

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 11.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. November.

349. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLIV. Mitteil.: Über Salazinsäure und Nor-stictininsäure.

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

(Eingegangen am 29. September 1934.)

Zopf¹⁾ hatte geglaubt, daß Salazinsäure beim Zusammenbringen mit Kalilauge sich sofort zersetze und in Salazinsäure übergehe, die mit dem Alkali ein ziegel- bis blutrotes, in feinen, zu Rosetten vereinigten, schmalen Blättchen krystallisierendes Salz bildet. Die freie Salazinsäure hat er nur in amorphem Zustande erhalten, worüber er nichts Bestimmtes aussagt. Hesse²⁾ gab an, daß die Salazinsäure (von ihm Rubidinsäure genannt) aus der Salazinsäure durch Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure entstehe. Sehr zweifelhaft erscheint es aber, ob die von Hesse analysierte Salazinsäure chemisch rein war.

Im Laufe unserer Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß nicht nur Salazinsäure, sondern auch Nor-stictinsäure³⁾ und α -Methyläther-salazinsäure⁴⁾ zur Bildung der rot gefärbten Salze (nor-stictininsaures und α -methyläther-salazinsäures Kalium) befähigt sind. Die mikroskopische Unterscheidung der betr. Krystalle hat vor kurzem der eine⁵⁾ von uns eingehend erörtert.

Der amorphe Zustand und die lebhaftere Färbung der freien Salazinsäure lassen uns vermuten, daß die Salazinsäure bei der Einwirkung von Alkali tiefgreifend verändert wird. Entgegen dieser Annahme vollzieht sich aber die Bildung der roten Krystalle aus Salazinsäure und verwandten Verbindungen schon bei mildester Behandlung (mit verd. Alkalilauge in der Kälte). Es lag also nahe, zunächst festzustellen, ob es sich bei der Farbstoff-Bildung um eine Zersetzung oder eine einfache Salzbildung (eventuell unter Umlagerung zum farbigen Komplex) handelt.

Beim vorsichtigen Aufarbeiten gelang es uns nun, aus dem salazinsäurehaltigen, sowie aus dem nor-stictininsauren Kalium die ursprünglichen Säuren zu regenerieren — ein Beweis zugunsten der Salzbildung. Bei der Analyse des leichter rein zu erhaltenden nor-stictininsauren Kaliums wurde gefunden,

¹⁾ A. 317, 113 [1901], 352, 11 [1907].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 63, 536 [1901].

³⁾ B. 67, 801, 964 [1934].

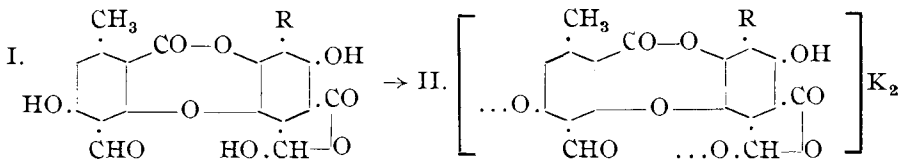
⁴⁾ B. 67, 964 [1934].

⁵⁾ Acta phytochim. (Tokyo) 8, 47 [1934].

daß darin 2 Atome Kalium, verbunden mit 1 Mol. Nor-stictinsäure, vorkommen. Beim salazininsäuren Kalium wurde ein analoges Resultat erhalten. Da sich aber die Reinigung des letzteren Produktes sehr schwierig gestaltet, stimmen die Analysen-Zahlen nur annähernd überein. Wegen Materialmangel haben wir keine Analyse des α -methyläther-salazininsäuren Kaliums ausgeführt. Da aber das rote Alkalisalz aus α -Methyläther-salazininsäure (α -methyläther-salazininsäuren Kalium) eine fast übereinstimmende Kurve des Absorptionsspektrums (s. S. 1792) mit denen von salazininsäurem, wie auch von norstictininsäurem Kalium liefert, so unterliegt es keinem Zweifel mehr, daß auch das erstere ebenso wie die letzteren zusammengesetzt ist.

Eine wichtige, gemeinsame Eigenschaft der oben erwähnten Säuren der Depsidon-Gruppe⁶⁾ ist das Vorhandensein einer zur Aldehyd-Gruppe *ortho*-ständigen, freien Phenolhydroxyl-Gruppe. Wird die letztere methyliert, so bilden sich aus der Säure keine roten Krystalle mehr, z. B. bei der Stictinsäure und β -Methyläther-salazininsäure. Zur Bildung farbiger Salze kommt noch ein Moment hinzu, nämlich daß daneben im zweiten Kern eine Lactol-Gruppe vorhanden sein muß: Die Protocetrarsäure, eine ebenfalls die *o*-Oxy-aldehyd-Gruppe enthaltende Substanz, bildet kein rotes Salz, weil sie im zweiten Kern keine Lactol-Gruppe besitzt.

Hiermit ist gezeigt, daß die primären Einwirkungsprodukte von Alkali auf Salazinsäure usw. Salze sind, die durch Komplexbildung unter eventueller Umlagerung in die lebhaft gefärbten Verbindungen übergehen, deren einfachstes Bild durch die Konstitutionsformel II ausgedrückt wird. Bei weiterer Einwirkung von konz. Alkalilauge bilden sich aus den roten Krystallen dunkelrot bis braun gefärbte Harze, deren Aufklärung zurzeit aussichtslos erscheint.



Salazinsäure: R = CH₂.OH. Nor-stictinsäure: R = CH₃. α -Methyläther-salazininsäure: R = CH₂.O.CH₃.

Beschreibung der Versuche.

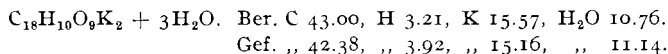
Nor-stictininsäures Kalium.

Reine Nor-stictinsäure wurde mit der gleichen Menge Alkali-Lösung (1 Vol. 5-proz. KOH-Lösung + 1 Vol. 20-proz. K₂CO₃-Lösung) versetzt und mit Glasstäbchen so lange umgerührt, bis die entstandenen, roten, nadel-förmigen Krystalle unter dem Mikroskop ein gleichmäßiges Aussehen zeigten. Die Krystalle wurden abgesaugt, nach einander mit Alkohol und Äther gewaschen, in wenig Wasser gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol wieder ausgefällt. Die so gereinigte Substanz ist in der Masse blutrot gefärbt, die einzelnen Krystalle erscheinen aber unter dem Mikroskop gelbrot. Sie

⁶⁾ Ein Depsid, das durch *ortho*-ständige Äther-Bildung einen Ring schließt, habe ich als „Depsidon“ bezeichnet — vergl. Asahina, Zur Systematik der Flechtenstoffe, Acta phytochim. (Tokyo) 8, 33 [1934].

ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol, Aceton und Äther fast unlöslich. Das Salz enthält Krystallwasser, das beim Trocknen bei 110° entweicht. An der Luft zieht die entwässerte Substanz bald wieder dieselbe Menge Wasser an.

Die Elementar-analyse des Salzes wurde unter Zusatz von Kaliumbichromat ausgeführt. 5.00 mg Sbst. (wasser-haltig): 7.77 mg CO_2 , 1.75 mg H_2O . — 3.05 mg Sbst. (wasser-haltig): 1.03 mg K_2SO_4 . — 0.0790 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0088 g Gewichts-Verlust bei 110° .

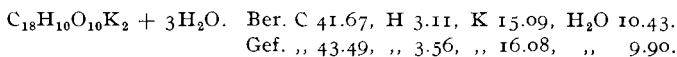


Nor-stictinsäure aus nor-stictininsaurem Kalium: 0.35 g nor-stictininsaures Kalium wurden in Wasser gelöst und unter Eis-Kühlung mit verd. Salzsäure tropfenweise versetzt. Die hierbei entstandenen orange-farbenen Flocken wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus 80-proz. Aceton umgelöst. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln, die sich gegen 260° verfärben und gegen 280° zersetzen. Ausbeute etwa 0.15 g. 0.1 g der Nadeln wurde in 5 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 4-stdg. Stehen wurde die klare Lösung in Wasser eingegossen und das Ausgeschiedene aus verd. Aceton umkrystallisiert. Dieses Acetat bildete farblose Prismen vom Schmp. 212° ; eine Mischprobe mit reiner Pentaacetyl-nor-stictinsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

Salazininsaures Kalium.

Fein verriebene Salazinsäure wurde wie bei der Nor-stictinsäure mit der kaliumhydroxyd-haltigen Kaliumcarbonat-Lösung tüchtig umgerührt. Die so gebildeten, roten Krystalle wurden abgesaugt und nach aufeinanderfolgendem Waschen mit Alkohol und Äther in wenig Wasser gelöst und durch vorsichtigen Alkohol-Zusatz gefällt. Die so erhaltene Substanz bildet rote Prismen oder Täfelchen, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol, Aceton und Äther fast unlöslich sind. Die Substanz enthält Krystallwasser, das bei 110° entweicht. An der Luft zieht die wasser-freie Substanz bald wieder dieselbe Menge Wasser an.

5.40 mg Sbst. (wasser-haltig): 8.61 mg CO_2 , 1.72 mg H_2O . — 2.68 mg Sbst. (wasser-haltig): 0.96 mg K_2SO_4 . — 0.0404 g Sbst. (wasser-haltig): 0.0040 g Gewichts-Verlust bei 110° .



Salazinsäure aus salazininsaurem Kalium: 0.35 g salazininsaures Kalium wurden in Wasser gelöst und unter Eis-Kühlung mit verd. Salzsäure tropfenweise versetzt. Die ausgefällten, orangefarbenen Flocken wurden abgesaugt und aus 80-proz. Aceton umkrystallisiert. Die gereinigte Substanz bildet farblose Nadeln, die sich gegen 240° verfärben und gegen 260° verkohlen. Ausbeute etwa 0.15 g. 0.1 g der Nadeln wurde in 5 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 4-stdg. Stehen wurde das Produkt in Wasser eingegossen und das Ausgeschiedene aus Aceton umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln, die bei 178° schmelzen und in der Mischprobe mit Hexaacetyl-salazinsäure keine Schmp.-Depression aufweisen.

Absorptionsspektren.

Die photographische Aufnahme der Absorptionsspektren von den in Frage stehenden Substanzen wurde mit einem Hilgerschen Quarz-Spektrographen ausgeführt, wobei die freien Säuren in Alkohol, die roten Salze in Wasser gelöst wurden.

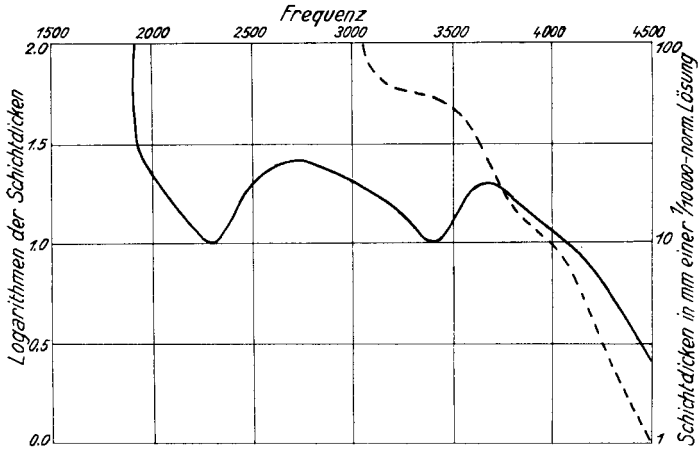


Fig. 1. — — — Nor-stictinsäure. — — — Nor-stictininsaures Kalium.

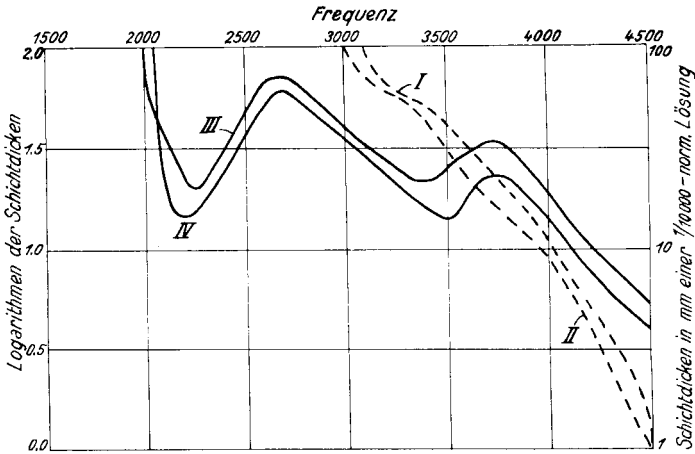


Fig. 2 I. Salazinsäure. — II. α -Methyläther-salazinsäure. — III. Salazininsaures Kalium. — IV. α -Methyläther-salazininsaures Kalium.

