

Über die Glabratsäure

Von

GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1932)

ZOPF beschreibt in seinem Sammelwerke „Die Flechtensubstanzen“ einen Inhaltsstoff der *Parmelia glabra*, die sogenannte Glabratsäure. ZOPF gibt für diese Verbindung einen Schmelzpunkt 175° an. Die in Nadeln anschließende Säure gibt, mit Kalilauge gekocht, eine Lösung, die, mit Chloroform versetzt, deutlich grün fluoresziert. Es mußte demnach ein orzinähnliches Spaltstück vorhanden sein. Die Verbrennung ergab Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, welche auf eine Bruttoformel $C_{24}H_{16}O_{11}$ oder $C_{13}H_{14}O_6$ hindeuteten. Die Flechte enthält die Säure in einer Menge, die $1\frac{1}{2}\%$ erreicht.

Anlässlich des Einsammelns der *Parmelia fuliginosa* fanden wir ein Vorkommen von *Parmelia glabra* an Eschenstämmen. Die Flechte wurde entgegenkommenderweise von Herrn Hofrat KEISLER identifiziert. Die Flechte war frei von der Lekanorsäure führenden *Parmelia fuliginosa*.

Die Extraktion des Materials ergab nun eine Flechtensäure, welche durch Lösen in Azeton und fraktioniertes Fällen mit Wasser in verschiedene Anteile zerlegt wurde. Diese Fraktionen schmolzen entsprechend der Angabe ZOPF'S im evakuierten Röhrchen von 175 — 179° . Sie gaben jedoch im Gegensatz zu der von ZOPF beschriebenen Glabratsäure mit Eisenchlorid keine Blaufärbung, sondern einen Farbton, der mit dem Violetrot, welches die Lekanorsäure mit diesem Reagens gibt, übereinstimmte. Die Analysenzahlen unserer Säure stimmten auf $C_{16}H_{14}O_7$, also ein Isomeres der Lekanorsäure. Die Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid führte zu einer Triazetylverbindung $C_{22}H_{20}O_{10}$, welche sich bei 197° im evakuierten Röhrchen zersetzte (Triazetyllekanorsäure bei 197°). Die Methylierung der Azetylverbindung mit Diazomethan ergab einen Triazetylglabratsäure-methylester $C_{23}H_{22}O_{10}$, der wie der Triazetyllekanorsäure-

methylster bei 157° schmolz¹ und, mit Triazetyllekanorsäuremethylester gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes gab. Es liegt demnach Lekanorsäure vor. Es ist weiterhin sehr wahrscheinlich, daß ZOPF nichts weiter als Lekanorsäure in den Händen hatte, die eventuell mit irgendeiner anderen Substanz behaftet war, welche, mit Eisenchlorid zusammengebracht, die Blaufärbung hervorrief.

Unsere Säure gab weiterhin bei der thermischen Zersetzung dasselbe Dimethyldioxyxanthon, welches einer von uns aus Lekanorsäure und Gyrophorsäure durch Erhitzen gewinnen konnte (l. c.).

Wir werden, da es nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, daß die *Parmelia glabra* eventuell unter gewissen Wachstumsbedingungen einmal Lekanorsäure, einmal eine mit Ferri-chlorid blaue Färbungen hervorrufende Verbindung bildet, weiteres Flechtenmaterial in Untersuchung ziehen, um diese Unsicherheit möglichst zu beseitigen.

Experimenteller Teil.

300 g *Parmelia glabra* wurden mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung mit einem wässrigen Natriumbikarbonat solange in Portionen ausgeschüttelt, bis die wässrige Phase beim Ansäuern keine Fällung mehr ergab. Die mit Salzsäure ausgefällte Säure wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 5 g (1.6%). Es wurde in lauem Azeton gelöst, filtriert und durch sukzessiven Wasserzusatz fraktioniert. Die Fraktionen unterschieden sich durch geringe Unterschiede der Zersetzungspunkte. Durch Wiederholung der Fällung erreichten wir einen Zersetzungspunkt 179° (evakuiertes Röhrchen).

4.388 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9.706 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C₁₆H₁₄O₇. Ber. C 60.35, H 4.40%.

Gef. C 60.32, H 4.85%.

Triazetylglabratsäure.

1 g der Säure wurde mit 11 g Pyridin und 6.3 g Essigsäureanhydrid drei Tage stehen gelassen. Die gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen und wie bei der Azetylierung der Lekanorsäure

¹ GEORG KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 515.

weitergearbeitet (l. c.). Ausbeute 0·9 g. Die Verbindung zersetzt sich im evakuierten Röhren bei 197°.

5·432 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11·896 mg CO₂, 2·138 mg H₂O
 0·1280 g „ („ FREUDENBERG) verbrauchten 4·34 cm³ 1/5 n. NaOH.
 C₂₃H₂₀O₁₀. Ber. C 59·43, H 4·53, CO·CH₃ 29·05% (3 Azetyle).
 Gef. C 59·72, H 4·40, CO·CH₃ 29·21% (3 Azetyle).

Triazetylglabratsäuremethylester.

0·9 g der Triazetylglabratsäure wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan, welche auf 1 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet war, fünf Stunden stehen gelassen. Es wurde so verfahren, wie bei der Gewinnung des Triazetylkanorsäuremethylester aus Triazetylkanorsäure (l. c.). Der auftretende Ester wurde durch Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen schmolzen auf einem Intervall von 154—157°. Mit Triazetylkanorsäuremethylester (Schmp. 156—157°) gemengt, ergab sich keine Veränderung des Fließpunktes. Der Triazetylkanorsäuremethylester ist deshalb zweifellos mit Triazetylglabratsäuremethylester identisch.

0·1035 g Substanz (nach ZEISEL) gaben 0·0523 g AgJ.
 C₂₃H₂₂O₁₀. Ber. OCH₃ 6·77%.
 Gef. 6·67%.