nach der Umbilicarsäure-Untersuchung von Koller und Pfeiffer²⁾ und den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung muß man den obigen Satz dahin berichtigen, daß man „Umbilicarsäure“ durch „Tenuiorin“ ersetzt.

Der in Pilzen so häufig vorkommende Mannit war bisher aus Flechten noch nicht isoliert worden. Erst vor kurzem hat Zellner⁴⁾ ihn in *Peltigera canina* entdeckt. Zum Teil ist dies durch die Natur der Lösungsmittel bedingt, mit welchen man die Flechten auszuziehen pflegt. Der Mannit ist in Äther und Benzol fast unlöslich, in Aceton schwer löslich; erst beim Kochen mit verd. Alkohol wird er herausgelöst.

*) XXXI. Mitteil.: B. **66**, 1255 [1933].

¹⁾ B. **66**, 943 [1933].

²⁾ Monatsh. Chem. **62**, 241 [1933].

³⁾ B. **63**, 3045 [1930].

⁴⁾ Monatsh. Chem. **59**, 300 [1932].

Beschreibung der Versuche.

Extraktion der Flechte *Lobaria pulmonaria* Hoffm. f. *tenuior* Hue.

Die zerkleinerte Thalli werden mit heißem Aceton erschöpfend extrahiert, wobei sich schon während der Extraktion eine bräunlich gefärbte, krystallinische Substanz ausscheidet. Sie wird mit warmem Wasser gewaschen, wobei das Roh-Tenuiorin ungelöst bleibt. Ausbeute 0,5%. Das Waschwasser hinterläßt beim Verdampfen eine kleine Menge Mannit. Die mit Aceton extrahierten Thalli werden dann mit Alkohol ausgekocht, und der Auszug verdampft. Beim Stehen scheiden sich aus dem letzteren Krystallnadeln (Roh-Mannit) ab, deren Menge, zusammen mit der aus Aceton erhaltenen, eine Ausbeute von 1,6% entspricht.

d-Mannit.

Der mit Alkohol extrahierte Bestandteil bildet beim Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 166°. Sie schmecken etwas süßlich, sind in Wasser und heißem verd. Alkohol leicht löslich, in kaltem Alkohol und Aceton sehr schwer, in Äther nicht löslich. Eine Mischprobe mit *d*-Mannit zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

5.97 mg Sbst.: 8.68 mg CO₂, 4.09 mg H₂O.

C₆H₁₄O₆. Ber. C 39.56, H 7.69. Gef. C 39.65, H 7.66.

Beim Schütteln mit Benzaldehyd in 50-proz. Schwefelsäure liefert die Substanz eine krystallinische Ausscheidung, die beim Waschen mit Sodalösung und Umlösen aus Alkohol rein weiße, feine Nadeln vom Schmp. 226° bildet und sich als identisch mit Tri-benzal-mannit erweist.

Tenuiorin.

Aus Benzol umkrystallisiert, bildet das Tenuiorin farblose, winzige Blättchen, die beim Erhitzen im Capillarrohr zunächst bei 178—180° schmelzen. Bald erstarrt aber die Schmelze wieder und zersetzt sich erst bei 238° unter Gas-Entwicklung zu einer braunen Flüssigkeit. Die Substanz enthält kein Krystallwasser; sie ist in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, in Äther sehr schwer löslich. Die alkohol. Lösung wird weder durch Eisenchlorid, noch durch Chlorkalk gefärbt. Alkalilauge löst farblos; die Lösung färbt sich beim Kochen rot und fluoresciert grün. In Kaliumcarbonat ist das Tenuiorin etwas löslich, in Bicarbonat unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte farblos, in der Wärme braun.

5.57 mg Sbst.: 12.84 mg CO₂, 2.36 mg H₂O. — 5.30 mg Sbst.: 12.21 mg CO₂, 2.32 mg H₂O. — 0.0556 g Sbst.: 0.0509 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₁₈O₈(OCH₃)₂. Ber. C 62.89, H 4.84, CH₃O 12.50.
Gef. „ 62.87, 62.83, „ 4.75, 4.90, „ 12.10.

Trimethyläther-tenuiorin (= Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester): Wird 1 g Tenuiorin in Aceton-Lösung mit Diazomethan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und nach 2-tägigem Stehen verdampft, so wird ein krystallinischer Rückstand erhalten, der beim Umlösen aus Methanol-Aceton ein Krystallpulver vom Schmp. 195° bildet und, auch gemischt mit Tetramethyläther-gyrophorsäure-methylester, bei derselben Temperatur schmilzt.

4.88 mg Sbst.: 11.58 mg CO₂, 2.45 mg H₂O. — 0.0295 g Sbst.: 0.0636 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₁₅O₅(OCH₃)₃. Ber. C 64.66, H 5.63, CH₃O 28.81.
Gef. „ 64.61, „ 5.62, „ 28.30.

Triacetyl-tenuiorin: 0.5 g Tenuiorin werden in 5 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Es entsteht zunächst eine klare Lösung, in der bald Krystall-Ausscheidung eintritt. Das Ganze wird in Wasser eingetragen und das ausgeschiedene Produkt (0.4 g) aus Aceton umkrystallisiert. Das so erhaltene Acetat bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 195°.

5.45 mg Sbst.: 12.28 mg CO₂, 2.47 mg H₂O. — 0.1005 g Sbst. neutralisiert. 4.60 ccm 0.1-n. KOH (H₂SO₄-Methode).

C₂₆H₂₁O₁₀(CO.CH₃)₃. Ber. C 61.73, H 4.82, CH₃.CO 20.25.
Gef. „ 61.45, „ 5.07, „ 19.68.

Alkali-Spaltung von Tenuiorin: 0.3 g Tenuiorin werden in 10 ccm 10-proz. methanolischer Kalilauge gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade gekocht. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt und ohne Rücksicht auf die entstandene Fällung mit Äther extrahiert. Die Äther-Lösung wird zunächst mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt und dann verdampft. Der bald krystallisierende Rückstand wird aus heißem 50-proz. Alkohol umgelöst. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, haarfeine Nadeln vom Schmp. 68°; ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurn, nicht aber mit Chlorkalk. Eine Mischprobe mit Everninsäure-methylester aus Everninsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

4.36 mg Sbst.: 9.76 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.23, H 6.13. Gef. C 61.05, H 6.06.

Die Mutterlauge des Everninsäure-methylesters wird bis zur Trübung mit heißem Wasser versetzt und filtriert. Die beim Stehen ausgeschiedene Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose, lange Nadeln vom Schmp. 137°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurn, mit Chlorkalk blutrot. Eine Mischprobe mit Orsellinsäure-methylester schmolz ebenfalls bei 137°.

6.11 mg Sbst.: 13.28 mg CO₂, 2.94 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.34, H 5.44. Gef. C 59.28, H 5.38.

Überführung der Gyrophorsäure in Tenuiorin: In eine aus 15 ccm Nitroso-methylurethan dargestellte, ätherische Diazo-methan-Lösung werden 3 g Gyrophorsäure allmählich eingetragen, wobei eine lebhaft Stickstoff-Entwicklung auftritt. Nach 5—10 Stdn. wird das ausgeschiedene Produkt (2.5 g) abgesaugt und aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, mikroskopische Blättchen, die zunächst bei 178—180° schmelzen, bei weiterem Erwärmen wieder fest werden und schließlich gegen 240° unt. Zers. schmelzen. Eine Mischprobe mit natürlichem Tenuiorin verhielt sich ganz gleich.

4.81 mg Sbst.: 11.07 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — 0.0419 g Sbst.: 0.0383 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₄H₁₈O₈(OCH₃)₂. Ber. C 62.89, H 4.84, CH₃O 12.50.
Gef. „ 62.77, „ 4.88, „ 12.06.

Das Acetylderivat aus dem synthetischen Tenuiorin und die Mischprobe mit Triacetyl-tenuiorin schmolzen beide bei 195°.

5.45 mg Acetyl-tenuiorin (synthetisch): 12.28 mg CO₂, 2.47 mg H₂O.

C₃₂H₃₀O₁₃. Ber. C 61.73, H 4.82. Gef. C 61.45, H 5.07.