

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 CO<sub>2</sub>, 2.185 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 2.135 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 2.190 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. 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 Zopf<sup>1)</sup> 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.<sup>2)</sup> 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 ist<sup>3)</sup>.

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

<sup>2)</sup> Ann. Naturhist. Museum Wien **42**, 61 [1928].

<sup>3)</sup> vergl. voranstehende LXXXIII. Mittel.

Die Identifizierung mit der Homosekikasäure wurde dann durch Überführung in Permethyl-ramalinolsäure<sup>4)</sup> herbeigeführt. Es hat sich aber gezeigt, daß die in Japan häufiger auftauchende Flechte *Cladonia pityrea* f. *phyllophora* Mudd. außer Fumarprotocetrarsäure stets Homosekikasäure enthält. Merkwürdigerweise schmolz die letztere einige Grade höher als die synthetische Homosekikasäure<sup>5)</sup>. Aber der Methyl ester aus beiden Präparaten schmolz für sich sowie in Mischproben bei derselben Temperatur 106°. Hingegen erwiesen sich die uns zur Verfügung gestellten Exemplare von *Cladonia pityrea* aus Europa homosekikasäurefrei.

*Cladonia subpityrea* Sandst. ist also keine besondere Art, sondern eine Form von *Cladonia pityrea* und durch eine Zwischenform, die zugleich Fumarprotocetrarsäure und Homosekikasäure erzeugt, mit der europäischen homosekikasäurefreien Form verbunden. Diese lichenologisch bemerkenswerte Erscheinung<sup>6)</sup> wird der eine von uns (A.) an anderer Stelle eingehend behandeln.

### Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Cladonia subpityrea* Sandst.<sup>6)</sup> aus Japan.

Der Thallus dieser Flechte färbte sich weder mit Kalilauge noch mit *p*-Phenylendiamin. Beim Extrahieren mit Äther ergaben 8 g Thalli etwa 40 mg farblose Säure, die, unter dem Deckglas auf dem Objektträger aus Glycerin-Eisessig umkrystallisiert, vierkantige Prismen bildeten. Das beim Schmelzen erhaltene Zersetzungsprodukt färbte sich in Alkohol sowohl mit Chlorkalk als auch mit Baryt blau. Der Rest der Säure wurde in Aceton gelöst, mit überschüss. Diazomethan versetzt und einige Zeit stehengelassen. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels verbliebene Rückstand bildete beim Umlösen aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 74°. Eine Mischprobe mit dem Permethylat der Ramalinolsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

2.750 mg Sbst.: 6.670 mg CO<sub>2</sub>, 1.830 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 66.39, H 7.37. Gef. C 66.15, H 7.45.

Extraktion von *Cladonia pityrea* Flk. f. *phyllophora* Mudd.<sup>7)</sup>  
(bearbeitet mit T. Sasaki).

162 g lufttrockne Thalli, die sich beim Betupfen mit *p*-Phenylendiamin-Lösung lebhaft rot färbten, wurden zunächst mit Äther, dann mit Aceton erschöpfend extrahiert.

Homosekikasäure: Der beim Verdampfen der Äther-Lösung verbliebene Rückstand wurde nochmals in wenig Äther gelöst, vom Ungelösten (Fumarprotocetrarsäure) abfiltriert und verdampft. Dieser Rückstand bildete beim Umlösen aus Benzol-Petroläther (1:1) farblose, derbe Prismen vom Schmp. 137.5°. Ausb. 0.21 g (0.13%). Die alkohol. Lösung färbte sich mit Eisenchlorid violett. Nach dem Schmelzen färbte sich die Substanz in Alkohol mit Baryt blau.

3.715 mg Sbst.: 8.795 mg CO<sub>2</sub>, 2.365 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 64.57, H 6.73. Gef. C 64.57, H 7.12.

4) B. **69**, 452 [1936].

5) vergl. auch B. **68**, 1708 [1935]; **70**, 1053 [1937].

6) Gesammelt von Y. Asahina in Arimine, Prov. Ettyu, Hondo (1000 m ü. M.).

7) Gesammelt von T. Sasaki in der Umgebung von Tokio.

Methylester: Dargestellt durch kurze Einwirkung von Diazomethan auf die Säure. Er bildet farblose Prismen, die, für sich oder gemischt mit dem synthetischen Homosekikasäure-methylester, bei 106° schmelzen.

3.675 mg Sbst.: 8.765 mg CO<sub>2</sub>, 2.240 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.17, H 7.00. Gef. C 65.05, H 6.82.

Fumarprotocetrarsäure: Während der Extraktion mit Aceton im Soxhlet schied sich die Fumarprotocetrarsäure größtenteils aus, deren Menge zusammen mit der beim Einengen des Acetons erhaltenen und in Äther übergegangenem etwa 2.0 g betrug (1.2%).

Extraktion von *Cladonia pityrea* aus Europa.

Wir benutzten hierzu 3 Exemplare (30 g), gesammelt von Lösch in Baden, deren Thalli sich durch *p*-Phenylendiamin lebhaft rot färbten. Beim Perkolieren mit Äther erhielten wir eine Spur sirupöser Substanz, die, nach kurzem Erhitzen über einer Mikroflamme in Alkohol gelöst, weder mit Chlorkalk noch Baryt Blaufärbung gab.

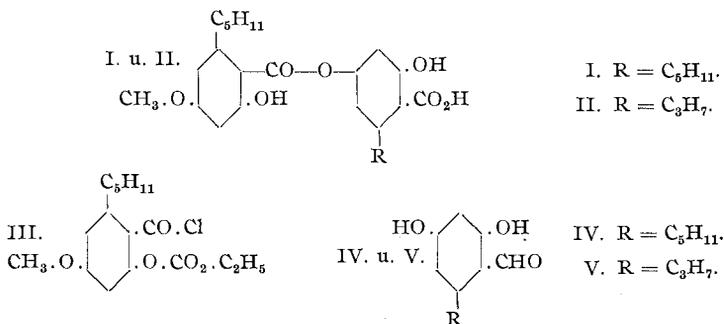
### 312. Yasuhiko Asahina und Itiro Yosioka: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXXXV. Mittel.: Über die Synthese der Perlatolin- und Imbricansäure.

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

(Eingegangen am 9. Juli 1937.)

Wie Asahina und Fuzikawa<sup>1)</sup> gefunden haben, enthält die Flechte *Parmelia cetrarioides* Del. var. *typica* DR. (*Parmelia perlata* Ach. von älteren Autoren) entweder die Perlatolinsäure (I) oder die Imbricansäure (II).

Zur Synthese der Perlatolinsäure wurde zunächst Carbäthoxy-*p*-methyläther-olivetolcarbonsäure-chlorid (III) mit Olivetolaldehyd (IV) gekuppelt. Der so gebildete Monocarbäthoxy-perlatolinaldehyd bildet ein dickes Öl, dessen Zusammensetzung sich durch Überführung in das kristalline *p*-Nitrophenylhydrazon kontrollieren läßt. Bei weiterem Carbäthoxylieren liefert er den Dicarbäthoxy-perlatolinaldehyd, der beim Oxydieren mit Permanganat Dicarbäthoxy-perlatolinsäure gibt. Das daraus durch Entcarbäthoxylieren erhaltene Depsid erwies sich als vollkommen identisch mit der natürlichen Perlatolinsäure.



Auf demselben Wege läßt sich die Imbricansäure synthetisieren, indem man statt Olivetolaldehyd den Divarinaldehyd (V) benutzt. Das Kupplungs-

<sup>1)</sup> B. 68, 634 [1935].