

327. Samuel C. Hooker und Wm. H. Greene:
Ueber die Constitution der Lapachosäure und ihrer Derivate.

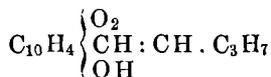
Vorläufige Mittheilung.

[Verlesen in der Sitzung der chemischen Section des Franklin-Instituts
zu Philadelphia am 21. Mai 1889.]

(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1857 beschrieb Aroudon¹⁾ unter dem Namen Taigu-
säure eine gelbfärbende Substanz, welche im Taiguholz von Paraguay
vorkommt; 9 Jahre später beschrieb Stein²⁾ als Greenhartin einen
ähnlichen Körper, den er aus dem Greenhart von Surinam extrahirt
hatte. 1879 bewies Paternò³⁾ die Identität dieser Substanzen mit der
Lapachosäure, welche Siewert aus dem Lapachobaume Südamerika's
erhalten hatte. Endlich haben wir dieselbe Substanz vor Kurzem in
einem südafrikanischen Holze, dem Bethabana, gefunden⁴⁾.

Paternò⁵⁾ hat in seiner schönen Arbeit, die er im Jahre 1882
in der Gazzetta veröffentlichte, der Lapachosäure die folgende, ihr
mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit zukommende Con-
stitutionsformel zugeschrieben:



Oxyamylennaphtochinon.

Die Resultate, aus denen diese Formel hauptsächlich abgeleitet
wurde, sind die folgenden:

Die Lapachosäure liefert eine Reihe beständiger Salze, aber alle
Versuche, die wahre Säuregruppe COOH zu ermitteln, schlugen fehl.

Bei der Destillation mit Zinkstaub wurden Naphtalin und Iso-
butylen gebildet.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Phtalsäure.

Durch reducirende Agentien wurde eine Hydrolapachosäure ge-
wonnen, welche rasch Sauerstoff absorbirte und dabei wieder in
Lapachosäure zurück verwandelt wurde.

Es wurde ein Monoacetylderivat erhalten.

Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferten einen flüssigen Kohlen-
wasserstoff, der für Amylnaphtalin angesehen wurde.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über diese Säure stellte
Paternò mehrere Verbindungen dar, die er nur dadurch in zufrieden-

¹⁾ Compt. rend. 41, [1], 152.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 99.

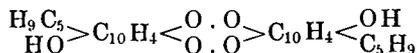
³⁾ Gazz. chim. Ital. 9, 506.

⁴⁾ American. chem. Journ. 11, 267.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 12, 337—392.

stellender Weise erklären konnte, dass er annahm, es hätten je zwei Moleküle der Säure an der Bildung eines jeden Moleküls derselben Theil genommen. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Lapachosäure wird eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Substanz gebildet, welche genau die gleiche procentische Zusammensetzung wie die Lapachosäure hat.

Dieser Verbindung, welche als Lapachon bekannt ist, wurde von Paternò die folgende Formel zugeschrieben:



Lapachon ist unlöslich in kohlen sauren Alkalien und löst sich in kaustischen Alkalien nur nach längerem Kochen. Nach Paternò scheidet es sich beim Abkühlen der alkalischen Lösung aus und wird auf Zusatz von Säuren fast vollständig und unverändert gefällt.

Als wir vor Kurzem mit dem Studium der färbenden Substanz des Bethabanaholzes beschäftigt waren, deren Identität mit der Lapachosäure wir später nachwiesen, erhielten wir eine orangerothe, chinon-ähnliche Substanz. Im Verlaufe unserer Versuche mit dieser Verbindung beobachteten wir eine Anzahl von Reactionen, welche, nachdem wir später die Verbindung als Lapachon identificirt hatten, nicht mit Paternò's Ansichten über dessen Constitution übereinstimmten.

Wir fanden, dass das Lapachon viele von den charakteristischen Eigenschaften der Chinone zeigt. Mit saurem schwefligsaurem Natron giebt es eine weisse krystallinische Verbindung, welche durch Säuren und Alkalien in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wird. Es bildet mit grosser Leichtigkeit Verbindungen mit Hydroxylamin und mit Ammoniak und zeigt die Bamberger'sche Farbenreaction der Chinone.

Diese Reactionen sind offenbar nicht vereinbar mit der oben angeführten Formel und deuten auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass dem Lapachon die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ und nicht $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_6$ zukommt.

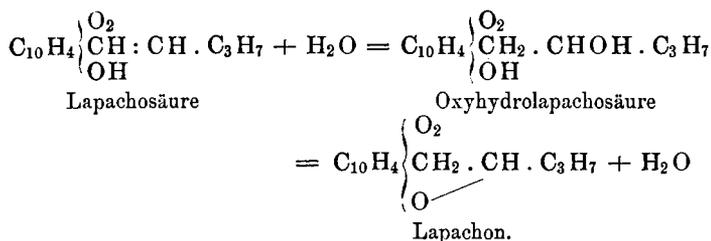
Eine Moleculargewichtsbestimmung des Lapachons nach der Raoult'schen Methode gab Zahlen, welche mit dieser Annahme übereinstimmen, und die beweisen, dass sich nur ein Molekül Lapachosäure an seiner Bildung theiligt, wie sich aus folgenden Resultaten ergibt:

Berechnet	Berechnet	Gefunden
für Paternò's Formel:	für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$	
$\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_6$		
434	242	255

Es bleibt daher noch zu erklären, wie eine Substanz, die so stark saure Eigenschaften hat wie die Lapachosäure, welche sich mit Leichtigkeit in kohlen sauren Alkalien löst, in eine indifferente Verbindung wie das Lapachon verwandelt werden und doch ihre procentische Zusammensetzung beibehalten kann.

Obleich Paternò's Formel der Lapachosäure keineswegs für bewiesen gelten kann, so eignet sie sich doch gut zur Erklärung der Bildung des Lapachons, und auf diesem Wege wird ein bemerkenswerther indirecter Beweis für die wahrscheinliche Richtigkeit von Paternò's Ansichten in Beziehung auf die Lapachosäure erbracht.

Die Annahme erscheint statthaft, dass unter dem Einfluss starker Mineralsäuren (concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte ähnlich wie concentrirte Schwefelsäure, wie Paternò gezeigt hat) Lapachosäure ein Molekül Wasser aufnimmt und so ein intermediäres Product entstehen lässt, welches sogleich von der Säure wieder zersetzt wird, indem es wiederum Wasser abspaltet, jedoch in anderem Sinne. Die Reactionen werden durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:



Die Thatsache, dass bei der Oxydation von Lapachosäure Phtalsäure gebildet wird, scheint den Beweis zu liefern, dass alle Seitengruppen sich in ersterer in demselben Benzolkern befinden; mag daher die Lapachosäure ein Derivat des α - oder des β -Naphtochinons sein, so muss stets die Hydroxylgruppe sich in Orthostellung zur Amylenseitenkette befinden. Dies spricht für die Wahrscheinlichkeit eines Condensationsvorganges im obigen Sinne¹⁾.

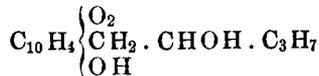
Diese Ansicht über die Constitution des Lapachons, d. h. seine Auffassung als Naphtofuranderivat, stimmt vollständig mit all seinen Eigenschaften und Reactionen, soweit dieselben beobachtet worden sind, überein.

Ueberdies hat diese Auffassung eine directe Bestätigung erhalten durch die Resultate eines Versuches, welcher zu dem Zwecke angestellt wurde, womöglich eine Bestärkung unserer Ansichten zu erhalten.

Paternò constatirt, wie schon erwähnt wurde, dass das Lapachon in kaustischen Alkalien unlöslich ist, sich aber beim Erhitzen auflöst und sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten theilweise unverändert ausscheidet.

¹⁾ Es ist natürlich möglich, obgleich kaum wahrscheinlich, dass die Lapachosäure sich vom β - β -Naphtochinon ableitet, in welchem Falle die relative Stellung der Amylenseitenkette und der Hydroxylgruppe die Parabeziehung sein würde.

Diese Beobachtung schien nicht in Uebereinstimmung mit unserer Ansicht über die Constitution des Lapachons zu stehen, und wir haben daher Paternò's Versuch sorgfältig wiederholt. Die Unlöslichkeit des Lapachons in Alkalicarbonaten und kaustischen Alkalien in der Kälte erklärt sich leicht aus der Constitution, welche wir demselben zuertheilt haben, und seine Löslichkeit beim Erhitzen wird am besten durch die Annahme erklärt, dass der Furfuranring durch die Einwirkung des Alkalis aufgespalten wird, dass sich unter Aufnahme von einem Molekül Wasser ein Salz der Verbindung:



Oxyhydrolapachosäure

bildet, deren Entstehung als Zwischenproduct bei der Bildung des Lapachons wir vorher vorausgesetzt haben. Diese Erklärung erwies sich als ganz zufriedenstellend, denn beim Neutralisiren mit Essigsäure wurde ein rothes Oel erhalten, welches nach Verlaufe von etwa einer Stunde zu einer gelben Krystallmasse erstarrte.

Die Analyse zeigte, dass der Körper die erwartete Zusammensetzung hatte:

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	69.23	68.96	69.18 pCt.
H	6.15	—	6.18 »

Das Baryumsalz krystallisirt mit einem Molekül Wasser in orangerothem Nadeln. Das Silbersalz krystallisirt gleichfalls mit einem Molekül Wasser in dunkel-rothbraunen Nadeln.

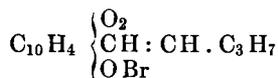
Das Bestreben der neuen Substanz, unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren in Lapachon überzugehen, ist sehr gross; wenn man daher verdünnte Salzsäure zu ihrer Fällung anwendet, so erhält man entweder ein Gemisch von Lapachon mit der neuen Verbindung oder Lapachon allein.

Es ist uns bisher nicht gelungen, das Kaliumsalz der neuen Substanz in krystallisirter Form zu gewinnen, da aber das Baryumsalz, welches äusserst leicht krystallisirt, dem Lapachon gleicht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Kaliumsalz ein ähnliches Aussehen haben mag, was die Annahme Paternò's erklären würde, dass die beim Abkühlen vor dem Zusatz von Salzsäure sich abscheidenden Krystalle Lapachon seien. Es muss jedoch hinzugefügt werden, dass der Schmelzpunkt der Krystalle von Paternò fast identisch mit dem des Lapachons gefunden wurde.

Die Salze der neuen Verbindung lösen sich, wie man erwarten konnte, mit derselben intensiv rothen Farbe wie die der Lapachosäure. Die Oxyhydrolapachosäure schmilzt bei 125° und ist in den

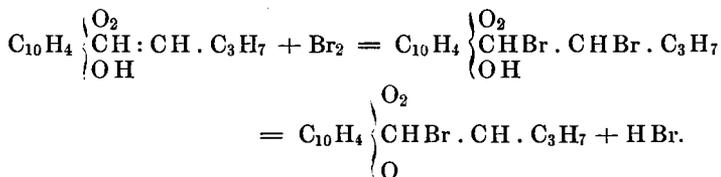
meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Man kann sie in verhältnissmässig grossen Krystallen erhalten, wenn man ihre alkoholische oder essigsäure Lösung freiwillig verdunsten lässt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Lapachosäure in essigsaurer Lösung erhielt Paternò eine Verbindung, welche er als Monobromlapachosäure ansah, und der er die Formel



beilegte.

Wenn man die Eigenschaften dieser Verbindung und die wahrscheinliche Constitution der Lapachosäure in Erwägung zieht, so würde sich ihre Bildung besser erklären lassen durch die Annahme, dass sich zuerst ein Additionsproduct bildet und dass dieses unter Abspaltung von Bromwasserstoff nicht Bromlapachosäure, sondern Bromlapachon entstehen lässt, also:



Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, und haben schon einige wichtige Thatsachen beobachtet, welche geeignet scheinen, die Wahrheit unserer Ansichten zu beweisen.

Die Bildung einiger von den andern Verbindungen, welche Paternò erhalten hat, scheint sich auch besser in einer der obigen ähnlichen Weise erklären zu lassen als durch die Formeln, welche er ihnen beigelegt hat. Wir ziehen es aber vor, die Discussion über dieselben aufzuschieben, bis unsere Arbeit weiter vorgeschritten sein wird. Indessen möchten wir noch bemerken, dass wir zwar hoffen, dass weitere Versuche unsere gegenwärtigen Schlüsse rechtfertigen werden, dass wir dieselben jedoch nicht als nothwendig endgültige ansehen, und dass wir uns zu dieser vorläufigen Mittheilung nur veranlasst sahen, um uns die ungestörte Fortsetzung unserer Arbeit zu sichern, welche aus verschiedenen Gründen leider nicht mit der Schnelligkeit fortschreiten kann, welche wir wünschten.

Philadelphia, den 18. Mai 1889.