

259. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXX. Mitteil.: Über die Bestandteile der sog. *Thamnolia vermicularis* f. *taurica*.

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

(Eingegangen am 27. Mai 1937.)

Vor zwei Jahren haben Asahina und Hiraiwa¹⁾ *Thamnolia vermicularis* var. *taurica* aus Hokkaido chemisch untersucht und darin Thamnolsäure und Squamatsäure gefunden. Da Asahina und Ihara²⁾ aus *Thamnolia vermicularis* von Hondo, die einen dünneren Thallus besitzt und zur Abart „subuliformis“ gehören dürfte, ausschließlich Thamnolsäure extrahierten, so scheinen sich die beiden Formen auch physiologisch durch die An- oder Abwesenheit der Squamatsäure unterscheiden zu lassen. Auf Grund neuerer Ansichten der Lichenologen besteht die Flechte *Thamnolia vermicularis* aus zwei physiologisch verschiedenen Arten. Die eine enthält nur die Thamnolsäure, die andere Squamatsäure und Baeomycessäure³⁾, aber keine Spur Thamnolsäure. Neuerdings hat der eine von uns⁴⁾ für die erstere den alten Namen „vermicularis“ beibehalten und die zweite als eine neue Art „subvermicularis“ genannt. Diese beiden Arten lassen sich schon durch die Kali-Reaktion scharf voneinander trennen, wobei die „vermicularis“ (thamnolsäurehaltige) beim Betupfen mit Kalilauge sofort tiefgoldgelb, dann bräunlichgelb und beim Eintrocknen dunkelrot, die „subvermicularis“ bleibend hell- bis citronengelb (Baeomycessäure!) gefärbt wird. Hieraus ist zu schließen, daß Asahina und Hiraiwa ein Gemisch von beiden Arten untersucht haben, wobei ihnen aber die Baeomycessäure infolge der Beimischung der schwerer löslichen Thamnolsäure entgangen ist.

Zur Trennung von Squamatsäure und Baeomycessäure bedienten wir uns der Methode, die Asahina und Hiraiwa⁵⁾ für Squamatsäure und Thamnolsäure ausgearbeitet haben. Das Gemisch wurde mit Anilin versetzt, wobei die Squamatsäure in das Anilinsalz und die Baeomycessäure als Aldehyd zugleich in das Anil übergeführt wurden. Nach Entfernen des Anilins mit Essigsäure ließ sich das Anil der Baeomycessäure durch Ausziehen mit Äther von der sehr schwer löslichen Squamatsäure trennen. Die so isolierte Squamatsäure schmolz nach Umlösen aus Aceton bei 228°, dem höchsten bisher erreichten Schmelzpunkt. Physiologisch interessant ist das gleichzeitige Vorkommen der Baeomycessäure (I) und Squamatsäure (II) in einer Flechte, da die erstere den Aldehyd der letzteren darstellt.

Bei dieser Gelegenheit haben wir den Schmelzpunkt des Squamatsäure-dimethylesters neu bestimmt, der im Schrifttum⁶⁾ verschieden (178° und 183°) angegeben wird. Zu diesem Zweck wurde *Cladonia squamosa* f. *denticollis* aus Europa, die nach Zopf⁶⁾ als typischer Squamatsäure-Erzeuger gilt, mit Aceton extrahiert. Die so erhaltene Säure, deren Schmp. bis auf 227° (statt der Zopfschen Angabe von 215°) gesteigert werden konnte, lieferte beim Methylieren mittels Diazomethans einen Dimethylester vom Schmp. 183°.

¹⁾ B. **68**, 1708 [1935].

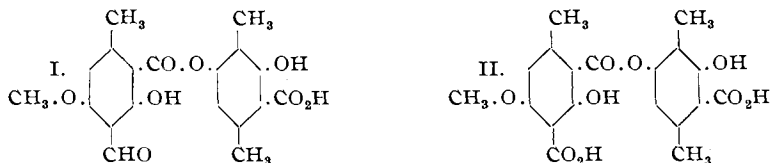
²⁾ B. **62**, 1200 [1929].

³⁾ Monatsh. Chem. **66**, 57 [1935]; B. **69**, 126 [1936].

⁴⁾ Y. Asahina, Journ. of Jap. Bot. **XIII**, 315 [1937].

⁵⁾ B. **70**, 62 u. 65 [1937]; vergl. auch 1.

⁶⁾ A. **352**, 33 [1907].



Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Thamnolia subvermicularis* V. Asahina
und Trennung der Bestandteile.

Bei 2-tägigem Extrahieren von 23 g Thalli mit Äther im Soxhlet wurden 1.2 g einer krystallinen Ausscheidung erhalten. Durch nachfolgendes Ausziehen mit Aceton wurden noch 0.5 g Krystalle gewonnen. Da beide Präparate (Schmp. 220°), zwischen Deckglas und Objektträger mit Pyridin-Glycerin-Alkohol-Lösung versetzt, Gemische von Täfelchen von squamatsaurem Pyridin und gebüschelte feine Nadeln von baemycessaurem Pyridin (unter dem Mikroskop) lieferten, so wurden beide Fraktionen vereinigt, in der notwendigen Menge Aceton gelöst, mit 0.3 g Anilin versetzt und verdampft. Der gelbe Rückstand wurde dann mit verd. Essigsäure ausgewaschen, das Ungelöste getrocknet und wiederholt mit heißem Äther extrahiert, bis sich der ablaufende Äther nicht mehr gelb färbte.

Baeomycessäure-anil: Beim Verdampfen des gelben Äther-Auszugs bleibt ein Rückstand, der beim Umlösen aus Aceton gelbe Tafeln bildet; Schmp. für sich oder gemischt mit Baeomycessäure-anil: 211°. Ausb. 0.4 g.

3.685 mg Sbst.: 9.025 mg CO₂, 1.740 mg H₂O.

C₂₅H₂₃O₇N. Ber. C 66.82, H 5.12. Gef. C 66.79, H 5.28.

Baeomycessäure: 0.2 g Anil wurden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 30 ccm 10-proz. Salzsäure versetzt. Nach 2-stdg. Stehenlassen wurde das Ausgeschiedene abfiltriert, getrocknet und aus Aceton umgelöst, wobei farblose Blättchen vom Schmp. 223° erhalten wurden. Ausb. 0.08 g.

3.703 mg Sbst.: 8.250 mg CO₂, 1.650 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₈. Ber. C 60.96, H 4.83. Gef. C 60.76, H 4.99.

Squamatsäure: Das beim Auslaugen des Baeomycessäure-Anils ungelöst Gebliebene bildete beim Umlösen aus Aceton farblose, weder mit Alkali noch mit Anilin gelb werdende Krystalle vom Schmp. 228° (Zers.). Ausb. 0.3 g.

3.570 mg Sbst.: 7.670 mg CO₂, 1.450 mg H₂O.

C₁₉H₁₈O₉. Ber. C 58.37, H 4.65. Gef. C 58.43, H 4.53.

Durch kurze Einwirkung von Diazomethan auf die Acetonlösung der Säure wurde der Dimethylester vom Schmp. 183° (unlöslich in Bicarbonatlösung) erhalten.

Squamatsäure aus *Cladonia squamosa* f. *denticollis* von Europa.

20 g Thalli wurden mit Aceton erschöpfend extrahiert; beim Einengen des Auszugs wurden 0.4 g Krystalle erhalten. Zweimal aus Aceton unter Kohle-Zusatz umgelöst, bilden sie farblose, winzige Prismen vom Schmp. 227°. Bei 5 Min. langem Einwirkenlassen von Diazomethan lieferte die Squamatsäure den Dimethylester vom Schmp. 183°.