

84. Alexander St. Pfau. Über die Konstitution des Sparassols.

[Aus d. Laborat. von L. Givaudan & Co., Vernier bei Genf.]

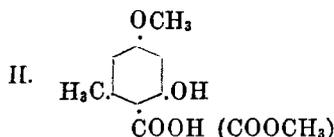
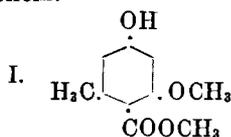
(Eingegangen am 10. Januar 1924.)

In der vor kurzem erschienenen Arbeit von E. Wedekind und K. Fleischer¹⁾ wird eine im Pilze *Sparassis ramosa* Schöff. vorkommende Substanz vom Schmp. 67—68° beschrieben, der sie den Namen Sparassol mit der Konstitution I beilegen. Diese Substanz ist in allen Eigenschaften mit einem Produkt identisch, das ich vor einiger Zeit bei einer Untersuchung des methylalkoholischen Extraktes der Flechte *Evernia prunastri* Ach. (Familie der Parmeliaceae)²⁾ aufgefunden habe. Das Produkt, dessen Zusammensetzung zu C₁₀H₁₂O₄ ermittelt wurde, besaß den Schmp. 67—68° und gab beim Verseifen eine Säure vom Schmp. 170—171°, die beim Verestern mit Methylalkohol die ursprüngliche Substanz zurücklieferte. Der Äthylester der Säure schmolz bei 73—74°, das Acetylderivat bei 107—108°. Durch Kohlensäure-Abspaltung ging die Säure in einen Phenoläther vom Schmp. 62° über. Der Phenoläther schließlich wurde methyliert und bromiert, wobei ein Dibromid vom Schmp. 161° erhalten wurde.

Die Eigenschaften aller dieser Verbindungen stimmen mit denjenigen der entsprechenden Umwandlungsprodukte der Everninsäure (II) vollständig überein, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich ist.

	Literatur	Produkte aus <i>Evernia prunastri</i>	Produkte aus <i>Sparassis ramosa</i>
Everninsäure-methylester	68° ³⁾	67—68°	67—68°
Everninsäure	170° ³⁾	170—171°	165—166°
Everninsäure-äthylester	72—75° ³⁾	73—74°	
O-Acetyl-everninsäure	111° ⁴⁾	107—108°	
Orcin-monomethyläther	62° ⁵⁾	62°	
Dibromid des Orcin-dimethyläthers .	160° ⁶⁾	161°	

Nach Erscheinen der oben erwähnten Arbeit von Wedekind und Fleischer habe ich noch das nach ihren Angaben bei 63—64° schmelzende Aceto-sparassol dargestellt und den Schmp. zu 62—63° gefunden. An einer Identität der Substanzen aus *Evernia prunastri* und *Sparassis ramosa* mit Everninsäure-methylester (II) ist demnach nicht zu zweifeln.



Die abweichenden Schlüsse von Wedekind und Fleischer, die Konstitution des Sparassols betreffend, sind einzig auf dem Umstand

1) B. 56, 2556 [1923].

2) Dieser findet als »Mousse de chêne« in der Parfumerie Verwendung.

3) E. Fischer und K. Hoesch, A. 391, 347 [1912].

4) O. Hesse, J. pr. [2] 92, 434 [1915].

5) F. Henrich und P. Roters, B. 41, 4212 [1908].

6) F. Tiemann und F. Streng, B. 14, 2001 [1881].

basiert, daß J. Herzig und F. Wenzel⁷⁾ den Schmp. der Everninsäure bei 145—146°, also um 25° zu tief⁸⁾, angeben. Es ist dies aber dadurch bedingt, daß bei zu langsamem Erhitzen die reine Substanz schon unterhalb ihres Schmelzpunktes Kohlensäure abspaltet, wie auch O. Hesse⁹⁾ gefunden hat¹⁰⁾. In solchen Fällen ist die Schmelzpunkts-Bestimmung mittels des Bloc Maquenne¹¹⁾ sehr geeignet, der es gestattet, die Substanz erst unmittelbar unterhalb ihres Schmelzpunkts bequem auf den Apparat zu bringen.

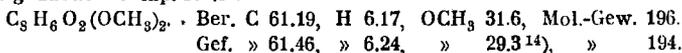
Versuche, den Everninsäure-methylester im direkten Wasserdampf-Destillat der Flechte nachzuweisen, verliefen negativ. Er ist also in der Flechte nicht fertig gebildet, sondern entsteht durch alkoholytische Aufspaltung der reichlich darin vorhandenen Evernsäure beim Kochen mit Methylalkohol.

Beschreibung der Versuche.

Everninsäure-methylester (Sparassol).

Das Ausgangsmaterial war durch 10-stdg. Kochen der getrockneten und zerkleinerten Flechte (160 g) mit 800 g Methylalkohol und darauffolgende Wasserdampf-Destillation des Extraktes erhalten. Hierbei resultierten schon im Kühler teilweise erstarrende Anteile, die abgesaugt wurden: 2.5 g. Durch Ausäthern des Filtrats ließen sich weitere 2.0 g einer weniger reinen Substanz gewinnen. Das gelbliche Produkt wurde zur vollständigen Reinigung 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert, woraus es als farblose Nadeln erhalten wurde. Der anisartige Geruch erinnerte sehr an denjenigen des im Primelwurzöl vorkommenden *p*-Methoxy-salicylsäure-methylesters (des nächst niederen Homologen), war aber bedeutend schwächer; der Geschmack war schwach anisartig. In heißem Wasser schwer löslich, in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich löslich, in Soda unlöslich, leicht löslich in verd. Natronlauge. In alkohol. Lösung intensive Violettfärbung mit Eisenchlorid¹²⁾. Mit Chloroform und Kali typische Orcin-Reaktion. Schmp. 67—68°.

0.1491 g Subst.: 0.3359 g CO₂, 0.0832 g H₂O. — 0.1560 g Subst.: 0.4099 g AgJ. — Mol.-Gew. in Campher nach Rast¹³⁾: Campher Schmp. 175°. Gemisch von 0.0370 g Campher und 0.0057 g Subst.: Schmp. 161.5°.



Die Konstitutions-Bestimmung der Substanz bereitete anfänglich einige Schwierigkeiten, da sie nach 1-stdg. Verseifung mit $\frac{1}{2}$ -alkohol.

⁷⁾ M. 24, 900 [1903].

⁸⁾ abgesehen davon, daß Herzig und Wenzel noch die alten Formeln für Orcin-carbonsäure und Orsellinsäure verwenden. Schon A. Thiel, A. Schumacher und H. Roemer, B. 38, 3860 [1905], hatten darauf aufmerksam gemacht, daß von den beiden Phenol-Hydroxylen der Orsellinsäure nur eines keine sauren Eigenschaften besitzt, von denjenigen der Orcin-carbonsäure keines, wie es bei *o*-ständigen Hydroxylen gewöhnlich der Fall ist. Endgültig bewiesen wurde die Konstitution beider Säuren durch E. Fischer und K. Hoesch, A. 391, 349 [1912].

⁹⁾ J. pr. [2] 92, 434 [1915].

¹⁰⁾ Damit erübrigt sich auch die Anmerkung 16 auf S. 2562 (loc. cit.).

¹¹⁾ Bl. [2] 48, 771 [1887], [3] 31, 471 [1904].

¹²⁾ Schon dieser Umstand spricht für eine *o*-ständige Hydroxylgruppe.

¹³⁾ B. 55, 1051 [1922].

¹⁴⁾ Diese etwas zu niedrige Bestimmung konnte aus Materialmangel nicht wiederholt werden; sie spricht jedoch unzweifelhaft für das Vorhandensein von 2 Methoxylen.

Kalllauge unverändert blieb, welches Verhalten nicht auf einen Ester zu schließen schien. Bei Gelegenheit einer Oximierung aber, wobei mit 10-proz. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt wurde, fielen nach dem Ansäuern Krystalle aus, die sich als stickstoff-frei erwiesen und in Soda in der Kälte löslich waren; es war also Verseifung eingetreten¹⁵⁾.

Everninsäure.

1 g fast reiner Ester wurde mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, die Säure mit Schwefelsäure ausgefällt. Sie wurde in Alkohol gelöst und in der Hitze mit Wasser versetzt; beim Erkalten kam sie in Form von feinen Nadeln heraus, die nach Trocknen auf Ton bei 170—171° (Bloc Maquenne) unter lebhafter Gasentwicklung schmolzen. In Wasser und Alkohol leichter löslich als der Ester. Mit Eisenchlorid in alkohol. Lösung intensive Schwarzviolettfärbung, in wäßriger Lösung ebenfalls Violettfärbung, doch weniger intensiv. Zwischen zwei Uhrgläsern ließ sich die Säure gut sublimieren.

Everninsäure-methylester.

0.7 g Säure, 1.5 g 10-proz. Natronlauge, 0.5 g Dimethylsulfat wurden schwach erwärmt, in alkalischer Lösung ausgeäthert. Die alkalische Lösung wurde angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, wobei 0.22 g feste, weiße Substanz erhalten wurden. Sie schmolz nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 67—68°.

Everninsäure-äthylester.

1 g Säure wurde in alkohol. Lösung mit HCl-Gas gesättigt, mit Wasserdampf destilliert: 0.7 g Äthylester, Schmp. nach Umkrystallisieren aus Alkohol 73—74°. Geruchlos.

O-Acetyl-everninsäure.

0.1 g Säure wurden mit 1 g Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, in gewohnter Weise weiter verarbeitet und das halbste Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Beim Erkalten kamen Stäbchen heraus, die nach Auswaschen mit wenig Benzol den Schmp. 107—108° zeigten.

Orcin-monomethyläther.

0.5 g Säure wurden im Vakuum bei einer Badtemperatur von 180° destilliert, wobei ein Öl von intensivem Guajacol-Geruch übergang, das mit der Zeit vollständig erstarrte (0.3 g). Aus Petroläther krystallisierte der Phenoläther in Form von zugespitzten Nadeln vom Schmp. 62°.

Orcin-dimethyläther.

0.1 g Monomethyläther wurden in 1 ccm 10-proz. Natronlauge mit 0.5 ccm Dimethylsulfat behandelt; es resultierte ein braunes Öl, dessen Geruch an Methyl-eugenol und Resorcin-dimethyläther erinnerte.

Dibromid des Orcin-dimethyläthers.

0.1 g Dimethyläther wurden in 3 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.2 g Brom in 3 ccm Alkohol versetzt, wobei sofort ein Niederschlag ausfiel. Das getrocknete Produkt ließ sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren, aus dem es in schwach hellrosa gefärbten Stäbchen herauskam. Schmp. 161°.

O-Acetyl-everninsäure-methylester (Aceto-sparassol).

0.5 g Everninsäure-methylester wurden mit 2 g Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, nach Zersetzung des Anhydrids mit Wasser in ätherischer Lösung mit verd. Natronlauge gewaschen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, das langsam erstarrte; es wurde auf Ton abgepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert: Nadeln vom Schmp. 62—63°.

¹⁵⁾ Diese schwere Verseifbarkeit ist durch die Besetzung der beiden *o*-Stellen zu erklären.