

**153. Yasuhiko Asahina und Motoyasu Kagitani:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, XL. Mitteil.: Über das Vor-
kommen von Volemit in den Flechten.**

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

(Eingegangen am 4. April 1934.)

Dermatocarpon miniatum (L.) Mann, eine kern-früchtige Blattflechte, enthält keine mit Äther extrahierbare Substanz. Dagegen wurde bei der Extraktion mit Aceton ein farbloser, krystallinischer Stoff erhalten. Da sich aus seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine nahe Verwandtschaft mit dem Volemit vermuten ließ, so haben wir den siebenwertigen Zucker-Alkohol aus *Primula officinalis* nach La Forge und Hudson¹⁾ dargestellt und uns durch den direkten Vergleich überzeugt, daß die aus unserer Flechte isolierte Substanz tatsächlich mit dem Volemit identisch ist.

Volemit aus Dermatocarpon miniatum.

Die zerkleinerten Thalli der Flechte wurden zunächst mit Äther extrahiert und der Äther-Auszug verdampft, wobei aber nichts zurückblieb. Dann wurden die Thalli mit Aceton erschöpfend extrahiert und schließlich mit Alkohol ausgekocht. Aus beiden Auszügen hinterblieben beim Verdampfen grünliche Rückstände, die vereinigt und in Wasser gelöst wurden. Die wäßrige Lösung wurde verdampft und der Rückstand wiederholt aus Alkohol umgelöst, bis die auskrystallisierte Substanz bei 153.5° schmolz. Sie bildete dann farblose, seidenglänzende, feine Nadeln, die in Äther und Chloroform unlöslich, in Wasser und Alkohol löslich waren, süßschmeckten und Fehlingsche Lösung nicht reduzierten. Aus 520 g Flechte wurden 2 g der Substanz erhalten. Eine Mischprobe mit Volemit aus *Primula officinalis* zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

5.37 mg Sbst.: 7.86 mg CO₂, 3.54 mg H₂O. — 5.08 mg Sbst.: 7.39 mg CO₂, 3.35 mg H₂O.

C₇H₁₆O₇. Ber. C 39.59, H 7.60. Gef. C 39.89, 39.51, H 7.37, 7.36.

Tribenzalverbindung: 0.3 g Alkohol aus der Flechte werden mit 0.5 g Benzaldehyd und ein paar Gramm Zinkchlorid vermischt und umgerührt, bis das Gemisch erstarrte. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand durch Dampf-Destillation vom Benzaldehyd befreit, wobei sich eine minimale Menge roher Benzalverbindung aus dem Wasser abschied. Durch 5-maliges Wiederholen der Operation wurde etwa 0.1 g Roh-substanz erhalten, die nach dem aufeinander folgenden Umlösen aus Alkohol, Aceton und schließlich aus Benzol farblose Krystalle vom Schmp. 222—223° bildete. Eine Mischprobe mit einem Tribenzal-volemit aus *Primeln* schmolz bei derselben Temperatur.

5.09 mg Sbst.: 13.21 mg CO₂, 2.67 mg H₂O. — 5.42 mg Sbst.: 14.04 mg CO₂, 2.76 mg H₂O.

C₂₈H₂₈O₇. Ber. C 70.58, H 5.88. Gef. C 70.83, 70.67, H 5.88, 5.70.

Volemit aus *Primula officinalis* Jacq.

1 kg frischer Wurzeln von *Primula officinalis* wurde einige Zeit mit Wasser gekocht, dann abgepreßt. Die filtrierte Lösung wurde mit Bleizucker-Lösung versetzt, das vom Blei-Niederschlag befreite Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zur Sirup-Konsistenz eingedampft. Der Rückstand lieferte bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose, seiden-

¹⁾ Journ. biol. Chem. 30, 68 [1917].

glänzende Nadeln vom Schmp. 154—155⁰. Ausbeute 5 g. Die Substanz ist in Äther und Chloroform unlöslich. Sie schmeckt süß.

5.25 mg Sbst.: 7.60 mg CO₂, 3.49 mg H₂O.

C₇H₁₆O₇. Ber. C 39.59, H 7.60. Gef. C 39.49, H 7.43.

1.001 g Sbst., mit Wasser und 0.7 g Borax zu 15 ccm gelöst:

$\alpha = +1.14^{\circ}$ (20⁰, 1-dm-Rohr); $[\alpha]_{D}^{20} = +17.08^{\circ}$.

Tribenzalverbindung: 1 g Volemit aus *Primula officinalis* wird in 1.3 g 50-proz. Schwefelsäure gelöst, mit 1.3 g Benzaldehyd angerührt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird das Produkt nacheinander mit Wasser und Alkohol gewaschen und das Ungelöste aus Alkohol und hiernach aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigten, farblosen Krystalle schmolzen bei 222—223⁰.

5.29 mg Sbst.: 13.72 mg CO₂, 2.69 mg H₂O.

C₂₈H₂₈O₇. Ber. C 70.58, H 5.88. Gef. C 70.64, H 5.70.

154. Yasuhiko Asahina und Hisasi Nogami: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLI. Mitteil.: Über die Konstitution der Physodsäure (I.).

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

(Eingegangen am 7. April 1934.)

Hesse¹⁾ hat aus der Flechte *Parmelia physodes* (L.) Ach. eine farblose Säure C₂₀H₂₂O₆ vom Schmp. 190—192⁰, die er Physodsäure nannte, isoliert; dann hat Zopf²⁾ den Schmelzpunkt dieser Säure etwa 10⁰ höher (201—202⁰) gefunden. Später hat Hesse³⁾, ohne einen stichhaltigen Grund dafür anzugeben, die Bruttoformel in C₂₃H₂₄O₇ geändert. Von den Derivaten, die von früheren Forschern dargestellt worden sind, ist nur das bei 158⁰ schmelzende sog. Diacetylderivat erwähnenswert.

Bei der Extraktion der Flechte *Parmelia physodes*, die sowohl aus Japan als auch aus Sachalin stammte, haben wir, neben Spuren von Atranorin, eine farblose Säure vom Schmp. 205⁰ erhalten. Die Analysen-Zahlen, Löslichkeits-Verhältnisse und Reaktionen dieser Säure stimmen mit denen der Physodsäure fast überein, so daß es keinem Zweifel unterliegen kann, daß unsere Substanz als identisch mit der Physodsäure anzusprechen ist. Auf Grund der Titration und der verschiedenen Umwandlungen haben wir uns aber veranlaßt gesehen, für die Säure eine neue Formel — C₂₆H₃₀O₈ — aufzustellen.

Die Physodsäure enthält kein Methoxyl; sie liefert ein Monoxim und ein Diacetylderivat. Beim Behandeln mit Diazo-methan wird sie stufenweise methyliert, wobei sie einen Monomethylester, Monomethyläther-methylester und schließlich einen Trimethyläther-methylester liefert. Beim Titrieren mit Bromthymolblau als Indicator wurden Zahlen erhalten, die mit denen für eine Monocarbonsäure der Formel C₂₆H₃₀O₈ fast übereinstimmten. Wurde aber Phenol-phthalein als Indicator angewendet, so verbrauchte die Säure 2 Äquiv. Alkali. Dies spricht dafür, daß sie einen gegen Alkali sehr empfindlichen Lacton-Ring besitzt. In der

1) Journ. prakt. Chem. [2] 57, 416 [1898].

2) Zopf, Die Flechtenstoffe, S. 268.

3) Journ. prakt. Chem. [2] 76, 22 [1907].