

185. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LI. Mitteil.: Über das Vorkommen von Nor-stictinsäure in *Parmelia acetabulum* Ach.

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

(Eingegangen am 16. April 1935.)

Zopf¹⁾ zählt etwa 13 salazinsäure-haltige Flechten auf, unter diesen *Parmelia conspersa*, die auch in Japan vorkommt. Bei der chemischen Salazinsäure-Untersuchung haben Asahina und Asano²⁾ nicht nur die letztere Flechte, sondern auch *Parmelia cetrata* var. *sorediifera*, die von Lettau³⁾ auch als salazinsäure-haltig angesehen wird, als Ausgangsmaterial benutzt. Die beiden Flechten enthalten ein und dieselbe Säure $C_{18}H_{12}O_{10}$, die wir als Salazinsäure bezeichneten. Später konnte gezeigt werden, daß auch die sog. Saxatilsäure⁴⁾ mit der letzteren Säure identisch ist. Inzwischen hat sich nun herausgestellt, daß auch α -Methyläther-salazinsäure⁵⁾ und Nor-stictinsäure⁶⁾ befähigt sind, mit Kalilauge die roten Krystallnadeln zu erzeugen — eine Reaktion, die früher als für Salazinsäure allein charakteristisch galt. Man muß also unter Salazinsäure früherer Autoren die letztgenannten Säuren als miteinbegriffen verstehen. Vor kurzem ist es dem einen von uns (Asahina)⁷⁾ gelungen, das rote salazinsäure Kalium von dem α -methyläther-salazinsäuren bzw. nor-stictinsäuren Kalium unter dem Mikroskop zu unterscheiden.

Bachmann⁸⁾ hat als erster gefunden, daß der Thallus von *Parmelia acetabulum* beim Betupfen mit Kalilauge eine zunächst gelbe, dann rote Lösung gibt, aus der sich später zahlreiche mikroskopische Nadeln ausscheiden. Zopf⁹⁾ und auch Hesse¹⁰⁾ haben dann diese Flechte näher studiert und sie für salazinsäure-haltig erklärt. Asahina⁷⁾ konnte jedoch zeigen, daß die Flechte zwar mit Kalilauge rote Krystallnadeln liefert, daß diese aber dem Habitus nach nicht denen aus Salazinsäure (im Sinne Asahinas), sondern denen aus α -Methyläther-salazinsäure oder aus Nor-stictinsäure entsprechen.

Wir haben nun einige Exemplare von *Parmelia acetabulum* aus Europa geopfert und daraus eine Flechtensäure isoliert, die sich als vollkommen identisch mit der Nor-stictinsäure erwies. Es fragt sich nun: welches ist der Bestandteil der Flechte *Stereocaulon salacinum*, von der Zopfs Name „Salazinsäure“ abgeleitet worden ist? Leider ist diese Flechte nur schwer erhältlich, und erst durch freundliches Entgegenkommen von Hrn. Hofrat A. Zahlbruckner war es möglich, ein paar Thallus-Stücke zu erhalten. Beim Behandeln des zerkleinerten Markgewebes mit Kalilauge bilden sich sofort gelbrote Krystalle, die nicht die für Salazinsäure charakteristischen, gebüschelten Nadeln, sondern nur sternförmig gruppierte, feine Nadeln aufweisen. Danach ist die Flechtensäure in *Stereocaulon salacinum* sicher keine Salazinsäure im Sinne Asahinas; sie scheint entweder α -Methyläther-salazinsäure oder Nor-stictinsäure zu sein.

1) Zopf, Flechtenstoffe [1907], S. 191—192. 2) B. **66**, 689, 893, 1215 [1933].

3) Hedwigia **55**, 1—78 [1914]. 4) B. **67**, 1434 [1934]. 5) B. **67**, 964 [1934].

6) B. **67**, 801, 964 [1934]. 7) Acta phytochim. (Tokyo) **8**, 47 [1934].

8) Flora **70**, 292 [1887]. 9) A. **300**, 347 [1898].

10) Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 537 [1901].

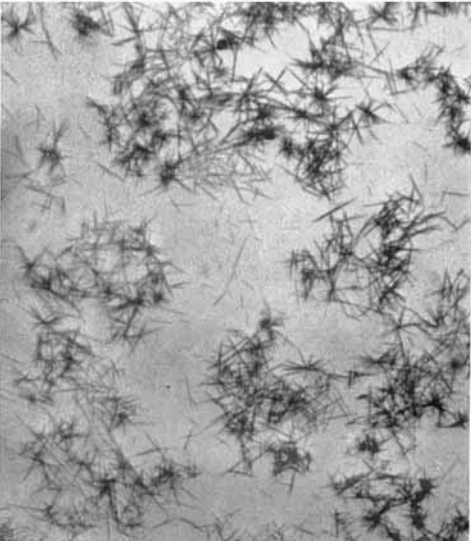


Fig. 1. Nor-stictininsäures Kalium aus *Parmelia acetabulum*.

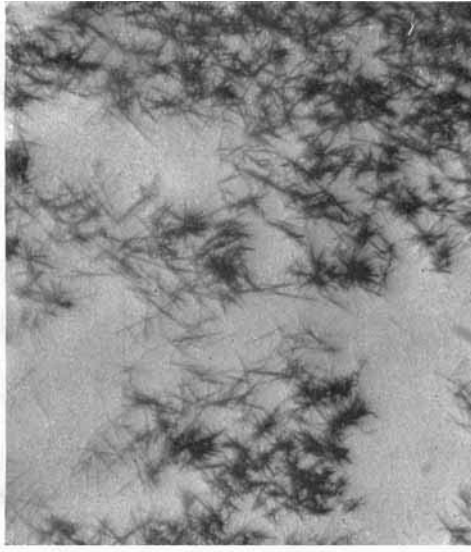


Fig. 2. Nor-stictininsäures Kalium aus *Lobaria pulmonaria* aus Sachalin.

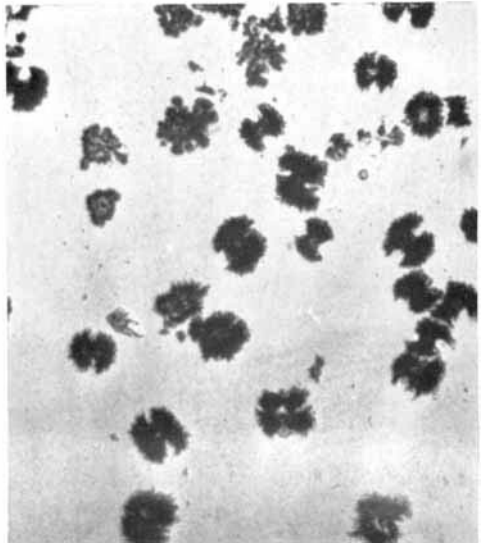


Fig. 3. Salazininsäures Kalium aus *Parmelia cotrata*.



Fig. 4. Rotes Kaliumsalz aus dem Markgewebe von

Beschreibung der Versuche.

Nor-stictinsäure aus *Parmelia acetabulum*.

14 g der von Lösch in Baden gesammelten Flechte wurden im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers verblieben etwa 0.1 g farblose Krystalle, die durch Waschen mit Chloroform von etwa beigemengtem Atranorin befreit wurden. Der in Chloroform unlösliche Rückstand (0.08 g) lieferte beim Umlösen aus 80-proz. Aceton farblose Nadeln, die sich gegen 260° verfärbten und bei 285° unter Verkohlung zersetzten. Sie schmecken bitter. In Alkohol, Äther und Aceton sind sie schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Petroläther fast unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Wird eine Spur der Substanz auf dem Objekt-Träger mit einem Tropfen carbonat-haltiger Kalilauge versetzt und unter dem Mikroskop beobachtet, so bilden sich rasch rote, feine Krystallnadeln, die sternförmig zusammentreten und deren Habitus mit dem des nor-stictinsäuren Kaliums übereinstimmt (s. Tafel).

3.750 mg Sbst.: 8.010 mg CO₂, 1.075 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₉. Ber. C 58.06, H 3.22. Gef. C 58.25, H 3.21.

Acetyl-Derivat: 0.03 g der Säure wurden in 2 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 4-stdg. Stehen wurde das Produkt in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus verd. Aceton umkrystallisiert, wobei farblose Prismen vom Schmp. 212° erhalten wurden. Eine Mischprobe mit der Pentaacetylnorstictinsäure zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

186. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über zwei neue Umwandlungsprodukte des Camphers im Tierkörper.

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

(Eingegangen am 16. April 1935.)

Die bisherigen pharmakologischen Befunde über die Herz-Wirkung des Camphers lassen sich dahin zusammenfassen, daß die erregende Wirkung unregelmäßig ist, und wenn sie überhaupt erfolgt, erst nach einer gewissen Latenz-Periode erkennbar wird, während die herz-lähmende Wirkung regelmäßig direkt nach der Applikation in Erscheinung tritt. Von dieser Tatsache geleitet, gingen wir (Asahina, Tamura und Mitarbeiter) auf die Suche nach dem eigentlichen Träger der analeptischen Campher-Wirkung unter den Umwandlungsprodukten im tierischen Körper.

Tiere, denen Campher verabreicht wurde, streben danach, ihn zu entgiften, indem sie ihn in verschiedene Oxy-Derivate¹⁾ umwandeln und diese größtenteils in Form von gepaarten Glucuronsäuren durch den Harn ausscheiden. Da keinem von diesen Oxy-camphern: 3-, 5-, *cis*- π - und *trans*- π -Oxy-campher als solchem die cardiotonische Wirkung zukommt, so hat man die wirksame Substanz in noch anderen Umwandlungs- bzw. Oxydations-Produkten zu suchen. Indessen ist es Tamura und Mitarbeitern gelungen, den *trans*- π -Oxo-campher als das gesuchte herz-wirksame Prinzip festzustellen, und die erfolgreiche klinische Anwendung hat dies bestätigt.

¹⁾ B. 61, 533 [1928], 64, 188 [1931], 66, 1673 [1933], 67, 71 [1934]; Journ. Pharmac. Soc. Japan 48, 77 [1928].