

**260. Yasuhiko Asahina und Hisasi Nogami:  
Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXI. Mitteil.: Über die Glomellifersäure (I. Mitteil.).**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokio.]  
(Eingegangen am 27. Mai 1937.)

Seinerzeit hatte Zopf<sup>1)</sup> aus *Parmelia glomellifera* Nyl. eine Säure (Glomellifersäure genannt) isoliert, der er auf Grund der Analyse (C 65.66, H 6.35) und der ebullioskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Aceton, die den Wert 346 ergab, die Bruttoformel  $C_{19}H_{22}O_6$  zuschrieb. Durch bloßes Lösen in kalter verd. Kalilauge soll sie sofort in Glomellin und einen durch Chlorkalk violettrot werdenden Körper gespalten werden. Das Glomellin soll, aus Alkohol umgelöst, Prismen vom Schmp.  $85^{\circ}$  bilden oder breite Tafeln, deren sechs Flächen Rhomben mit etwa  $70.5^{\circ}$  betragenden, spitzen Winkeln darstellen. Seine alkohol. Lösung soll durch Eisenchlorid violett, durch Chlorkalk aber nicht gefärbt werden. Da es sich der ätherischen Lösung durch Natriumbicarbonat-Lösung nicht entziehen läßt, so ist in ihm keine freie Carboxylgruppe vorhanden. Auf Grund der Analysenwerte (C 66.50, H 5.81) und Mol.-Gew.-Bestimmung hat Zopf dafür die Formel  $C_{13}H_{14}O_4$  aufgestellt. Was das zweite Spaltstück anbetrifft, so hat er nur dessen Schmp.  $141^{\circ}$  und die Chlorkalk-Reaktion angegeben.

Bei genauem Studium seiner Beschreibung gelangten wir zur Erkenntnis, daß es sich wohl um ein Depsid der Olivetorsäure-Gruppe (vertreten bisher von der Olivetorsäure und der Mikrophyllinsäure) handelt. Mit dürftigem Material — einigen europäischen Exemplaren von *Parmelia glomellifera* — haben wir das zweite Spaltstück aufgeklärt, wodurch wir einen Einblick in die Konstitution der Glomellifersäure gewonnen zu haben glauben.

In bezug auf den C- und H-Gehalt der Glomellifersäure konnten wir den Befund von Zopf bestätigen. Ferner haben wir das zweite Spaltstück vom Schmp.  $141^{\circ}$  mit Olivetol-carbonsäure,  $C_{12}H_{16}O_4$ , (I)<sup>2)</sup> identifiziert, wodurch sich die Zopfsche Formel der Glomellifersäure  $C_{19}H_{22}O_6$  unhaltbar erweist, weil Zopf für das Glomellin die Formel  $C_{13}H_{14}O_4$  ermittelte. Wir wollen daher der Glomellifersäure die Bruttoformel  $C_{25}H_{30}O_8$  (C 65.47, H 6.60) zuerteilen, worauf die gefundenen Analysenzahlen ebensogut passen. Bei der ebullioskopischen Bestimmung ist die empfindliche Glomellifersäure im siedenden Aceton wohl teilweise gespalten worden, sodaß Zopf einen zu niedrigen Wert erhalten hat.

Da sich die Glomellifersäure mit Chlorkalk nicht rot färbt, so nimmt die Olivetol-carbonsäure mit ihrem *p*-Hydroxyl an der Depsid-Bindung teil. Das Glomellin besitzt indes, wie Zopf ausdrücklich betonte, keine freie Carboxylgruppe, welche die Esterbindung mit der Olivetol-carbonsäure ermöglichen sollte. Genau so wie die Glomellifersäure verhält sich die Mikrophyllinsäure gegen Alkalien. Wie Asahina und Fuzikawa<sup>3)</sup> gezeigt haben, wird die Mikrophyllinsäure beim Lösen in verd. Alkalilauge sofort unter Bildung von *p*-Methyläther-olivetonid (II), einem neutralen Enol-Lacton, und Olivetonsäure zersetzt. Die Bildung eines neutralen Spaltstückes aus einem Depsid ist darauf zurückzuführen, daß die durch Verseifung in Freiheit

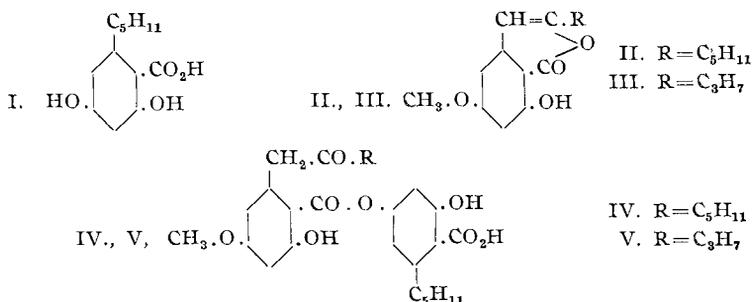
1) A. 306, 315 [1899]; 321, 49 [1902].

2) B. 65, 476 [1932]; 70, 208 [1937].

3) B. 68, 2022 [1935].

gesetzte Carboxyl-Gruppe sofort mit dem in  $\delta$ -Stellung befindlichen Keto-Carbonyl der Seitenkette ein Enol-Lacton bildet.

Nimmt man also an, daß das Glomellin ein niedriges Homologes des *p*-Methyläther-olivetonids (II) und folglich die Glomellifersäure ein solches der *p*-Methyläther-olivetersäure (IV) ist, — eine Annahme, die bei dem häufigen Auftreten von Homologen unter den Flechten-Depsiden sehr wahrscheinlich ist — so kommt dem Glomellin die Konstitution III und der Glomellifersäure die Konstitution V zu.



### Beschreibung der Versuche.

**Glomellifersäure:** Die uns zur Verfügung gestellten Thalli von *Parmelia glomellifera* Nyl., die wir Hrn. J. Hillmann (Berlin-Pankow) verdanken, betragen nur 4 g. Beim Einengen des ätherischen Auszugs (Soxhlet!) schieden sich etwa 60 mg schmutziggrün gefärbte Krystalle aus, die erst bei weiterem Umlösen aus lauwarmem Benzol in farblose Prismen umgewandelt wurden und übereinstimmend mit der Angabe von Zopf bei  $143^{\circ}$ — $144^{\circ}$  schmolzen. Ausb. 35 mg. Glomellifersäure ist in Aceton und Alkohol in der Kälte, in Benzol und Chloroform in der Wärme leicht löslich; in diesen beiden Lösungsmitteln ist sie in der Kälte ziemlich schwer löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht.

3.675 mg Sbst.: 8.810 mg  $\text{CO}_2$ , 2.220 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_8$ . Ber. C 65.47, H 6.60. Gef. C 65.37, H 6.76.

**Glomellin:** Trägt man 28 mg Glomellifersäure in 2 ccm 10-proz. Kalilauge ein, so scheidet die Lösung bald reichlich Krystallnadeln aus. Man säuert das Ganze mit verd. Salzsäure schwach an, äthert aus und schüttelt die Äther-Lösung mit 5-proz. Bicarbonat-Lösung (A). Beim Verdampfen des so entsäuerten Äthers verbleibt ein Rückstand, der beim Umlösen aus Alkohol farblose Täfelchen vom Schmp.  $85^{\circ}$  bildet. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Auch der Habitus der Krystalle, aus Glycerin-Alkohol zwischen Deckglas und Objektträger abgeschieden, stimmt mit den Zopfschen Angaben vollständig überein.

**Olivetol-carbonsäure:** Man säuert die oben erhaltene Bicarbonatlösung (A) an, äthert aus und verdampft. Der Rückstand bildet, beim Umlösen aus Benzol, farblose Prismen vom Schmp.  $143^{\circ}$  (Zers.). Die Alkohol-Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk violettrot. Eine Mischprobe mit der synthet. Olivetol-carbonsäure (Schmp.  $143^{\circ}$ ) zeigt keine Schmp.-Erniedrigung.