

Nadeln (50 mg) aus, die nach wiederholter Krystallisation aus Wasser bei 216° (Zers.) schmolzen. Zur Analyse wurde 2 Stdn. bei 3 mm (P₂O₅, 100°) getrocknet.

4.041 mg Sbst.: 7.61 mg CO₂, 1.93 mg H₂O. — 3.493 mg Sbst.: 0.426 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₇H₂₂N₄O₇ (394.2). Ber. C 51.75, H 5.62, N 14.21.
Gef. „ 51.36, „ 5.35, „ 14.14.

In den wäßrigen Mutterlaugen findet sich das nebenbei entstandene 6.7-Dimethyl-9-*l*-araboflavin.

129. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, L. Mitteil.: Über die Bestandteile von *Parmelia perlata* Ach.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 5. März 1935.)

Zopf¹⁾ hat aus *Parmelia perlata* Ach. eine Flechtensäure vom Schmp. 115° isoliert, die er *Imbricarsäure* nannte. Er hat diese Säure nicht analysiert, aber ihre Eigenschaften ziemlich genau beschrieben. Morphologisch ist es nicht leicht, die Flechten der *Perlata*-Gruppe voneinander scharf zu unterscheiden. Manche Lichenologen haben mehrere Flechten, die verschiedene Stoffe enthielten, als *Parmelia perlata* bezeichnet. Wie Zopf¹⁾ ausdrücklich betont, wurde sein Material durch Chlorkalk nicht gerötet, so daß es demnach keine Flechte enthielt, die Olivetorsäure bildet, wie *Parmelia olivetorum* Nyl. (*Parmelia perlata* var. *olivetorum* Ach.). Dagegen hat Hesse²⁾ aus einer angeblichen *Parmelia perlata*, die auf einer indischen Chinarinde gewachsen war, eine *Perlatsäure* genannte Substanz isoliert. Dabei macht er die widersprechende Angabe, daß das Mark der Flechte sich nicht mit Chlorkalk färbt, wohl aber die *Perlatsäure*. Höchstwahrscheinlich war sein Material nicht einheitlich, so daß sich seine Resultate nicht bestätigen lassen.

Im Besitz des einen von uns (A.) befanden sich mehrere Exemplare von *Parmelia perlata*, die von Lösch in Baden gesammelt und bestimmt worden waren. Aus diesen haben wir ein einheitliches Exemplar, das sich mit Chlorkalk nicht rot färbte, ausgelesen. Seine Oberfläche war ziemlich glänzend und weiß punktiert und dürfte infolgedessen nach neuerer Diagnose *Parmelia cetrarioides* Del. var. *typica* Du Rietz³⁾ sein. Beim Extrahieren mit Äther erhielten wir eine Säure C₂₅H₃₂O₇ vom Schmp. 108°. Abgesehen von dem um etwa 7° niedrigeren Schmp. sind die Reaktionen dieser Säure denen der Zopfschen *Imbricarsäure* sehr ähnlich. Beim Verseifen mit Alkali zerfällt die Säure in *p*-Methyläther-olivetol-carbonsäure, Olivetol und Kohlensäure. Bei vorsichtiger Verseifung mit methanolischem Kali wurden *p*-Methyläther-olivetol-carbonsäure-methylester und Olivetol-carbonsäure erhalten⁴⁾. Ferner wurde die Säure mit Diazo-methan

¹⁾ A. 321, 57 [1902].

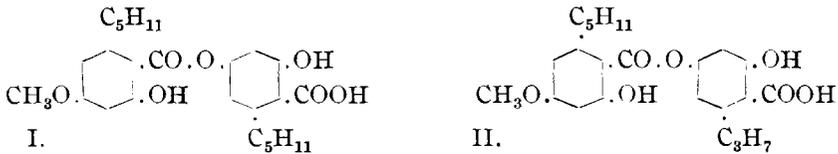
²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 70, 483 [1904].

³⁾ Du Rietz, Nyt Mag. f. Naturv. 62, 74 [1924].

⁴⁾ Nach der Methode von Asahina und Akagi: Methanolyse der Flechten-Depside (unveröffentlicht).

behandelt und das so permethylierte Derivat verseift, wobei Dimethyläther-oliveto-carbonsäure und *o*-Methyläther-oliveto-carbonsäure erhalten wurden. Hieraus folgt, daß der Säure die Konstitution I zukommt.

Bei der Extraktion anderer *Perlata*-Exemplare, die äußerlich mit dem obigen fast identisch erschienen, erhielten wir eine Säure $C_{23}H_{28}O_7$ vom Schmp. 125—126°, die beim Verseifen mit Kalilauge *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure, Divarin und Kohlensäure lieferte, während bei vorsichtiger Behandlung mit methanolischem Kali *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure-methylester und Divarsäure entstanden. Für das Depsid vom Schmp. 125—126° läßt sich also mit Rücksicht auf die chloralk-negative Eigenschaft die Konstitution II aufstellen.



Aus einem Exemplar einer japanischen Flechte, die morphologisch von der europäischen *Parmelia perlata* oder genauer *Parmelia cetrarioides* Del. var. *typica* Du Rietz kaum getrennt werden konnte, haben wir ebenfalls die Säure vom Schmp. 125—126° isoliert, neben einer Säure vom Schmp. 112°. Die letztere zeigte dieselben Reaktionen wie die hier in Frage stehenden beiden Säuren und ergab Analysen-Werte, die besser der Formel $C_{23}H_{28}O_7$ als $C_{25}H_{32}O_7$ entsprachen. Bei der Verseifung lieferte sie jedoch dieselben Spaltprodukte, wie die Säure $C_{25}H_{32}O_7$: *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure und Oliveto. Dieses Resultat erklären wir so, daß die Säure vom Schmp. 112° in Wirklichkeit ein Gemisch der beiden Säuren ist und bei der Verseifung *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure, Oliveto und Divarin liefert, daß uns aber das zuletzt genannte Phenol wegen seiner leichteren Löslichkeit und der kleinen Substanz-Menge, die uns zur Verfügung stand, entgangen ist. Höchstwahrscheinlich ist die Zopfsche *Imbricarsäure* (Schmp. 115°) von ähnlichem Reinheitsgrad wie die Säure vom Schmp. 112° gewesen. Hätte Zopf seine Säure noch weiter reinigen können, so wäre er wohl zur Säure vom Schmp. 125—126° gelangt. Wir wollen daher für die Säure $C_{23}H_{28}O_7$ (Schmp. 125—126°) den Zopfschen Namen *Imbricarsäure* beibehalten und die Säure $C_{25}H_{32}O_7$ (Schmp. 108°) *Perlatolinsäure* nennen.

Lichenologisch bleibt noch festzustellen, ob die Flechte *Parmelia perlata* Ach. je nach dem Gehalt an *Imbricarsäure* oder *Perlatolinsäure* in zwei Arten geteilt werden muß, oder ob die Flechte in der Regel beide Säuren zugleich produziert, aber unter Umständen bald die eine, bald die andere prädominierend enthält.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Parmelia perlata* Ach. aus Europa.

18 g eines Exemplares aus Baden, das einen zusammenhängenden, einheitlichen Rasen bildete, wurden im Soxhletschen Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Beim Einengen schieden sich schöne Prismen vom

Schmp. 197° (aus Benzol) ab, die sich mit Kalilauge tief gelb und in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid weinrot färbten. Da die Beilsteinsche Halogenprobe positiv ausfiel, so scheint die Substanz chlor-atranorin-haltiges Atranorin zu sein. Wegen Mangel an Material konnten wir sie nicht weiter untersuchen.

Perlatolinsäure (Monomethyläther-di-oliveto-carbonsäure).

Bei weiterem Eindunsten des ätherischen Extraktes schieden sich kuglig vereinigte Krystalle (0.4 g) aus, die, zunächst aus verd. Alkohol, dann nacheinander aus Benzol, Petroläther und nochmals aus Benzol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 108° bildeten. Sie schmecken nicht bitter und sind in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol leicht, in Petroläther und Ligroin schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. In Bicarbonat-, Soda- und Ätzalkali-Lösung löst sich die Säure farblos; die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Mit Alkalilauge unter Zusatz von Chloroform erhitzt, färbt sich die Lösung rot und fluoresciert beim Verdünnen mit Wasser grün. Konz. Schwefelsäure löst farblos.

5.005 mg Sbst.: 12.390 mg CO₂, 3.100 mg H₂O.

C₂₅H₃₂O₇. Ber. C 67.52, H 7.26. Gef. C 67.52, H 6.93.

Hydrolyse der Perlatolinsäure.

0.13 g Depsid wurden in 15 ccm 5-proz. Kalilauge gelöst und in einer Wasserstoff-Atmosphäre 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten und Ansäuern wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt.

p-Methyläther-oliveto-carbonsäure: Die oben erhaltene Soda-lösung wurde angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand bildete beim Umlösen aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 126°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und heißem Ligroin löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Eine Mischprobe mit der aus Oliveto-carbonsäure dargestellten *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

4.655 mg Sbst.: 11.150 mg CO₂, 3.100 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.33, H 7.45.

Werden 15 mg Substanz mit 10 ccm 10-proz. Alkalilauge und 3 g Dimethylsulfat behandelt, so entsteht eine Säure vom Schmp. 52° (aus Petroläther), die sich mit Eisenchlorid nicht färbt. Eine Mischprobe mit der Dimethyläther-oliveto-carbonsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Oliveto: Die durch Schütteln mit Sodalösung entsäuerte, ätherische Lösung hinterließ beim Verdampfen einen sirupösen Rückstand, der beim Umlösen aus heißem Wasser farblose Prismen vom Schmp. 41° bildete. Sie schmecken kratzend und werden durch Chlorkalk rot gefärbt. Beim Erhitzen mit Alkalilauge unter Zusatz von Chloroform tritt Rotfärbung und nach Verdünnen mit Wasser grüne Fluorescenz ein. Eine Mischprobe mit wasser-haltigem Oliveto zeigt keine Schmp.-Depression.

5.190 mg Sbst. (wasser-frei): 13.900 mg CO₂, 4.090 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.29, H 8.96. Gef. C 73.04, H 8.82.

Methanolyse der Perlatolinsäure.

Werden 0.04 g Perlatolinsäure mit 10 ccm 5-proz. methanol. Kali 2 Stdn. auf 40° erwärmt, dann nach Verdünnen mit Wasser mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert, so verbleibt beim Verdampfen ein Öl, das beim Verseifen mit Kalilauge die bei 126° schmelzende *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure liefert. Die wäßrige, soda-alkalische Lösung, die das andere Spaltstück enthält, wurde angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers wurden farblose Nadeln vom Schmp. 143° (aus Benzol) erhalten, die mit Oliveto-carbonsäure keine Schmp.-Depression zeigten. Der daraus dargestellte Methylester bildete farblose Nadeln (aus Ligroin), die für sich, sowie im Gemisch mit Oliveto-carbonsäure-methylester bei 78° schmolzen.

Dimethyläther-perlatolinsäure-methylester.

0.1 g Perlatolinsäure (Schmp. 108°) wurden in ätherischer Lösung mit überschüssigem Diazo-methan 4 Tage stehen gelassen und die Lösung eingedampft. Der Rückstand (Dimethyläther-perlatolinsäure-methylester) bildet, aus Methanol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 57°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln; die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.985 mg Sbst.: 10.085 mg CO₂, 2.695 mg H₂O.

C₂₈H₃₈O₇. Ber. C 69.09, H 7.88. Gef. C 69.02, H 7.57.

Hydrolyse des Dimethyläther-perlatolinsäure-methylesters.

0.08 g Permethyl-Derivat wurden mit 10 ccm 7-proz. alkohol. Kali 1 Stde. auf dem Wasserbade verseift und das Produkt nach der üblichen Methode in saure und phenolische Bestandteile zerlegt.

Dimethyläther-oliveto-carbonsäure: Das oben erhaltene saure Verseifungs-Produkt bildet, aus Petroläther umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 52°, die in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind, und deren alkohol. Lösung sich mit Eisenchlorid nicht färbt.

4.917 mg Sbst.: 11.990 mg CO₂, 3.385 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₄. Ber. C 66.61, H 7.99. Gef. C 66.51, H 7.10.

o-Methyläther-oliveto-carbonsäure: Das phenolische Verseifungs-Produkt bildete ein Öl, das beim Verseifen mit Kalilauge eine Säure ergab, die beim Umlösen aus Benzol farblose, in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 105° lieferte. Eine Mischprobe mit der *o*-Methyläther-oliveto-carbonsäure⁵⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

3.880 mg Sbst.: 9.335 mg CO₂, 2.539 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.61, H 7.32.

Bei weiterem Methylieren mit Dimethylsulfat und Kalilauge ging sie in Dimethyläther-oliveto-carbonsäure vom Schmp. 52° über.

Extraktion eines Exemplares *Parmelia perlata* aus Europa.

Dieses Exemplar wurde ebenfalls von Lösch in Baden gesammelt und von ihm bestimmt; es war äußerlich von dem oben erwähnten kaum verschieden. 8 g davon wurden mit Äther extrahiert, der Äther verdampft und der Rückstand nochmals mit wenig reinem Äther ausgelaugt, wobei

⁵⁾ B. 65, 586 [1932].

Spuren von Krystallen zurückblieben. Da sie sich in Kalilauge mit gelber Farbe lösen und positive Beilsteinsche Halogenprobe geben, scheinen sie chlor-haltiges Atranorin zu sein.

Imbricarsäure.

Die in Äther leichter lösliche Substanz bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 125—126°. Ausbeute 0.03 g. Sie ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich; ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Bicarbonat löst sie farblos; die Lösung schäumt beim Schütteln. Mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform erhitzt, färbt sich die Lösung rot und fluoresciert grün. Konz. Schwefelsäure löst farblos. Die Imbricarsäure schmeckt nicht bitter.

4.505 mg Stbst.: 10.945 mg CO₂, 2.695 mg H₂O.

C₂₃H₂₈O₇. Ber. C 66.32, H 6.78. Gef. C 66.26, H 6.69.

Hydrolyse der Imbricarsäure.

0.02 g Imbricarsäure (Schmp. 125—126°) wurden mit 10 ccm 5-proz. Kalilauge in Wasserstoff-Atmosphäre 1½ Stde. erhitzt und das Produkt wie bei der Perlatolinsäure in saure und neutrale Bestandteile zerlegt.

p-Methyläther-oliveto-carbonsäure: Das saure Verseifungs-Produkt bildet beim Umlösen aus Ligroin farblose Nadeln vom Schmp. 126°. Eine Mischprobe mit der *p*-Methyläther-oliveto-carbonsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Divarin: Das neutrale Verseifungs-Produkt bildete anfangs einen Sirup, der allmählich krystallin erstarrte. Umlösen aus Wasser ergab farblose Prismen vom Schmp. 49°. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk vorübergehend violettrot, dann gelbrot. Mit Kalilauge unter Chloroform-Zusatz erhitzt, färbt sich die Lösung rot und fluoresciert grün. Eine Mischprobe mit wasser-haltigem Divarin schmolz ebenfalls bei 49°.

Extraktion von *Parmelia perlata* Ach. aus Japan.

20 g Flechte (gesammelt in Kamikoti, Provinz Sinano) wurden mit Äther extrahiert und der Auszug eingeengt, wobei sich halogen-haltige, atranorin-artige Krystalle ausschieden, die wir wegen Mangel an Material nicht weiter untersuchen konnten. Die Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand zunächst aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystalle (A) wurden abgesaugt (0.4 g); die Mutterlauge wurde weiter eingeengt und die daraus ausgeschiedene Substanz (0.05 g) (B) besonders verarbeitet.

Säure vom Schmp. 112°.

Wird die Substanz A nacheinander aus Benzol, Petroläther und nochmals aus Benzol umkrystallisiert, so bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 112°. Sie löst sich in Äther, Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Petroläther schwer. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Die farblose Bicarbonat-Lösung schäumt beim Schütteln.

Homo-fluorescein-Reaktion positiv. Die Säure schmeckt nicht bitter. Konz. Schwefelsäure löst sie farblos.

4.690 mg Sbst.: 11.495 mg CO₂, 2.845 mg H₂O.
 C₂₃H₂₈O₇. Ber. C 66.32, H 6.78.
 C₂₅H₃₂O₇. Ber. „ 67.52, „ 7.26.
 Gef. „ 66.85, „ 6.79.

Hydrolyse: 0.1 g der Säure wurden mit 15 ccm 5-proz. Kalilauge genau so wie bei der Imbricansäure verseift und das Produkt in einen sauren und einen neutralen Bestandteil zerlegt.

p-Methyläther-olivetol-carbonsäure: Das saure Verseifungs-Produkt bildet, aus Ligroin umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 126°. Die Mischprobe mit *p*-Methyläther-olivetol-carbonsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.915 mg Sbst.: 9.365 mg CO₂, 2.570 mg H₂O.
 C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.24, H 7.35.

Durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali wurde aus der Säure die bei 52° schmelzende Dimethyläther-olivetol-carbonsäure erhalten.

Olivetol: Das neutrale Verseifungs-Produkt bildet, aus Wasser umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 41°. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Chlorkalk rot. Die Mischprobe mit wasser-haltigem Olivetol zeigte keine Schmp.-Depression.

5.050 mg Sbst.: 13.563 mg CO₂, 3.891 mg H₂O.
 C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.29, H 8.96. Gef. C 73.26, H 9.03.

Imbricansäure.

Der 2. Bestandteil (B) bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 125—126°. Die Mischprobe mit der Imbricansäure aus der europäischen Flechte zeigte keine Schmp.-Depression.

Methanolyse: 0.03 g der Säure wurden mit 10 ccm 5-proz. methanol. Kali in Wasserstoff-Atmosphäre 2 Stdn. auf 40° erwärmt. Dann wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Kohlensäure gesättigt und das Produkt wie üblich in einen sauren und einen neutralen Bestandteil zerlegt.

Divarsäure: Das saure Spaltprodukt bildet, aus Benzol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 179°. Sie sind in Äther, Alkohol und heißem Benzol leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk rot. Da die Divarsäure unter Zersetzung schmilzt, so genügt zur Identifizierung eine Misch-Schmp.-Bestimmung allein nicht. Daher haben wir die Säure kurze Zeit mit Diazo-methan behandelt. Der so erhaltene Methyl-ester bildete, aus Ligroin umkrystallisiert, farblose Prismen, die für sich, sowie gemischt mit reinem Divarsäure-methylester bei 78° schmolzen.

p-Methyläther-olivetol-carbonsäure: Das neutrale Spaltprodukt war ein Öl, das beim Verseifen mit Kalilauge eine Säure lieferte, die, aus Ligroin umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 126° bildete und sich als identisch mit *p*-Methyläther-olivetol-carbonsäure erwies.