

## Über einen chlorhaltigen Flechtenstoff II.

Von

GEORG KOLLER und KARL PÖPL

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. März 1934)

In einer vor kurzer Zeit erschienenen Abhandlung berichteten wir über einen chlorhaltigen Aldehyd  $C_8H_7O_3Cl$ , welcher bei der Azetolyse eines Atranorins, das aus der *Pseudevernia furfuracea* (L) var. *ceratea* und *Pseudevernia furfuracea* (L) var. *isidiophora* stammte, erhalten wurde<sup>1</sup>. Wir erkannten den Stoff als ein gechlortes Atranol und schrieben ihm Formel 1 oder 2 zu, wobei wir auf Grund der Reaktionsträgheit des Halogens auf aromatisch gebundenes Chlor schlossen und deshalb Formel 2 bevorzugten. Es ist uns nun gelungen, sowohl einen exakten Beweis für die Stellung des Chloratoms am Atranolkern zu erbringen als auch die Stammsubstanz des Spaltaldehyds in Form eines gechlorten Atranorins zu isolieren und die Konstitution dieses Flechtenstoffes durch Abbau sicherzustellen.

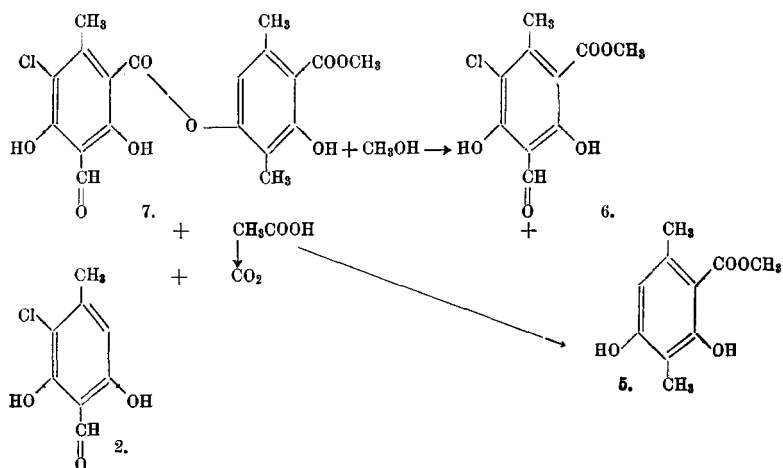
Bezüglich der ersten Frage gelang es durch vorsichtige Chlorierung der Dimethyläther-*p*-orsellinsäure (Formel 3) eine Monochlor-*p*-orsellinsäure aufzubauen. Diese Säure schmolz bei 158° und gab im Gemisch mit der Karbonsäure  $C_{10}H_{11}O_4Cl$ , die wir aus unserem gechlorten Aldehyd durch Methylierung und folgender Oxydation des Dimethyläthers an der Aldehydgruppe zur entsprechenden Karbonsäure erhalten hatten, keine Depression des Fließpunktes. Da die Chlorierung eines Orzinabkömmlings erfahrungsgemäß immer in erster Linie an den leichtsubstituierbaren Kernwasserstoffen einsetzt, schreiben wir sowohl der synthetischen wie der Abbausäure  $C_{10}H_{11}O_4Cl$  Formel 4 zu.

Die Versuche, welche wir unternahmen, um aus dem Flechtensäuregemisch, wie es nach Extraktion des Flechtenmaterials vorlag, die reine Muttersubstanz unseres chlorhaltigen Aldehyds zu gewinnen, scheiterten anfangs anscheinend an einer Bildung von Mischkristallen zwischen der gesuchten Flechtensäure und dem natürlich reichlich vorhandenen Atranorin. Erst durch frak-

<sup>1</sup> GEORG KOLLER und KARL PÖPL, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 106, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 143, 1934, S. 20.

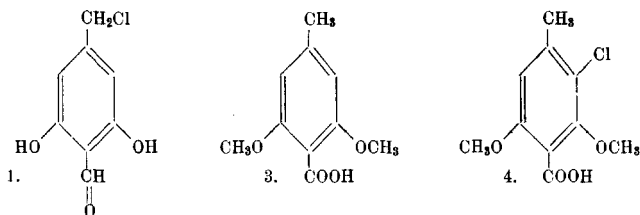
tioniertes Ausschütteln der benzolischen Lösung mit verdünnter Sodalösung gelang es, den chlorhaltigen Flechtenstoff in den Sodaauszügen anzureichern und durch weiteres Umlösen aus Azeton in analysenreiner Form zu gewinnen. Die Verbindung stellt gelbliche Nadeln oder kurze derbe Kristalle vor, welche sich im evakuierten Röhrchen bei  $208^{\circ}$  zersetzen. Die Analysenergebnisse führen zur Bruttoformel  $C_{19}H_{17}O_8Cl$ , die Verbindung enthält eine sehr schwer verseifbare Methoxylgruppe. Bei der Aze- tolyse konnten wir zwei Bruchstücke feststellen, nämlich  $\beta$ -Orzin- karbonsäure-methylester (Formel 5), wodurch die Lage der Methoxylgruppe in unserer Verbindung  $C_{19}H_{17}O_8Cl$  festgelegt er- scheint, und unseren chlorhaltigen Aldehyd, Schmp.  $143^{\circ}$  (For- mel 2). Die Alkoholyse des Flechtenstoffes mit Methylalkohol im Rohr führte ebenfalls zu  $\beta$ -Orzin-karbonsäure-methylester und einer Verbindung  $C_{10}H_9O_5Cl$ , welche eine Methoxylgruppe enthält, die nur sekundär bei der Alkoholyse einer Depsidbindung entstanden sein konnte. Wir fassen diese Verbindung als Chlorhäematommin- säure (Formel 6) auf. Der Stoff reagiert sofort mit Anilin unter intensiver Färbung, er enthält deshalb die Aldehydgruppe noch intakt.

Wir glauben nun auf Grund dieser Befunde berechtigt zu sein, diesen Spaltungsreaktionen folgende Formulierungen zu geben und unserem chlorhaltigen Flechtenstoff als ein Monochlor- atranorin der Formel 7 aufzufassen.



Formel 7 enthält analog dem Atranorin eine Depsidbindung, welche paraständig zu der veresterten Carboxylgruppe des

$\beta$ -Orzinkernes steht, eine Annahme, welche uns aus vielfacher Analogie zu anderen Depsiden am wahrscheinlichsten erscheint.



### Experimenteller Teil.

#### Monochlor-dimethyläther-para-orsellinsäure.

0·698 g Dimethyläther-para-orsellinsäure wurde mit einer Spur Äther in 1500  $cm^3$  Wasser gelöst und rasch Chlorwasser entsprechend 1 Mol Chlor eingegossen. Es wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Ausbeute 0·75 g. Nach wiederholtem Umlösen aus verd. Alkohol wurde der Schmp. 157° bis 158° erreicht. Mit unserer Abbausäure 158° gemischt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

4·033 mg Substanz gaben 7·784 mg  $CO_2$  und 1·897 mg  $H_2O$ .

Ber. für  $C_{10}H_{11}O_4Cl$ : C 52·05, H 4·88%.

Gef.: C 52·63, H 5·33%.

#### Monochlor-dimethyläther-para-orsellinsäure-methylester.

0·05 g unserer Abbausäure  $C_{10}H_{11}O_4Cl$  wurde mit einer ätherischen Diazomethanlösung, welche aus 0·5  $cm^3$  Nitrosomethyurethan bereitet war, über Nacht stehen gelassen. Der Äther hinterließ ein Öl, welches sofort kristallisierte. Der Stoff ging bei 90—100° (0·01 mm) rasch über. Durch Umlösen aus verd. Methylalkohol wurde der Schmp. 71—72° erreicht.

Die synthetische Säure, 158°, gab ebenso methyliert ebenfalls einen Ester vom Schmp. 71°, der mit der obigen Substanz gemischt, keine Depression des Fließpunktes gab. Die Stoffe sind also identisch.

3·816 mg Substanz gaben 7·548 mg  $CO_2$  und 1·895 mg  $H_2O$ .

Ber. für  $C_{11}H_{13}O_4Cl$ : C 53·97, H 5·35%.

Gef.: C 53·94, H 5·55%.

## Gewinnung des Chloratranorins.

230 g *Pseudevernia furfuracea* wurden fein gemahlen fünf Tage mit Äther extrahiert, die aus dem Äther ausgeschiedenen Kristalle ( $100\text{ cm}^3$ ) abgesaugt und gut mit Äther nachgewaschen. Es wurde zur Reinigung in Azeton heiß gelöst und aus einem Volum von  $400\text{ cm}^3$  kristallisieren gelassen. Anfangs kristallisieren große Nadeln, welchen später ein feineres Kristallpulver folgt. Die Versuche, durch Umlösen aus Azeton den Chlorgehalt hinaufzutreiben, scheiterten. Es wurden zwar Fraktionen erhalten, welche über 4% Chlor enthielten, aber eine Erhöhung des Chlorgehaltes war nicht mehr zu erreichen.

Es wurden deshalb 4 g des obigen Rohatranorins in Benzol gelöst und mit  $10\text{ cm}^3$  einer 5%igen Sodalösung einmal ausgeschüttelt. Die gelbe Lösung in Soda wurde sofort angesäuert und die feinkristallinische Fällung abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.2 g, Schmp.  $205^\circ$ . Durch weiteres Umlösen aus Azeton wurde der Schmp. bei  $208^\circ$  konstant. (Evakuiertes Röhrchen.) Der Stoff kristallisiert aus Azeton in der Wärme in Nadeln, in der Kälte bei größerer Verdünnung in Form körniger Kristalle.

Die Analysen stimmen auf ein Chloratranorin.

3.908 mg Substanz gaben  $8.022\text{ mg CO}_2$  und  $1.584\text{ mg H}_2\text{O}$   
 0.0931 g „ „ unter Zugabe von Phenol  $0.0525\text{ g AgJ}$ .  
 0.1134 g „ „  $0.0382\text{ g AgCl}$  (CARIUS).

Ber. für  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{Cl}$ : C 55.80, H 4.16,  $\text{OCH}_3$  7.59, Cl 8.68%.

Gef.: C 55.98, H 4.53,  $\text{OCH}_3$  7.44, Cl 8.32%.

## Azetolyse des Chloratranorins.

0.152 g der bei  $208^\circ$  schmelzenden Verbindung wurde mit  $3\text{ cm}^3$  Eisessig zehn Stunden auf  $150^\circ$  in einem Ölbad erhitzt. Der Eisessig wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in Äther gelöst und nun sechsmal mit je  $10\text{ cm}^3$  einer 10%igen Sodalösung ausgeschüttelt, die Auszüge angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ  $0.072\text{ g}$  eines gelben Öles, welches sofort kristallisierte. Nach wiederholtem Umlösen aus Wasser und durch Hochvakuumsublimation erreichten wir den Schmp.  $141^\circ$ . Mit unserem Chloraldehyd  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$  gemengt, ergab sich keine Depression. Die Stoffe sind demnach identisch.

Die nach dem Ausschütteln mit Soda verbleibende Ätherlösung lieferte beim Abdestillieren  $0.058\text{ g}$  fast farbloser Kristalle,

welche aus Wasser umgelöst bei 143—144° schmolzen und mit  $\beta$ -Orzinkarbonsäuremethylester vom Schmp. 143° gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes erkennen ließen.

4·037 mg Substanz gaben 9·068 mg CO<sub>2</sub> und 2·345 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: C 61·20, H 6·12%.

Gef.: C 61·26, H 6·49%.

#### Alkoholyse des Chloratranorins.

0·1 g der Flechtensäure wurde mit 4 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol eine Stunde im Rohr auf 155° erhitzt, der Methylalkohol im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand in Äther gelöst. Es wurde nun mit 40 cm<sup>3</sup> 10%iger Sodalösung ausgeschüttelt, die Auszüge angesäuert und neuerlich ausgeäthert. Der Äther enthielt ein gelbliches Öl, welches langsam kristallisierte. Ausbeute 0·05 g. Der Stoff sublimiert rascher bei 0·007 mm (120° Badtemp.) und erreichte nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 90°.

4·199 mg Substanz gaben 7·562 mg CO<sub>2</sub> und 1·486 mg H<sub>2</sub>O

2·973 mg „ verbrauchen nach ZEISEL-VIEHBÖCK 2·22 cm<sup>3</sup> n/30 Thio-sulfatlösung.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl: C 49·07, H 3·70, OCH<sub>3</sub> 12·68%.

Gef.: C 49·11, H 3·95, OCH<sub>3</sub> 12·90%.

Die nach dem Ausschütteln mit Soda restierende Ätherlösung hinterließ 0·043 g weißer Nadeln, die bei 106—120° (0·01 mm) sublimiert und aus Wasser umgelöst bei 143° schmolzen. Mit  $\beta$ -Orzinkarbonsäureester 143° gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes. Die Verbindungen sind also identisch.