

Über eine Synthese der Pinastrinsäure

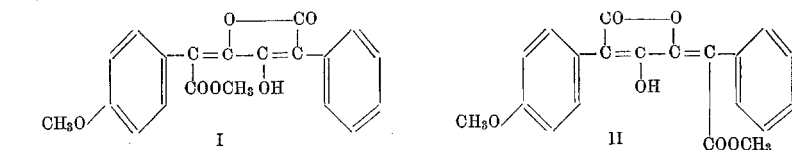
Von

GEORG KOLLER und ADOLF KLEIN

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

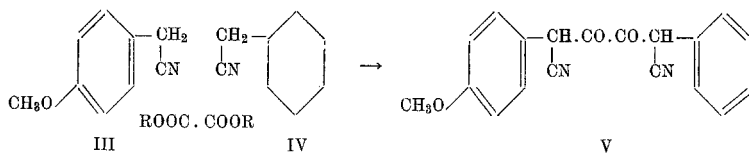
(Vorgelegt in der Sitzung am 30. Juni 1933)

In einer unlängst erschienenen Untersuchung¹ gelang es uns trotz großer Schwierigkeiten, welche besonders durch Materialknappheit hervorgerufen wurden, die Konstitution der Pinastrinsäure zu klären. Dieser Inhaltsstoff von *Cetraria pinastri* und *Cetraria juniperina* erwies sich als die *p*-Methoxyvulpinsäure, wie mit Sicherheit aus dem Auftreten von Oxalsäure *p*-Methoxyphenylelessigsäure und Phenylelessigsäure bei der Barytspaltung der Flechtensäure geschlossen werden konnte. Es waren für die Pinastrinsäure Formel 1 oder 2 zu wählen. Die von uns angekündigten synthetischen Versuche bewegten sich auf den Wegen der klassischen Synthese der Vulpinsäure, welche von VOLHARD² durchgeführt wurde. Molare Mengen des *p*-Methoxybenzylcyanids (III) und von Benzylcyanid (IV) wurden mit Oxalsäurediäthylester glatt zum Dinitril der *p*-Methoxypulvinsäure (V) kondensiert. Die Verseifung dieser Verbindung bereitete insoweit Schwierigkeiten, da die Substanz im Gegensatz zum Dinitril der Pulvinsäure geringere Resistenz gegen saure verseifende Agenzien aufwies. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr gelang es jedoch in mäßiger Ausbeute einen stickstofffreien Körper zu gewinnen, der sich auf Grund seines unscharfen Schmelzpunktes nicht als einheitlich erwies. Wurde die Verbindung jedoch in methylalkoholische Kalilauge eingetragen, so trat neben klebrigen Substanzen eine Verbindung Schmelzpunkt 199—201° auf, welche nach Zusammensetzung und der Mischprobe mit Pinastrinsäure identisch war.



¹ GEORG KOLLER und GERHARD PFEIFFER, *Monatsh. Chem.* 62, 1933, S. 160, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 141, 1932, S. 922.

² J. VOLHARD, *Liebigs Ann.* 282, 1894, S. 1.



Experimenteller Teil.

p-Methoxy-pulvinsäure-dinitril.

Wir untersuchten sowohl die Kondensation von *p*-Methoxybenzylcyanid mit Benzylcyanid und Oxalester, wie auch von zwei Molekülen *p*-Methoxybenzylcyanid mit Oxalsäureester zum *p, p*-Dimethoxy-pulvinsäure-dinitril. Beide Kondensationen führen mit guten Ausbeuten zu den gewünschten Körpern.

2·96 g Natrium wurden in 32 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten 9·34 g Oxalester hinzugefügt. Zu der sich etwas erwärmenden Flüssigkeit wurde ein Gemisch von 9·6 g *p*-Methoxybenzylcyanid und 7·68 g Benzylcyanid hinzugegeben, durchgeschüttelt und das Gemisch sofort am kochenden Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abscheiden eines flockigen Niederschlages wurde noch eine Viertelstunde erhitzt. Der beim Erkalten auftretende gelbe Brei wurde durch Zusatz von wenig Wasser in Lösung gebracht und 9 g Eisessig zugegeben. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich auf Zusatz von Wasser vermehrte. Die Verdünnung mit zu viel Wasser ist jedoch zu vermeiden, da sonst ölige Bestandteile mit ausgefällt werden. Das rohe *p*-Methoxy-pulvinsäure-dinitril wird auf einer Nutsche mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 7 g. Durch Umlösen aus Eisessig gewannen wir die Verbindung in Form von Musivgold ähnlichen Blättchen, welche sich im evakuierten Röhrechen bei 255° zersetzen.

0·1125 g Substanz gaben 0·2954 g CO₂, 0·0458 g H₂O

0·0867 g „ (nach ZEISEL) gaben 0·0524 g AgJ

0·1078 g „ gaben 0·0764 g AgJ

0·1604 g „ (nach DUMAS) gaben 12·3 cm³ N (751·7 mm, 22·8° C).

Ber. für C₁₀H₁₄O₃N₂: C 71·67, H 4·43, OCH₃ 9·78, N 8·85%.

Gef.: C 71·61, H 4·55, OCH₃ 7·95 (9·32), N 8·75%.

p-Methoxy-pulvinsäure-dilakton.

Die Versuche, welche darauf abzielten, das Dinitril entsprechend den Angaben VOLHARD'S mit 60%iger Schwefelsäure zu verseifen, scheiterten vollständig. Das Reaktionsprodukt bildete eine schwarze, harzige Masse, aus welcher keine kristallinen

Anteile isoliert werden konnten. Wir griffen daher auf eine andere Angabe VOLHARD'S zurück, welche konzentrierte Salzsäure als verseifendes Agens erwähnt.

1 g des Dinitrils wurden im Rohr 2 Stunden auf 130° erhitzt. Das Rohr enthält eine gelbbraunliche Masse, welche mit weißen Kristallen behaftet ist, die anorganischer Natur sind. Es wurde mit Wasser auf eine Nutsche gebracht, mit Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Probe auf Stickstoff verlief negativ. Die Substanz wurde wiederholt aus Eisessig umgelöst, zeigte aber auch dann noch immer einen unscharfen Schmelzpunkt. Sie sintert bei 173° und schmilzt unscharf bei 179 bis 180° zu einer trüben Flüssigkeit, welche erst bei 207° klar wird. Es ist nicht unmöglich, daß in der Substanz ein Gemisch der bereits von HESSE aus Pinastrinsäure gewonnenen *p*-Methoxypulvinsäure (Schmelzpunkt 207°) mit ihrem Dilakton vorliegt.

Wir haben uns nicht weiter bemüht, diese Substanz zu trennen, sondern haben die Verbindung sofort in üblicher Weise mit methylalkoholischer Kalilauge behandelt.

0.9 g der Verbindung wurden in 10 cm³ einer methylalkoholischen Kalilauge, welche aus 5 g fester Kalilauge und 50 g Methylalkohol bereitet war, eingetragen. Es tritt sofort Lösung ein. Es wurde nun mit Wasser verdünnt und mit Eisessig angesäuert und die flockigen, gelben Massen abgesaugt. Die so gewonnene gelbe Masse wurde in der Hitze so lange mit Alkohol behandelt, bis die Schmierer verschwunden sind und ein orange-gelbes Kristallpulver wahrzunehmen ist. Es wird nun erkalten gelassen und abgesaugt. Es wurden so 0.1 g eines orange gefärbten Kristallpulvers gewonnen, welches im evakuierten Röhrchen bei 183° etwas unscharf schmolz. Durch weiteres Umlösen aus Alkohol ging der Schmelzpunkt auf 190°. Durch Umlösen aus Eisessig und Alkohol konnte der Schmelzpunkt auf 199—201° hinaufgetrieben werden. Mit Pinastrinsäure gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes. Ausbeute 0.05 g.

Die synthetische Verbindung kristallisiert ebenso wie Pinastrinsäure in orange gefärbten Prismen, welche ebenso wie die natürliche Verbindung einen starken Pleochroismus von Rotbraun zu Gelb zeigen.

4.521 mg Substanz (nach PREGL) gaben 11.280 mg CO₂, 1.979 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₆O₆: C 68.21, H 4.52%.

Gef.: C 68.04, H 4.66%.