

310. Yasuhiko Asahina und Tunaharu Kusaka: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXIII. Mitteil.: Über ein neues Depsid, die Boninsäure; Synthese der Boninsäure und der Homosekikasäure.

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

(Eingegangen am 9. Juli 1937.)

Um die Verbreitung der eigenartigen Depside, Sekikasäure¹⁾ und Ramalinolsäure²⁾, unter den Ramalina-Arten zu erforschen, haben wir in den letzten Jahren verschiedene Ramalina-Exemplare auf ihren Säuregehalt untersucht. Vor einiger Zeit haben Asahina und Izawa³⁾ in einer auf den Ogasawara-Inseln (Bonin-Inseln) heimischen Ramalina-Art *d*-Usninsäure und eine gegen 130° schmelzende farblose Säure gefunden. Da diese beim Schmelzen ein Zersetzungsprodukt gab, das in alkoholischer Lösung sowohl durch Chlorkalk als auch durch Baryt blau gefärbt wird, so lag es nahe, anzunehmen, daß es sich um ein der Sekikasäure verwandtes Depsid handelte. Aus den damals erhaltenen analytischen Daten ließ sich die Bruttoformel $C_{24}H_{30}O_8$ berechnen — eine Formel für eine Methyläther-ramalinolsäure oder die Homosekikasäure, entstanden durch Ersatz der Propyl-Gruppe im Pyrogallolkern der Sekikasäure durch die (*n*)-Amyl-Gruppe. Wegen Mangels an Material wurde die Untersuchung abgebrochen.

Mit genügenden Mengen derselben Flechte (*Ramalina boninensis* Y. Asahina)⁴⁾, welche der eine von uns (K.) in Ogasawara selbst gesammelt hatte, haben wir nun die Untersuchung fortgesetzt. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Zusammensetzung des in Frage stehenden Depsids, das wir Boninsäure nennen, nicht $C_{24}H_{30}O_8$, sondern $C_{25}H_{32}O_8$ (einschließlich 3 Methoxyyle) ist. Beim Permethylieren ergab die Boninsäure den Trimethyläther-ramalinolsäure-methylester²⁾, so daß sie nichts anderes ist als eine Dimethyläther-ramalinolsäure.

Beim Verseifen der Boninsäure sowie des Boninsäure-methylesters mittels kalter konz. Schwefelsäure⁵⁾ werden aus der ersteren Methyläther-divaricatinsäure (I) und 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1) (II), die durch Synthese sichergestellt wurde, und aus dem zweiten die Verbindung I und der Methylester von II gebildet. Um die Verbindung II synthetisch zu gewinnen, wurde zunächst das Anil des 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-dimethyläther-(2,4)-aldehyds-(1)⁶⁾ nach der Methode von Asahina und Yasue⁷⁾ mit Anilin-hydrojodid behandelt. Der so in 2-Stellung entmethylierte 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-aldehyd-(1) wurde carbäthoxyliert und dann zur zugehörigen Säure oxydiert. Beim Entcarbäthoxylieren lieferte die letztere 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1), die sich als identisch mit dem Spaltungsprodukt der Boninsäure erwies. Der Boninsäure kommt daher die Konstitution III zu.

Zur Synthese der Boninsäure selbst wurde Methyläther-divaricatinsäurechlorid mit 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-aldehyd-(1) gekuppelt und der so erhaltene Boninaldehyd nach Carbäthoxylieren zur zugehörigen Säure oxydiert, welche beim Entcarbäthoxylieren die Boninsäure ergab.

¹⁾ B. **66**, 30 [1933]; **68**, 132 [1935]; **68**, 1132 [1935].

²⁾ B. **69**, 150 u. 1896 [1936].

³⁾ Unveröffentlicht.

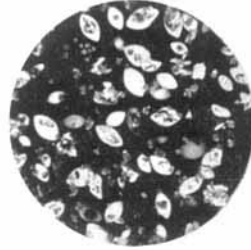
⁴⁾ Eine botanische Beschreibung der Flechte wird bald an anderer Stelle veröffentlicht.

⁵⁾ Fujii u. Osumi, Journ. pharmac. Soc. Japan **56**, 531 [1936].

⁶⁾ B. **69**, 454 [1936].

⁷⁾ B. **68**, 1132 [1935].

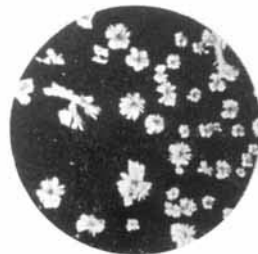
Im Anschluß an diese Arbeit haben wir auf demselben Wege auch die Homosekikasäure (IV) synthetisiert. Hierzu benutzt man zu Beginn der Operation Carbäthoxy-divaricatin säure- statt Methyläther-divaricatin säure-chlorid.



Abbild. 1. und 2. Boninsäure, umgelöst aus Glycerin-Eisessig
1. natürliche 2. synthetische



Abbild. 3. und 4. Homosekikasäure, umgelöst aus Glycerin-Eisessig
3. synthetische 4. natürliche

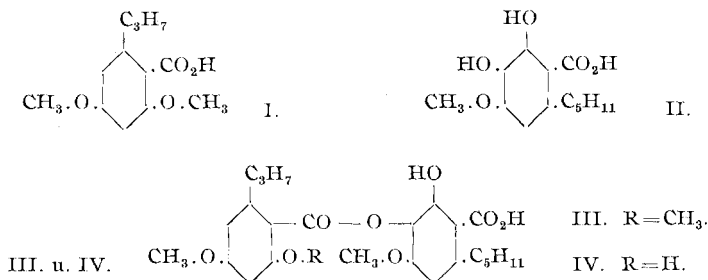


Abbild. 5. Sekikasäure (synthetisch),
umgelöst aus Glycerin-Eisessig

Abbild. 6. Ramalinölsäure (synthetisch),
umgelöst aus Glycerin-Eisessig

Die physikalischen Eigenschaften der Bonin- und der Homosekikasäure sind täuschend ähnlich. Am einfachsten unterscheidet man beide Säuren durch die verschiedenen Schmelzpunkte der Methyl ester (86° für Boninsäure- und 106° für Homosekikasäure-methylester). Auch lassen sich die beiden

Säuren mikrochemisch leicht voneinander unterscheiden: krystallisiert man eine Spur Boninsäure unter dem Deckglas auf einem Objektträger aus Glycerin-Eisessig (1:3) um, so erhält man dünne, ellipsenförmige Blättchen mit stumpfwinklig (etwa 125.5°) zugespitzten Scheiteln, während die Homosekikasäure bei gleicher Behandlung in vierkantigen, derben Prismen oder platten Parallelogrammen auskrystallisiert. Unter denselben Bedingungen krystallisiert die Sekikasäure fast gleich wie die Homosekikasäure. In keiner von den zahlreichen Ramalina-Arten aus Japan, die der eine von uns (A.) mikrochemisch untersucht hat, ließ sich bisher die Homosekikasäure nachweisen. Ganz unerwartet haben wir jedoch die letztere in einer Cladonia-Art entdeckt (vergl. die nachfolgende Mitteil.).



Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Ramalina boninensis* Y. Asahina.

500 g lufttrockne Flechte werden mit Äther bei Zimmertemperatur erschöpfend perkoliert, der Äther-Auszug abgedampft und der mit Krystallen durchsetzte Rückstand wiederholt mit kaltem Benzol (A) ausgelaut, wobei eine weißlich krystalline Substanz (Roh-Boninsäure) ungelöst zurückbleibt. Ausb. 2.5 g (0.5%).

d-Usninsäure: Der Benzol-Auszug (A) hinterläßt beim Verdampfen 0.2 g (0.04%) gelbe Krystalle, die beim Umlösen aus Benzol gelbe Prismen vom Schmp. 203° bilden. 0.0234 g Sbst., in Chloroform zu 2 ccm gelöst, α_D^{20} : $+5.62^\circ$ (1 dm, 18°). Mithin $[\alpha]_D^{20}$: $+480.34^\circ$.

Boninsäure.

Zur Reinigung wird die Roh-Säure aus Benzol-Petroläther (2:1) wiederholt umgelöst, wobei farblose derbe Tafeln vom Schmp. 134.5° erhalten werden. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, schwer in kaltem Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett, mit Chlorkalk nicht. Bicarbonatlösung sowie Alkalilauge lösen sie farblos, die Alkalilösung unter Chloroform-Zusatz zum Sieden erhitzt, fluoresciert nicht. Wird eine Spur Substanz zum Schmelzen erhitzt und in einem Tropfen Alkohol gelöst, so färbt sich die Lösung auf Zusatz von Chlorkalk oder von Baryt blau.

3.735 mg Sbst.: 8.965 mg CO₂, 2.345 mg H₂O. — 31.34 mg Sbst.: 47.26 mg AgJ (Zeisel).

C₂₀H₃₂O₈. Ber. C 65.16, H 7.07, (CH₃O)₃ 20.22. Gef. C 65.46, H 7.02, CH₃O 19.90.

Methylester: Dargestellt in üblicher Weise durch kurze Einwirkung von Diazomethan in kalter ätherischer Lösung. Aus Alkohol umgelöst,

bildet er farblose rhombische Tafeln vom Schmp. 86° . Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rosarot.

3.625 mg Sbst.: 8.725 mg CO_2 , 2.320 mg H_2O . — 23.03 mg Sbst.: 45.11 mg AgJ (Zeisel).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_8$. Ber. C 65.99, H 7.22, $(\text{CH}_3\text{O})_4$ 26.16. Gef. C 65.73, H 7.17, CH_3O 25.85

Permethylat: Dargestellt durch längere Einwirkung von überschüssig Diazomethan in Aceton-Lösung, bis eine Probe durch Eisenchlorid nicht mehr gefärbt wird. Aus Petroläther umgelöst: Farblose Prismen vom Schmp. $74\text{--}75^{\circ}$. Mischprobe mit Ramalinolsäure-permethylat ohne Schmp.-Depression.

3.725 mg Sbst.: 9.060 mg CO_2 , 2.480 mg H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_8$. Ber. C 66.39, H 7.37. Gef. C 66.33, H 7.45.

Hydrolyse der Boninsäure bzw. ihres Methylesters.

0.5 g Boninsäure werden nach Vorschrift von Fujii und Osumi⁵⁾ in 5 ccm eiskalte konz. Schwefelsäure eingetragen und bis zur Auflösung mit einem Glasstab gerührt. Nach 30 Min. langem Stehenlassen bei 0° wird die nur hellgelbe Lösung in Eiswasser gegossen und sauer ausgeäthert. Der beim Verjagen des Äthers verbleibende Rückstand wird in möglichst wenig warmem Benzol aufgenommen und im Eisschrank aufbewahrt. Das Benzol-Filtrat gibt beim Einengen und Abkühlen nochmals einen krystallinen Niederschlag, der mit dem ersten vereinigt wird. Beim Verdunsten des letzten Benzol-Filtrats bleibt ein ebenfalls krystallinisch werdender Rückstand.

6(n)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1) (II): Das in Benzol schwerlösliche Zersetzungsprodukt (0.2 g) bildet farblose Prismen vom Schmp. $143\text{--}144^{\circ}$ (aus 40-proz. Alkohol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbläulich, mit Chloralkali sowie mit Baryt schön blau.

3.590 mg Sbst.: 8.045 mg CO_2 , 2.185 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Ber. C 61.38, H 7.13. Gef. C 61.12, H 6.81.

Methyläther-divaricatinsäure: Das in Benzol leicht lösliche Zersetzungsprodukt bildet beim Umlösen aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 64° . Eine Mischprobe mit der Methyläther-divaricatinsäure aus Divaricatsäure zeigt keine Schmp.-Depression.

3.840 mg Sbst.: 9.060 mg CO_2 , 2.420 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$. Ber. C 64.25, H 7.19. Gef. C 64.35, H 7.05.

Die beiden Zersetzungsprodukte der Boninsäure lassen sich leichter trennen, wenn man statt der freien Säure deren Methylester nach der gleichen Methode spaltet. Aus dem Gemisch läßt sich die Methyläther-divaricatinsäure mittels Bicarbonats herauslösen, während sich die andere Komponente, der 6(n)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1)-methylester, als Phenol erst in Kalilauge löst. Er bildet farblose Tafeln vom Schmp. 74° (aus Petroläther). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelbläulich, mit Baryt schön blau.

3.600 mg Sbst.: 8.275 mg CO_2 , 2.420 mg H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_5$. Ber. C 62.64, H 7.51. Gef. C 62.69, H 7.52.

Synthese der 6(n)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1) und ihres Methylesters.

6(n)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-aldehyd-(1): 4 g 6(n)-Amyl-pyrogallol-dimethyläther-(2.4)-aldehyd-(1)⁶⁾ werden mit 1.6 g Anilin vermischt und auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Anil-Bildung

unter Wasser-Abspaltung vor sich geht. Dann werden 3.5 g Anilin-hydrojodid zugegeben und unter tüchtigem Umrühren 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Das tief rot gefärbte Produkt wird mit warmem Benzol extrahiert und die Benzol-Lösung verdampft. Das so in 2-Stellung entmethylierte Anil bildet, aus Alkohol umgelöst, rote Schuppen vom Schmp. 101°. Dieses Anil ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, in Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte ziemlich schwer löslich. Ausb. 3.6 g.

3.640 mg Anil: 9.715 mg CO₂, 2.435 mg H₂O. — 4.125 mg Anil: 0.163 ccm N (17° 764 mm).

C₁₀H₂₃O₃N. Ber. C 72.80, H 7.40, N 4.47. Gef. C 72.79, H 7.48, N 4.68.

Wird das Anil (3.6 g) mit verd. Salzsäure einige Zeit auf 60° erwärmt, so wird das Anilin abgespalten. Der so entstandene Aldehyd wird in Benzol gelöst und bis zur bleibenden Trübung mit Petroläther versetzt, wobei man 2.4 g hellgelbe Blättchen vom Schmp. 68—69° erhält. Er ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwarzgrün, mit Chlorkalk gelbgrün, mit Baryt grün. Die Krystalle sind wasserhaltig.

0.7736 g Sbst. (wasserhaltig): 0.0525 g Gew.-Verlust im Vak. bei 60°. — 3.535 mg Sbst. (wasserhaltig): 7.850 mg CO₂, 2.510 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄ + H₂O. Ber. C 60.92, H 7.90, H₂O 7.03. Gef. C 60.56, H 7.94, H₂O 6.78.

6(n)-Amyl-2.3-dicarbäthoxy-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1): 1 g des oben erhaltenen Aldehyds wird mit 1.3 g Chlorkohlensäure-äthylester in 3 ccm Pyridin versetzt. Man gießt die Lösung in eiskalte verd. Salzsäure und äthert das Abgeschiedene aus. Das so erhaltene carbäthoxylierte Produkt wird in 30 ccm Aceton gelöst und bei 40—50° mit 1 g Permanganat, gelöst in 8 ccm warmem Wasser, oxydiert. Das in üblicher Weise weiter behandelte Oxydationsprodukt bildet farblose Blättchen vom Schmp. 101°. Ausb. 1 g.

3.835 mg Sbst.: 8.090 mg CO₂, 2.250 mg H₂O.

C₁₀H₂₆O₉. Ber. C 57.25, H 6.58. Gef. C 57.53, H 6.43.

Der mittels Diazomethans dargestellte Methylester bildet farblose Blättchen vom Schmp. 43—44°.

3.590 mg Sbst.: 7.670 mg CO₂, 2.210 mg H₂O.

C₂₀H₂₈O₉. Ber. C 58.19, H 6.84. Gef. C 58.27, H 6.89.

6(n)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1)-methyl-ester: 0.6 g Methylester vom Schmp. 43° werden in 15 ccm Alkohol + 10 ccm 0.1-n. KOH gelöst und 1 Stde. bei 18° stehengelassen. Beim Ansäuern scheidet sich das entcarbäthoxylierte Produkt aus, das beim Umlösen aus Petroläther farblose Blättchen vom Schmp. 74° bildet und, gemischt mit dem Spaltungsprodukt des Boninsäure-methylesters (vom Schmp. 74°), bei derselben Temperatur schmilzt.

3.660 mg Sbst.: 8.370 mg CO₂, 2.380 mg H₂O.

C₁₄H₂₀O₅. Ber. C 62.64, H 7.51. Gef. C 62.37, H 7.51.

6(n)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-carbonsäure-(1): 0.7 g Dicarbäthoxy-Derivat vom Schmp. 101° werden in 20 ccm n-NH₃ gelöst und 2 Stdn. in Wasserstoff-Atmosphäre bei 20° gehalten. Der beim Ansäuern daraus ausgeschiedene Niederschlag (0.3 g) bildet beim Umlösen aus 40-proz. Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 143—144°. Keine Schmp.-Depression mit dem aus der Boninsäure erhaltenen Pyrogallol-Derivat vom Schmp. 143—144°.

3.630 mg Sbst.: 8.150 mg CO₂, 2.230 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₅. Ber. C 61.38, H 7.13. Gef. C 61.23, H 6.87.

Synthese der Boninsäure.

Boninaldehyd: Man fügt zum Gemisch von 1 g 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-methyläther-(4)-aldehyd-(1) (wasserfrei) und Methyläther-divaricatinsäure-chlorid (dargestellt aus 1.2 g Säure⁸⁾) in absol. Äther 10 ccm Pyridin hinzu. Nach 24-stdg. Stehenlassen wird die Äther-Lösung mit eiskalter verd. Salzsäure durchgeschüttelt. Die so von Pyridin befreite Äther-Lösung wird zunächst mit Bicarbonat, dann wiederholt mit 5-proz. Sodalösung geschüttelt (Entfernen von ungebundenem Aldehyd!) und nach Entwässern verdampft. Der anfangs ölige Rückstand bildet beim Umlösen aus Methanol farblose Prismen vom Schmp. 105—106°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid hellrosa. Ausb. 0.5 g.

3.780 mg Sbst.: 9.400 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

C₂₅H₃₂O₇. Ber. C 67.52, H 7.26. Gef. C 67.82, H 7.37.

Carbäthoxy-boninsäure: Man löst 0.5 g Boninaldehyd in 5 ccm Pyridin, fügt dazu unter starkem Kühlen mit Eis und Kochsalz etwa 0.05 g Chlorkohlensäure-äthylester. Das Gemisch wird nun mit eiskalter, verd. Salzsäure übergossen und ausgeäthert. Das so erhaltene Carbäthoxylat wird ohne weiteres in 20 ccm Aceton gelöst und bei 40—50° durch Zusatz von 0.6 g Kaliumpermanganat (in 7 ccm Wasser) oxydiert. Man entfärbt das Reaktionsgemisch mit schwefliger Säure, verdampft das Aceton, löst den Rückstand in Chloroform und versetzt mit Petroläther. Die so ausgeschiedene Substanz bildet farblose Prismen vom Schmp. 126°. Mischprobe mit dem Carbäthoxylat der natürlichen Boninsäure ohne Schmp.-Depression.

3.600 mg Sbst.: 8.340 mg CO₂, 2.215 mg H₂O.

C₂₅H₃₀O₁₀. Ber. C 63.12, H 6.81. Gef. C 63.18, H 6.88.

Boninsäure: Man löst 0.15 g Carbäthoxylat in 15 ccm Aceton, fügt dazu 30 ccm 10-proz. Kalilauge und säuert die Lösung nach 2 Std. an. Die ausgeschiedene Substanz bildet beim Umlösen aus Benzol-Petroläther (2:1), farblose, rhombische Prismen, die für sich sowie gemischt mit der natürlichen Boninsäure bei 134.5° schmelzen.

3.760 mg Sbst.: 8.995 mg CO₂, 2.325 mg H₂O.

C₂₅H₃₂O₈. Ber. C 65.16, H 7.07. Gef. C 65.24, H 6.92.

Synthese der Homosekikasäure.

Monocarbäthoxy-homosekika-aldehyd: Man fügt zum Gemisch von 1 g 6(*n*)-Amyl-pyrogallol-methyläther-aldehyd-(1) (in 20 ccm absol. Äther gelöst) und Carbäthoxy-divaricatinsäure-chlorid (dargestellt aus 1.4 g der Säure⁹⁾) und in 20 ccm absol. Äther gelöst) 5 ccm Pyridin und läßt über Nacht stehen. Dann wird die Lösung nacheinander mit eiskalter, verd. Salzsäure und Sodalösung durchgeschüttelt, die Äther-Schicht abgehoben, getrocknet und verdampft. Eine Probe des öligen Rückstandes verbindet sich mit p-Nitrophenylhydrazin in Alkohol zum Hydrazon, orangegelben langen Tafeln vom Schmp. 186—187° (aus Alkohol).

3.575 mg Sbst.: 8.165 mg CO₂, 1.965 mg H₂O. — 3.580 mg Sbst.: 0.213 ccm N (17°, 764 mm).

C₂₆H₃₈. CH:N.NH.C₆H₄.NO₂. Ber. C 62.08, H 6.16, N 6.59.

Gef. „ 62.29, „ 6.15, „ 7.04.

⁸⁾ B. 68, 133 [1935].

⁹⁾ B. 68, 1137 [1935].

Dicarbäthoxy-homosekikasäure: 1.5 g Monocarbäthoxy-aldehyd werden in üblicher Weise carbäthoxyliert, das so erhaltene Dicarbäthoxylat in 30 ccm Aceton gelöst und bei 40—50° mit 1 g Kaliumpermanganat oxydiert. Dieses Oxydationsprodukt bildet, beim Umlösen aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther farblose, lange Tafeln vom Schmp. 101°. Ausb. 1 g. Es ist in den meisten Lösungsmitteln (außer Petroläther) leicht löslich.

3.670 mg Sbst.: 8.135 mg CO₂, 2.185 mg H₂O.

C₃₀H₃₈O₁₂. Ber. C 60.98, H 6.48. Gef. C 60.45, H 6.66.

Homosekikasäure: 1 g oben erhaltenes Dicarbäthoxylat wird in 30 ccm Alkohol gelöst, mit 30 ccm 10-proz. Kalilauge versetzt und 1 Stde. bei 18° stehengelassen. Beim Ansäuern scheidet sich die entcarbäthoxylierte Säure aus, die ausgeäthert und, aus Benzol-Petroläther (1:1) umkrystallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 133—134° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk nicht. Eine über den Schmp. erhitzte Probe färbt sich in alkohol. Lösung mit Chlorkalk sowie mit Baryt blau.

3.645 mg Sbst.: 8.635 mg CO₂, 2.135 mg H₂O.

C₂₄H₃₀O₈. Ber. C 64.57, H 6.73. Gef. C 64.61, H 6.55.

Methylester: Dargestellt durch kurzdauernde Einwirkung von Diazomethan auf die Säure. Farblose Prismen vom Schmp. 106°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid hell rosa.

3.600 mg Sbst.: 8.580 mg CO₂, 2.190 mg H₂O.

C₂₆H₃₂O₈. Ber. C 65.17, H 7.00. Gef. C 65.00, H 6.81.

311. Yasuhiko Asahina und Tunaharu Kusaka: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXIV. Mittel.: Über das Vorkommen von Homosekikasäure in Cladonien.

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

(Eingegangen am 9. Juli 1937.)

Nach Zopf¹⁾ zeichnet sich die Flechte *Cladonia pityrea* Flk. durch einen starken Gehalt an Fumarprotocetrarsäure aus, was sich durch die rote Farbreaktion des Thallus mit *p*-Phenylendiamin sehr deutlich zum Ausdruck bringen läßt. Im vorigen Jahre hat der eine von uns (A.) eine Flechte gesammelt, die morphologisch mit der *Cladonia pityrea* f. *crassiuscula* (Coem.) vollkommen identisch ist, aber sich von ihr durch die negative *p*-Phenylendiamin-Reaktion (Abwesenheit von Fumarprotocetrarsäure!) unterscheidet und zweifellos in den Variationskreis der *Cladonia subpityrea* Sandst.²⁾ gehört. Das durch Schmelzen erhaltene Zersetzungsprodukt dieser Säure färbt sich in alkoholischer Lösung sowohl mit Chlorkalk als auch mit Baryt blau, so daß für sie entweder Boninsäure oder Sekikasäure oder Homosekikasäure in Betracht kommt. Unter dem Deckglas auf dem Objektträger aus Glycerin-Eisessig umgelöst, bildet sie keine ellipsenförmigen Blättchen, sondern derbe Prismen oder viereckige Tafeln, weshalb die Boninsäure auszuschließen ist³⁾.

¹⁾ Ber. dtsch. bot. Ges. **26**, 85—86 [1907].

²⁾ Ann. Naturhist. Museum Wien **42**, 61 [1928].

³⁾ vergl. voranstehende LXXXIII. Mittel.