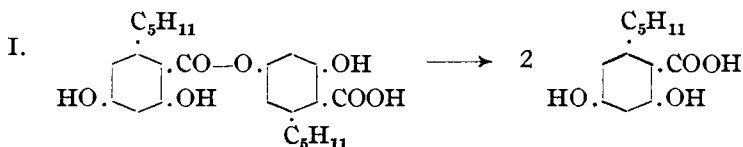


336. Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LVII. Mitteil.: Über ein neues Depsid (Anziasäure) und die Bestandteile einiger Anzia-Arten.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

Von den fünf Anzia-Arten, die in Japan vorkommen¹⁾, haben wir drei: *A. japonica*, *A. hypoleucoides* und *A. gracilis*, chemisch untersucht. Die Rinde dieser Flechten färbt sich mit Kalilauge mehr oder weniger gelb, so daß sich das Vorkommen von Atranorin erwarten läßt. Ferner hat es sich gezeigt, daß *Anzia japonica*, deren Markgewebe weder durch Chlorkalk, noch durch Kalilauge + Chlorkalk gefärbt wird, Divaricatsäure enthält. *Anzia hypoleucoides*, deren Markgewebe sich mit Kalilauge + Chlorkalk rot färbt, enthält Lobarsäure. In diesen beiden Flechten kommen mithin gar keine neuen Bestandteile vor. Dagegen erhielten wir beim Extrahieren von *Anzia gracilis*, deren Markgewebe sich mit Chlorkalk allein blutrot färbt, mit Äther ein neues Depsid $C_{24}H_{30}O_7$, das wir Anziasäure nennen. Sie ist die Ursache der Rotfärbung der Flechte durch Chlorkalk und liefert bei der Verseifung 2 Mol. Olivetol-carbonsäure. Da die Anziasäure beim Permethylieren mittels Diazo-methans in den Dimethyläther-perlatolinsäure-methylester²⁾ übergeführt wird, so ist sie als eine Nor-perlatolinsäure von der Konstitution (I) anzusprechen:



Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Anzia gracilis* V. Asahina¹⁾: Anziasäure. Die luft-trocknen Thalli werden mit gereinigtem Äther²⁾ einige Tage bei 15—20° perkoliert. Der beim Verdampfen der Lösung verbleibende Rückstand wird wiederholt mit kaltem Benzol gewaschen. Der so von etwa vorhandenem Atranorin befreite Extrakt wird in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt und stehengelassen. Beim Wiederholen der Operation gewinnt man farblose, feine Nadeln vom Schmp. 124° (unt. Zers.). Ausbeute etwa 1.5%. Die Anziasäure ist in Alkohol, Äther und Aceton in der Kälte leicht löslich, in heißem Benzol ist sie ebenfalls löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunstichig violett. Chlorkalk-Lösung färbt die Krystalle dauernd blutrot. Alkalilauge löst sie farblos; die Lösung färbt sich beim Kochen unter Chloroform-Zusatz rot und fluoresciert grün. Diese Krystalle vom Schmp. 124° sind wasser-haltig. Es gelingt aber nicht, ohne Zersetzung die letzte Spur Wasser zu entfernen. Zur Analyse wurde

¹⁾ Journ. Japan. Bot. 11, 224 [1935].

²⁾ B. 68, 634 [1935].

³⁾ Um die empfindliche Anziasäure zu schonen, ist es unbedingt notwendig, die Flechte mit säure- und alkohol-freiem Äther zu behandeln. Bei längerem Extrahieren mit heißem, käuflichem Äther gewannen wir anfangs statt Anziasäure fast ausschließlich ihr Hydrolysat, die Olivetol-carbonsäure.

ein in Vakuum bei 60° zur Gewichts-Konstanz getrocknetes Präparat angewendet, welches noch $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthielt.

3.920 mg Sbst.: 9.425 mg CO₂, 2.345 mg H₂O. — 4.070 mg Sbst.: 9.750 mg CO₂, 2.455 mg H₂O. — 0.0429 g Sbst.: 1.12 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₄H₃₀O₇ + $\frac{1}{2}$ H₂O. Ber. C 65.60, H 7.06, Mol.-Gew. 439.
Gef. „ 65.57, 65.33, „ 6.69, 6.75, „ 450.

Methylester: Dargestellt durch kurze Einwirkung von Diazo-methan auf die Anziasäure. Farblose Krystalle vom Schmp. 102° (aus verd. Alkohol).

3.285 mg Sbst.: 8.120 mg CO₂, 2.020 mg H₂O.

C₂₆H₃₂O₇. Ber. C 67.56, H 7.20. Gef. C 67.41, H 6.88.

Methanolyse der Anziasäure.

0.1 g Anziasäure wurde in 10 ccm 5-proz. methanolischer Kalilauge gelöst und 2 Stdn. bei 40—45° digeriert. Die nunmehr weinrote Lösung wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann mit Bicarbonat-(A) und Ätzkali-Lösung (B) nacheinander geschüttelt.

Olivetol-carbonsäure: Die Bicarbonat-Lösung (A) wurde angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Umlösen aus Benzol bildet dieses saure Spaltungsprodukt farblose Krystalle vom Schmp. 142°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich-rot; die rotviolette Färbung mit Chlorkalk-Lösung verblaßt bald. Eine Mischprobe mit der Olivetol-carbonsäure aus Olivetorsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.423 mg Sbst.: 8.079 mg CO₂, 2.163 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.26, H 7.20. Gef. C 64.37, H 7.07.

Olivetol-carbonsäure-methylester: Die Ätzkali-Lösung (B) wurde angesäuert und ausgeäthert. Aus Ligroin umgelöst, bildet das phenolische Spaltungsprodukt farblose Prismen vom Schmp. 78°. Sie sind in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid bräunlich. Chlorkalk-Lösung nimmt mit kirschroter Farbe auf.

3.325 mg Sbst.: 8.007 mg CO₂, 2.227 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.54, H 7.56. Gef. C 65.68, H 7.49.

Dimethyläther - olivetol - carbonsäure: Wird die Olivetol-carbonsäure mit einem Überschuß an Diazo-methan behandelt, bis das Produkt in alkohol. Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird, so bildet das permethylierte Derivat ein Öl, das sich nicht zur Krystallisation bringen läßt. Beim Verseifen mit alkohol. Kalilauge entsteht daraus Dimethyläther-olivetol-carbonsäure. Aus Petroläther umgelöst, bildet die letztere ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 52—53°, das in organischen Solvenzien leicht löslich ist.

5.315 mg Sbst.: 12.990 mg CO₂, 3.682 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.66, H 7.93. Gef. C 66.66, H 7.75.

Dimethyläther-perlatolinsäure-methylester aus Anziasäure.

0.1 g Anziasäure wurde in Aceton gelöst, mit Diazo-methan im Überschuß versetzt und einige Tage stehengelassen. Das permethylierte Produkt bildete nach dem Umlösen aus Methanol farblose Krystalle vom

Schmp. 57⁰. Eine Mischprobe mit dem Dimethyläther-perlatolinsäure-methylester²⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

2.864 mg Sbst.: 7.247 mg CO₂, 1.953 mg H₂O.

C₂₈H₃₈O₇. Ber. C 69.14, H 7.82. Gef. C 69.01, H 7.63.

Extraktion von Anzia japonica Müll. Arg.

200 g Flechte wurden mit Äther 10 Stdn. kontinuierlich extrahiert; die aus der Äther-Lösung ausgeschiedene, krystalline Substanz A (0.26 g) wurde abfiltriert, das Filtrat mit Bicarbonat-Lösung ausgeschüttelt und die letztere sofort angesäuert, wobei eine Säure B (3.0 g) gefällt wurde. In der ätherischen Lösung blieb eine kleine Menge neutraler Substanz, die mit A vereinigt wurde.

Atranorin: Aus Aceton umkrystallisiert, bildet die Substanz A farblose Prismen vom Schmp. 196⁰. Sie ist in Alkohol, Aceton und Benzol in der Wärme leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Alkalilauge löst mit tiefgelber Farbe. Die Substanz ist chlor-haltig und scheint Chlor-atranorin zu enthalten. Aus Mangel an Material konnten wir aber die Trennung nicht durchführen.

Divaricatsäure: Aus verd. Aceton bildet die Substanz B farblose Nadeln vom Schmp. 137⁰. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Eine Mischprobe mit der Divaricatsäure aus *Evernia mesomorpha*⁴⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0457 g Sbst.: 0.1082 g CO₂, 0.0263 g H₂O. — 0.0567 g Sbst.: 0.1348 g CO₂, 0.0311 g H₂O. — 0.0352 g Sbst.: 0.0203 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0290 g Sbst.: 0.710 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₁H₂₄O₇. Ber. C 64.95, H 6.18, CH₃O 7.99, Mol.-Gew. 388.
Gef. „ 64.87, 64.87, „ 6.39, 6.10, „ 7.62, „ 389.

Diacetylderivat: Dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure. Farblose Nadeln vom Schmp. 146⁰ (aus Alkohol).

Extraktion von Anzia hypoleucoides Müll. Arg.

100 g luft-trockne Thalli wurden mit Äther 8 Stdn. kontinuierlich extrahiert. Der Äther-Auszug wurde verdampft, der Extrakt, um etwa beigemengtes Atranorin zu entfernen, mit Benzol wiederholt gewaschen und dann aus verd. Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 0.7 g.

Lobarsäure: Die so gereinigte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 198⁰; sie ist in Äther und Aceton leicht löslich, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Soda und Ätzkali lösen die Substanz nur hellgelb. Beim Kochen unter Chloroform-Zusatz färbt sich die Ätzkali-Lösung rot und fluoresciert schwach grünlich. Eine Mischprobe mit der Lobarsäure aus *Stereocaulon*-Arten⁵⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

0.0468 g Sbst.: 0.1123 g CO₂, 0.0265 g H₂O. — 0.0593 g Sbst.: 0.1428 g CO₂, 0.0325 g H₂O. — 0.0405 g Sbst.: 0.0198 g (nach Zeisel). — 0.0723 g Sbst.: 1.7 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

C₂₅H₂₈O₈. Ber. C 65.79, H 6.14, CH₃O 6.79, Mol.-Gew. 456.
Gef. „ 65.50, 65.68, „ 6.29, 6.13, „ 6.46, „ 457.

⁴⁾ B. 65, 1665 [1932].

Lobariol⁶⁾: 0.3 g Lobarsäure wurden mit gesättigter Baryt-Lösung einige Stunden zum Sieden erhitzt; die so erhaltene braune Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert; der Äther-Extrakt nach 1-maligem Waschen mit verd. Bicarbonat-Lösung verdampft und der Rückstand aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Blättchen vom Schmp. 168°. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk; wäßrige Chlorkalk-Lösung löst nur mit gelber Farbe.

0.0568 g Sbst.: 0.1389 g CO₂, 0.0343 g H₂O.

C₂₄H₃₀O₇. Ber. C 66.97, H 6.97. Gef. C 66.69, H 6.75.

337. Yasuhiko Asahina und Mitio Hiraiwa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LVIII. Mitteil.: Über die Bestandteile von *Thamnolia vermicularis* Schaer. var. *taurica* Schaer.

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

(Eingegangen am 24. Juli 1935.)

Wie seinerzeit Asahina und Ihara¹⁾ gezeigt haben, enthält die Flechte *Thamnolia vermicularis* Schaer. aus den alpinen Regionen Mittel-Japans, genau so wie die europäische Flechte²⁾, ausschließlich Thamnolsäure. Inzwischen haben wir Gelegenheit gehabt, ein Exemplar derselben Flechte aus Hokkaido (Jesso) zu untersuchen; seine Thalli waren viel dicker als die früheren, so daß die Flechte zweifellos zur Abart var. *taurica* Schaer. gehörte. Dabei hat sich gezeigt, daß die durch Extraktion mit Aceton erhaltene Substanz kein einheitliches Produkt war, sondern außer Thamnolsäure noch eine andere Säure enthielt, deren Trennung wegen der fast gleichen Löslichkeits-Verhältnisse uns erhebliche Schwierigkeiten machte. Erst auf umständlichem Wege ist es uns gelungen, den zweiten Bestandteil rein zu isolieren und ihn mit der Squamatsäure zu identifizieren. Den Schmp. dieser Säure haben Asahina und Yanagita³⁾ früher, entsprechend den Literatur-Angaben, zu 215° gefunden; jetzt haben wir beobachtet, daß er gegen 220° unt. Zers. liegt. Es hat sich ferner gezeigt, daß sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig der Schmp. des aus *Cladonia uncialis* isolierten Präparats ebenfalls auf 220° steigern läßt. Das so gereinigte Material löst sich in heißer konz. Schwefelsäure schmutzig olivgrün, nicht schön blaugrün, wie damals angegeben wurde. In der Eisessig-Mutterlauge bleibt weniger reine Squamatsäure (Schmp. 215°) zurück, die wegen ihrer Verunreinigung durch Spuren von Fremdkörpern von Alkalilauge mit violetter Farbe, von heißer konz. Schwefelsäure mit „schön blaugrüner“ Farbe aufgelöst wird. Durch Umkrystallisieren der permethylierten Squamatsäure wird die Verunreinigung beseitigt, und dann liefern sowohl die Squamatsäure vom Schmp. 220° als auch die vom Schmp. 215° ein und denselben Dimethyläther-dimethylester vom Schmp. 132°, welcher zur Erkennung der Squamatsäure sehr geeignet ist. Zu demselben Zweck hat sich auch der Dimethylester vom Schmp. 183° gut bewährt.

⁶⁾ vergl. die voranstehende Mitteilung.

¹⁾ B. 62, 1196 [1929].

²⁾ Zopf, *Hedwigia* 1893, 66; C. 1893, II 54; Hess, *Journ. prakt. Chem.* [2] 58, 465 [1898], 62, 441 [1900], 63, 536 [1901].

³⁾ B. 66, 36 [1933].