

Über die Konstitution der Cetrarsäure

Von

Georg Koller und Ehrenfried Kandler

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

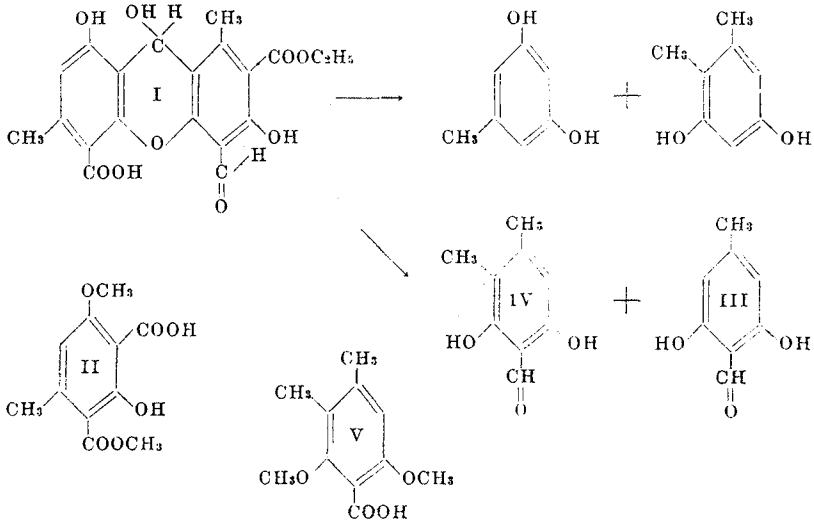
(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1930)

In einer vor längerer Zeit erschienenen Untersuchung über die Cetrarsäure¹ konnten wir diesem Flechtenstoff mit größter Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines dikarboxylierten Xanthydrols (I) zuschreiben, dessen beide aromatische Kerne von Orzinresten gebildet werden. Einen dieser Orzinreste konnten wir nun beim oxydativen Abbau einer methylierten Cetrarsäure in Form einer 1-Methyl-2-karbomethoxy-3-oxy-5-methoxybenzol-4-karbonsäure (II) isolieren und damit die Bindungsstellen dieses Restes im Molekül der Flechtensäure festlegen. Den zweiten aromatischen Rest konnten wir damals nicht direkt nachweisen, wir vermuteten nur die Anwesenheit eines zweiten Orzinkernes, welcher außer einer Karbäthoxygruppe einen Aldehydrest tragen sollte.

Bereits Simon² hatte beim Abbau der Cetrarsäure neben Orzin und 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol in kleiner Menge einen gelben Stoff gewonnen, dem Simon Ketonfunktionen zuschrieb, dessen Bruttoformel und Konstitution jedoch unsicher geblieben waren. Da es uns möglich erschien, daß die Cetrarsäure ebenso wie die Caprarsäure³ bei der reduzierenden Kalischmelze neben Orzin und das oben erwähnte Dimethyldioxybenzol, auch den 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) und den 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenz-aldehyd (4) (III und IV) geben könnte, haben wir das Reaktionsprodukt, wie es bei der reduzierenden Kalischmelze der Cetrarsäure erhalten wird, ebenso weiter behandelt, wie es bei der Untersuchung der Caprarsäure geschehen ist. Wir konnten auch tatsächlich in bester Übereinstimmung mit der von uns angenommenen Formel für die Cetrarsäure, den 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) isolieren, der sich mit der aus Caprarsäure gewonnenen Verbindung identifizieren ließ. Den 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) konnten wir nicht in reiner Form gewinnen, seine Anwesenheit in dem unreinen Aldehydgemisch ließ sich jedoch bei der Methylierung nachweisen. Es konnte nämlich neben dem bei 93° schmelzenden Dimethyläther des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) ein flüssiger Stoff gewonnen werden, welcher bei

¹ G. Koller und E. Krakauer, *Monatsh. Chem.* 53 und 54, 1929, S. 931, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. (IIb)* 138 (Suppl.), 1929, S. 931. ² O. Simon, *Arch. Pharmaz.* 240, 1902, S. 521; 244, 1906, S. 459. ³ G. Koller und W. Passler, *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 212, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. (IIb)* 139, 1930, S. 482.

der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure überging (V). Die reduktive Spaltung der Cetrarsäure erfolgt demnach schematisch auf folgende Weise:



Waren unsere experimentellen Befunde und unsere Überlegungen richtig, so mußte des weiteren sowohl der aus Caprarsäure wie aus Cetrarsäure gewonnene Aldehyd mit dem von Pfau⁴ durch Spaltung von Atranorin erhaltenen Atranol identisch sein. Die beiliegende Tabelle enthält die Konstanten der aus Caprarsäure, Cetrarsäure und Atranorin gewonnenen Verbindungen und ihrer Derivate.

Abbaualdehyd aus	Schmp.	Anilid	Oxim	Dimethyläther
Cetrarsäure	122°—124°	Gelbe Prismen Schmp. 205°	Braune Nadeln Schmp. 188°	Weißer Nadeln Schmp. 93°
Caprarsäure	121°—123°	Gelbe Prismen Schmp. 206°	Braune Nadeln Schmp. 187°	Weißer Nadeln Schmp. 93°
Atranorin	124°	Schmp. 207°	Braune Schuppen Schmp. 188°	Weißer Nadeln Schmp. 92°

Es zeigt sich demnach beste Übereinstimmung.

Die entsprechenden Verbindungen gaben auch nach dem Mischen keine Depression des Schmelzpunktes, sie sind demnach identisch.

⁴ A. Pfau, Helv. chim. Acta 9, 1926 S. 650

Die Versuche, den Aldehyd synthetisch aufzubauen, sind bisher gescheitert, jedoch werden die Versuche in dieser Richtung fortgesetzt. Übrigens müßte diese Verbindung, deren Feststellung eine fundamentale Stütze für unsere Cetrarsäureformel bedeutet, auch aus der Physodalsäure, welche nach O. Hesse⁵ mit Caprarsäure identisch sein soll, zu erhalten sein. Des weiteren gelingt der Nachweis dieser Verbindung — also des 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzaldehyds (4) — in den Flechtensäuren selbst leicht durch Erhitzen der Flechtensäuren im evakuierten Röhrchen. Es bildet sich nämlich hierbei ein gelbes, öliges Destillat, welches, mit wenig Wasser behandelt, den Aldehyd abscheidet, welcher an der Grünfärbung mit Ferri-chlorid leicht erkannt werden kann. Dieser rasche Nachweis der Verbindung, die wahrscheinlich ein wesentlicher Bestandteil einer größeren Anzahl von depsidisch gebauten und kondensierten Flechtstoffen sein dürfte, wird für den Lichenologen bei der Bestimmung von Flechten und kleinen Mengen von Flechtensäuren zumindest in qualitativer Beziehung von Bedeutung sein.

Experimenteller Teil.

5 g Cetrarsäure (Merck) wurde nach den Angaben von Simon mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub im Wasserstoffstrom am kochenden Wasserbade digeriert. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Das mit Natriumsulfat getrocknete Lösungsmittel hinterließ beim Abdestillieren 4.8 g eines amorphen Rückstandes, welcher in etliche Sublimationsröhrchen gebracht wurde und im Vakuum, über freier Flamme vorsichtig erhitzt, ein gelbliches Öl destillieren ließ, welches 0.9 g wog.

Die Substanz wurde mit möglichst wenig heißem Wasser in Lösung gebracht, von ungelösten harzigen Bestandteilen abfiltriert und erkalten gelassen. Es schieden sich nun langsam gelbliche Nadeln ab, welche 0.2 g wogen und durch wiederholtes Umlösen aus Wasser und verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 122—124° erreichten. Um einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen, ist es notwendig, die Verbindung 5 Minuten im kochenden Wasserbad bei 12 mm zu trocknen. Die Kohlenstoffwerte lagen immer etwas zu hoch. Auf Grund dieser Tatsache waren wir anfangs geneigt, dem Stoffe die Bruttoformel $C_{11}H_{12}O_4$ zuzuerkennen, für welche sich für Kohlenstoff 63.5% und für Wasserstoff 5.8% berechnen lassen. Waren schon die physikalischen Eigenschaften der Verbindung, wie ihre leichte Flüchtigkeit, mit dem höheren Molekelgewicht nicht recht vereinbar, so wiesen der Stickstoffgehalt des Anilids und des Oxims — abgesehen von der Molekelgewichtsbestimmung — auf eine Verbindung $C_9H_8O_3$ hin.

⁵ O. Hesse, J. prakt. Chem. 93, 1915, S. 439.

4·101 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9·575 mg CO₂, 2·010 mg H₂O.

C₉H₉O₃. Ber. C 63·16, H 5·32%.

Gef. C 63·68, H 5·45%.

Der etwas zu hohe C-Wert ist wahrscheinlich auf eine unmerkliche Beimengung von 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) zurückzuführen.

Der Stoff zeigt ebenso wie die aus Caprarsäure oder Atranorin gewonnene Verbindung mit Ferri-chlorid in wässerig-alkoholischer Lösung eine schmutzige Grünfärbung, welche bereits von Simon an seinem gelben Abbaukörper beobachtet wurde. Mit Atranol oder mit 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd aus Caprarsäure gemischt, ergab sich keine Depression des Fließpunktes.

Anilid.

Während Pfa u für das Anilid des Atranols und wir für das Anilid des Abbaualdehyds sowohl aus Caprarsäure wie aus Cetrarsäure einen Zersetzungspunkt von 207° bzw. 206° fanden, zeigt nach Simon das Anilid seiner aus Cetrarsäure gewonnenen Verbindung einen Schmelzpunkt von 189°. Wie wir feststellen konnten, ist der Simon'sche Befund dahin abzuändern, daß es gelingt, den Schmelzpunkt der Verbindung durch Umlösen aus Alkohol auf 206° hinaufzutreiben, ein Umstand, der wohl auf die mangelnde Reinheit des Simon'schen Abbaukörpers zurückzuführen sein dürfte. Wir haben zur Sicherheit eine Stickstoffbestimmung des Anilids vorgenommen, welche den für C₁₄H₁₃O₂N berechneten Wert ergab. Mit dem Anilid des Atranols, welches wir nach den Angaben von Pfa u aus Atranol gewonnen hatten, gemischt, ergab sich keine Depression des Zersetzungspunktes.

Oxim.

0·18 g des Aldehyds wurde mit Alkohol in Lösung gebracht und 0·1358 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0·099 g kalzinierter Soda hinzugefügt. Die ursprüngliche Gelbfärbung der Lösung verschwindet nach kurzem Stehen. Nach drei Tagen wird die Flüssigkeit über Chlorkalzium vollständig eingedampft und der Rückstand mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht. Nach zweimaligem Umlösen aus Benzol lag die Verbindung in glasglänzenden bräunlichen Nadeln vor, welche bei 188° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung schmolzen. Die Verbindung gab, mit dem bei 188° schmelzenden Oxim des Atranols gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes. Die verschiedene Angabe der Kristallform — Pfa u beobachtete Schuppen, während wir Nadeln erhielten — dürfte darauf zurückzuführen sein, daß Pfa u das Oxim aus Alkohol, wir jedoch aus Benzol umlöst.

