

Über die Physodalsäure

Von

GEORG KOLLER und KARL LOCKER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

Während einer längeren Versuchsreihe, welche sich mit der in *Parmelia caperata* vorfindenden Kaprarsäure beschäftigte¹, kamen wir in große Materialschwierigkeiten, da die *Parmelia caperata* an den korkigen Baumstämmen nur schwer in reiner Form zu gewinnen und die aus ihr gewonnene Säure äußerst unrein und schwer zu reinigen ist. Da uns ferner eine größere Menge von *Parmelia physodes* zugänglich war, unter deren Inhaltsstoffen sich die Physodalsäure findet, die nach den Angaben von HESSE², allerdings ohne tiefergreifende Untersuchung, mit Kaprarsäure identisch sein sollte, haben wir uns in der Hoffnung, in der *Parmelia physodes*, welche einfacher zu sammeln ist, eine ergiebiger Quelle zur Beschaffung von Kaprarsäure zu erschließen, einer vergleichenden Untersuchung beider Flechtensäuren zugewandt.

Die Verbrennungsanalyse der Physodalsäure ergab in Übereinstimmung mit ZOPF und HESSE eine Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_{12}$, welche der Kaprarsäure gleichfalls zuzuerkennen ist. Die aus Eisessig umgelöste Physodalsäure enthält ebenso wie die Kaprarsäure zwei Azetylreste. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach ZEREWITINOFF ergab vier OH-Gruppen, die Kohlendioxydabspaltung in Jodwasserstoffsäure ließ uns eine Kohlendioxydmenge nachweisen, die scharf auf die Anwesenheit dreier Karboxyle hinwies. Durch Azetylierung in Pyridin und Essigsäureanhydrid wurde eine dritte Azetylgruppe eingeführt.

Die Physodalsäure gibt ebenso wie Kaprarsäure beim Verreiben mit Anilin ein gelbes, in Nadeln anschließendes Anilid.

Die reduzierende Spaltung der Physodalsäure mit verdünnter Natronlauge und Zinkstaub führte ebenso wie die ana-

¹ Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 139, 1930, S. 482.

² J. prakt. Chem. 58, 1898, S. 555.

loge Spaltung der Kaprarsäure zu Orzin und 1-Methyl-3,5-dioxybenzaldehyd (4).

Da alle diese experimentellen Befunde bei beiden Flechtensäuren in gleicher Weise zutreffen, betrachten wir die Identität der beiden Stoffe als bewiesen. Der Ausdruck Physodalsäure wäre deshalb am besten aus der Literatur zu streichen.

Experimenteller Teil.

400 g feingemahlener *Parmelia physodes* wurde nach ZOPF³ Angaben³ mit Äther mehrere Tage im Soxhlet extrahiert. Eine vollständige Erschöpfung der Flechte wird nur durch eine lange Extraktionsdauer gewährleistet, da die Physodalsäure in Äther nur sehr schwer löslich ist und die ersten Abhebungen zum Großteil Atranorin enthalten.

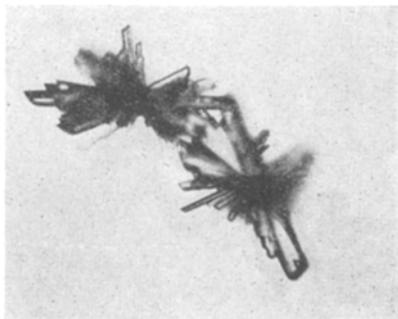


Fig. 1. Kaprarsäure.

Es wurden so 30 g rohe Flechtenstoffe gewonnen, die, den Angaben ZOPF³ entsprechend, durch Behandeln mit wenig Äther von der Physodalsäure und durch Auskochen mit Benzol vom Atranorin befreit wurden. Der Rückstand wurde aus Eisessig umgelöst. Die Verbindung schoß in büscheligen Kristallgruppen an. Im folgenden haben

wir Kaprarsäurekristalle und Physodalsäure unter dem Mikroskop photographiert.

Die Kristalle zeigen demnach gute Übereinstimmung.

Zur Analyse wurde die Physodalsäure bei 120° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- 0·1160 g Substanz gaben 0·2439 g CO₂ und 0·0411 g H₂O
 0·0971 g „ „ 0·2040 g CO₂ und 0·0375 g H₂O
 0·1368 g „ „ (nach ZEREWITINOFF) 23·1 cm³ Methan (753 mm, 18°)
 0·2974 g „ „ im Wasserstoffstrom mit HJ auf 150° erhitzt,
 0·3458 g BaCO₃
 0·2245 g Substanz gaben (nach FREUDENBERG) 0·05403 g Essigsäure.
 C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. C 57·60, H 4·00, OH (4) 13·62, CO₂ (3 COOH) 26·4,
 CH₃CO (2 Az) 17·24%.
 Gef. C 57·35, 57·30, H 3·96, 4·32, OH (4) 11·60, CO₂
 (3 COOH) 25·89, CH₃CO 17·25%.

³ W. ZOPF, Liebigs Ann. 295, 1897, S. 287.

Die so gewonnenen Werte stehen demnach mit den entsprechenden Größen, wie wir sie bei der Untersuchung der Kaprarsäure gewonnen hatten, in guter Übereinstimmung.

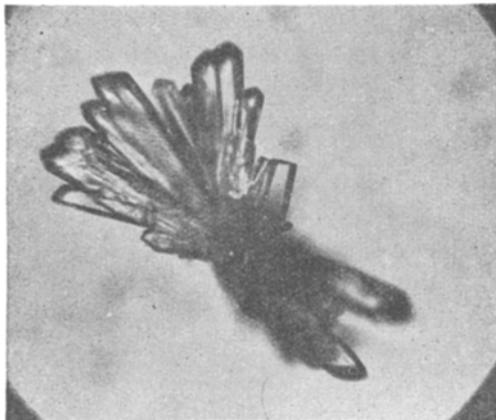


Fig. 2. Physodalsäure.

4·263 mg Substanz gaben (nach PREGL-DUMAS) 0·093 cm³ N (750 mm, 18°).

C₃₀H₂₅O₁₁N. Ber. N 2·44%.

Gef. N 2·47%.

Anilid.

0·4 g der analysereinen Säure wurden mit 1 g Anilin verrieben. Die Masse wird intensiv gelb und erstarrt beim Verreiben mit Alkohol zu einer bröckeligen Masse, die aus Alkohol umgelöst wurde. Gelbe Nadeln, die sich im evakuierten Röhrchen bei 260° langsam zersetzen.

Kalischmelze.

Es wurde analog wie bei der Kaprarsäure verfahren.

1 g der Physodalsäure wurde mit 8 g Zinkstaub und 12 g Natriumhydroxyd im Wasserstoffstrom eine Stunde am kochenden Wasserbad erhitzt. Die gelbe Lösung wird unter Luftausschluß mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Das mit Natriumsulfat getrocknete Extraktionsmittel hinterließ beim Abdestillieren ein gelbliches Öl, welches in einer Menge von 0·9 g vorlag. Es wurde aus mehreren Glasröhrchen destilliert und das nun auftretende ölige Destillat mit wenig heißem Wasser behandelt. Die heiße Lösung schied gelbe Nadeln ab, welche nach abermaligem Umlösen im evakuierten Röhrchen bei 124° schmelzen und, mit Atranol vom Schmelzpunkt 124° gemengt, keine Depression des Fließpunktes erkennen ließen.

Die wässrige Mutterlauge nach dem 1-Methyl-3,5-dioxybenzaldehyd (4) wurde im Exsikkator eingedunstet, mit wenig Wasser behandelt, die Lösung von harzigen Anteilen filtriert, in

