

konnten wir ein Präparat vom Schmp. 207—208° fassen, das chlor-haltig war. Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid braunrot. In Alkalilauge löste es sich, genau so wie gewöhnliches Atranorin, mit gelber Farbe.

5.05 mg Sbst.: 10.28 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 3.80 mg Sbst.: 1.31 mg AgCl (nach Carius).

C₁₉H₁₇O₈Cl. Ber. C 55.80, H 4.16, Cl 8.68.

Gef. „ 55.52, „ 4.34, „ 8.73.

17. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLVIII. Mitteil.: Über Mikro-phyllinsäure, ein neues Depsid aus *Cetraria collata* f. *micro-phyllina* A. Zahlbruckner.

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

(Eingegangen am 7. Dezember 1934.)

Wie früher gezeigt¹⁾, enthält die Flechte *Cetraria collata* Müll. Arg. neben Atranorin als spezifischen Bestandteil die α -Collatolsäure (Lecanorolsäure) (II). Das zu jenen Versuchen benutzte Material bestand ausschließlich aus der forma nuda A. Zahlbruckner, die in Japan häufiger vorkommt. Bei der mikro-chemischen Untersuchung²⁾ einer zweiten, seltneren Form derselben Species, der forma *micro-phyllina* A. Zahlbruckner, hat sich ergeben, daß die letztere eine Säure enthält, die ein von der α -Collatolsäure abweichendes Verhalten zeigt: Beim Extrahieren der forma *micro-phyllina* erhielten wir eine neue Säure vom Schmp. 116°, die wir „Mikro-phyllinsäure“ nannten. Die prozentische Zusammensetzung dieser neuen Säure stimmt mit der der Collatolsäure fast überein. Aber beim Behandeln mit überschüssigem Diazo-methan liefert die Mikro-phyllinsäure, neben einem öligen Produkt, Dimethyläther-olivetonid, eine Verbindung von halber Molekulargröße, woraus ersichtlich ist, daß die Säure kein Depsidon³⁾, sondern ein empfindliches Depsid vom Olivetorsäure-Typus ist. Ferner wird die Mikro-phyllinsäure beim Kochen mit konz. Ameisensäure glatt in Monomethyläther-olivetonid (III) und Olivetonid (IV) gespalten; hiernach sind für die neue Säure die Konstitutionsformel I und die Bruttoformel C₂₉H₃₆O₉ anzunehmen, die H₂ mehr enthält als die der Collatolsäure.

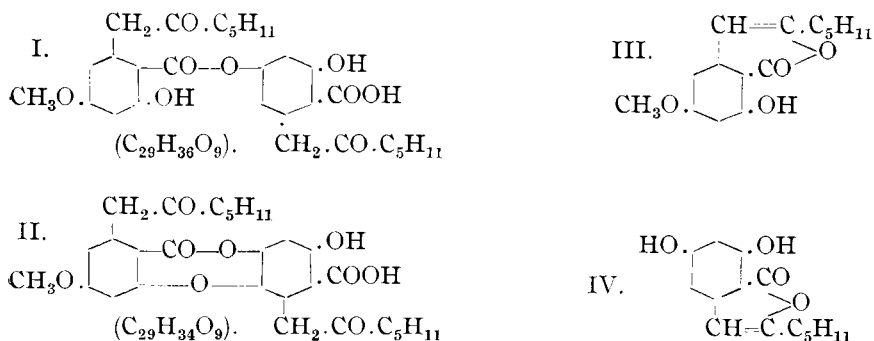
Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch darauf aufmerksam machen, daß die Beziehung zwischen Mikro-phyllinsäure und α -Collatolsäure ganz die gleiche ist wie zwischen Olivetorsäure und Physodsäure⁴⁾. Obwohl wir in vitro den Übergang eines Depsids zu einem Depsidon noch nicht verwirklichen können, so erblicken wir doch in dem Auftreten von in dieser Art genetisch zusammenhängenden Verbindungen in der Natur einen Hinweis auf die Biosynthese in den Zellen.

¹⁾ B. 66, 649 [1933], 67, 163, 167 [1934].

²⁾ Hierüber wird an einer anderen Stelle ausführlich berichtet.

³⁾ Acta phytochim. (Tokyo) 8, 33 [1934].

⁴⁾ B. 67, 805 [1934]; vergl. auch die voranstehende Abhandlung von Asahina und Nogami.



Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Cetraria collata* f. *micro-phyllina*.

Die uns zur Verfügung gestellten Flechten-Thalli wogen im ganzen nur 10 g; wir extrahierten sie zunächst erschöpfend mit Äther und schüttelten die ätherische Lösung dann mit 5-proz. Natriumbicarbonat-Lösung aus. Die Menge der im Äther verbleibenden, neutralen Substanz war so gering, daß wir auf weitere Identifizierung verzichten mußten.

Mikro-phyllinsäure.

Die oben erwähnte Bicarbonat-Lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und die Äther-Lösung verdampft. Der sirupöse Rückstand wurde dann in wenig Alkohol gelöst, bis zur bleibenden Trübung mit Wasser verdünnt und stehen gelassen. Die hierbei entstandenen, farblosen Nadeln wurden in Benzol gelöst, bis zur Trübung mit Petroläther versetzt und die nach einigem Stehen entstandene Krystall-Abscheidung abfiltriert. Die so gereinigte Substanz bildete farblose, geschmacklose Nadeln vom Schmp. 116°; sie ist in Äther, Aceton, Alkohol und Benzol löslich, in Petroläther unlöslich; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Nach dem Schmelzen färbt sich die Substanz mit Chlorkalk blutrot. Sie löst sich in Bicarbonat-, Soda- und Ätzalkali-Lösung farblos (die Lösung schäumt stark beim Schütteln); auch konz. Schwefelsäure löst die Substanz farblos. Ausbeute 0.4 g

4.415 mg Sbst.: 10.680 mg CO_2 , 2.698 mg H_2O . — 7.010 mg Sbst.: 3.300 mg AgJ.

$C_{29}H_{36}O_9$. Ber. C 65.87, H 6.87, CH_3O 5.87.

Gef. „ 65.97, „ 6.84, „ 6.21.

Methylester: 0.1 g Mikro-phyllinsäure wird in Äther gelöst und mit soviel ätherischem Diazo-methan versetzt, bis die Lösung bleibend gelb gefärbt wird. Dann wird durch Zusatz von Eisessig entfärbt, mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt und verdampft. Der Rückstand bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 118°. Der Ester ist in Aceton, Alkohol, Benzol und heißem Ligroin löslich; seine alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenschlorid violett.

3.920 mg Sbst.: 9.520 mg CO_2 , 2.380 mg H_2O . — 5.910 mg Sbst.: 5.320 mg AgJ.

$C_{30}H_{38}O_9$. Ber. C 66.38, H 7.06, $(CH_3O)_2$ 11.44.

Gef. „ 66.23, „ 6.79, „ 11.88.

Einwirkung von überschüssigem Diazo-methan auf Mikro-phyllinsäure: 0.07 g Substanz werden in Äther gelöst, mit ätherischem Diazo-methan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und 5 Tage stehen gelassen. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand krystallisiert beim Reiben teilweise. Die von einem öligen Nebenprodukt befreiten Krystalle (0.035 g) gehen beim Umlösen aus Methanol in farblose Prismen vom Schmp. 94° über. Die Substanz ist in kalter Kalilauge unlöslich; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-olivetonid⁵⁾ aus Olivetorsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

4.750 mg Sbst.: 12.135 mg CO₂, 2.975 mg H₂O.

C₁₆H₂₀O₄. Ber. C 69.52, H 7.30. Gef. C 69.68, H 7.01.

Spaltung der Mikro-phyllinsäure mittels Ameisensäure: 0.06 g Mikro-phyllinsäure wurden mit 10 ccm Ameisensäure (95-proz.) 3 Stdn. in Ölbad zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, die Äther-Lösung zunächst mit Bicarbonat gewaschen, dann mit 3-proz. Kalilauge (A) geschüttelt.

Olivetonid: Die Kalilauge (A) wurde angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der Rückstand bildete nach dem Umlösen aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 110°. Ausbeute 5 mg. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk blutrot. Eine Mischprobe mit dem Olivetonid⁶⁾ aus Olivetorsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

2.980 mg Sbst.: 7.420 mg CO₂, 1.705 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₄. Ber. C 67.69, H 6.50. Gef. C 67.91, H 6.40.

Monomethyläther-olivetonid: Die vom Olivetonid befreite ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen einen Rückstand, der beim Umlösen aus Alkohol in farblose Prismen vom Schmp. 57° überging. Ausbeute 5 mg. Diese Substanz ist in Alkalicarbonat unlöslich, in kalter Alkalilauge sehr schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Eine Mischprobe mit dem Monomethyläther-olivetonid⁶⁾ aus Olivetorsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.029 mg Sbst.: 7.667 mg CO₂, 1.805 mg H₂O.

C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 68.68, H 6.92. Gef. C 69.03, H 6.67.

⁵⁾ B. **65**, 480 [1932].

⁶⁾ B. **65**, 585 [1932].