

# Über einen Inhaltsstoff der *Pertusaria dealbata* Ach., Nyl.

Von

GEORG KOLLER und HERMANN HAMBURG

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Eine der in chemischer Hinsicht am wenigsten durchforschten Flechtengruppen ist die Familie der Pertusarien, besonders wohl aus dem Grunde, weil die Angehörigen dieser Flechtengruppe, die meistens nur dünne Überzüge an Baumstämmen und Felsen bilden, schwer in einer für eine chemische Untersuchung ausreichenden Menge in die Hand zu bekommen sind und außerdem die Einheitlichkeit des Materials nur durch sehr sorgfältiges Sammeln erreicht werden kann.

Da wir einen ergiebigen Standort einer granitbewohnenden Pertusarie bei Langschlag im Waldviertel auffinden konnten, gewannen wir eine größere Menge einer Flechte, deren Bestimmung liebenswürdigerweise Herr Hofrat ZAHLBRUCKNER durchführte. Es handelte sich um *Pertusaria dealbata* Ach., Nyl.

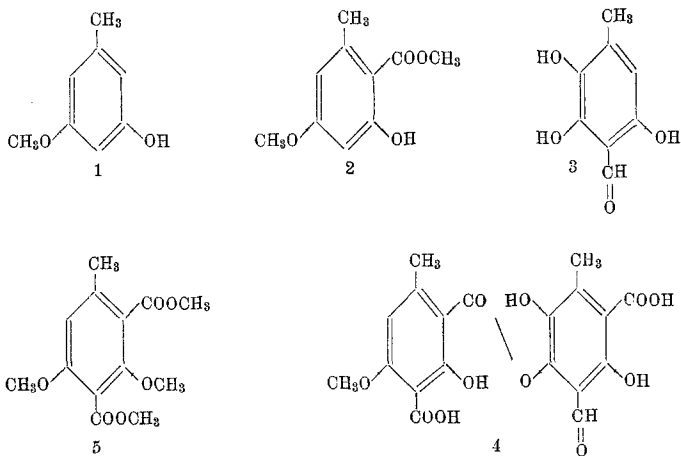
Die Extraktion der gepulverten Flechte ergab eine Flechtensäure, welche im evakuierten Röhrechen einen maximalen Schmelzpunkt von  $223^{\circ}$  aufwies. Die Analyse führte zur Bruttoformel  $C_{19}H_{16}O_{11}$ ; die Flechtensäure enthält eine Methoxylgruppe. Bei der thermischen Zersetzung wurde ein atranolähnlicher Körper, Schmelzpunkt  $186^{\circ}$ , und Orzinhalfäther (1) beobachtet. Bei der Behandlung mit Alkoholen bei höherer Temperatur traten Spaltungsvorgänge auf, welche für depsidische Stoffe charakteristisch sind. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde Sparassol (2) gewonnen. Bei der Spaltung mit organischen Säuren, besonders mit Ameisensäure, wurde ebenfalls ein gelber Stoff  $C_8H_8O_4$ , Schmelzpunkt  $186^{\circ}$ , isoliert, der sich übrigens mit Thamamol (3) identifizieren ließ, und Orzinhalfäther. Abgesehen von dem etwas zu hohen Zersetzungspunkte unseres Depsids konnte es sich nun um die von ZOPF und HESSE in verschiedenen Kladonien und in *Thamnomlia vermicularis*<sup>1</sup> und von ASAHINA in *Cladonia flabelliformis* Flk.,

<sup>1</sup> ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907, S. 265.

var. polydactyla Flk., Wainio<sup>2</sup> beobachtete Thamnolsäure handeln, der ASAHINA auf Grund verschiedener Spaltungen Formel 4 zugeschrieben hat. Wir haben deshalb unsere Verbindung entsprechend den Angaben ASAHINA<sup>3</sup> durch Kochen mit Kaliumbikarbonat und Natriumsulfit an der Depsidbindung gespalten und gewannen so tatsächlich eine Dikarbonsäure  $C_{10}H_{10}O_6$ , welche bei der thermischen Zersetzung Orzinhalfäther und bei der Methylierung mit Diazomethan einen Methylätherdimethylester, Schmelzpunkt 57°, gab, der sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem von uns synthetisch gewonnenen Dimethylätherorzindikarbonsäuredimethylester<sup>3</sup> (Formel 5) identifizieren ließ.

Es liegt demnach in unserem Depsid 223° zweifellos ein Stoff vor, welcher aus zwei aromatischen Kernen aufgebaut ist, von deren einem die Konstitution einer Halbmethylätherorzindikarbonsäure, dem anderen die Konstitution eines Methyltrioxybenzaldehyds vom Bau des Thamnols zuzuschreiben ist. Die Verhängung dieser beiden Kerne muß nun jenes der beiden Carboxyle des ersten Restes besorgen, welches bei der Alkohololyse des Depsids in Form der Estergruppe im Sparassol erhalten bleibt, also das in Orsellinsäurestellung befindliche.

Wir haben übrigens auch einen direkten Vergleich unseres Depsids mit Thamnolsäure aus *Thamnoia vermicularis* durchge-



<sup>2</sup> Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1196; 65, 1932, S. 55 und 58.

<sup>3</sup> G. KOLLER und ERICH KRAKAUER, Monatsh. Chem. 53/54, WEGSCHEIDER-Festschrift, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl., 1929, S. 931.

führt. Die Kristallform erwies sich identisch, soweit ein roher mikroskopischer Vergleich Beweiskraft besitzt. Der Zersetzungspunkt beider Verbindungen ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig, miteinander gemischt, ergab sich keine Senkung des Zersetzungspunktes.

Wir glauben uns deshalb zum Schlusse berechtigt, daß unser Depsid mit der Thamnolsäure identisch ist.

### Experimenteller Teil.

1 kg der gepulverten Pertusarie, die allerdings nicht ganz frei von sandigen Aggregaten war, wurde drei Wochen mit Äther extrahiert. Der Äther enthielt eine gelbliche, sandige Kristallmasse, welche abgesaugt 23 g wog. Durch Lösen in heißem Azeton, Einengen der Lösungen und Auskristallisieren wurde der Zersetzungspunkt 223° im evakuierten Röhrchen erreicht. Ein kleiner Teil der Rohsubstanz wurde mit Benzol ausgekocht, um eventuell vorhandenes Atranorin zu entfernen. Letztere Flechtensäure war jedoch in merkbarer Menge nicht nachzuweisen.

Die Substanz wurde, bei 100° / 12 mm getrocknet, zur Analyse gebracht.

4·237 mg Substanz gaben 8·429 mg CO<sub>2</sub> und 1·494 mg H<sub>2</sub>O  
 0·0928 g „ „ 0·0513 g AgJ  
 5·484 mg „ verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 2·07 cm<sup>3</sup> einer n/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>11</sub>: C 54·30, H 3·82, OCH<sub>3</sub> 7·37%.

Gef.: C 54·25, H 3·93, OCH<sub>3</sub> 7·30, 6·51%.

Thamnolsäure aus *Thamnozia vermicularis*, welche durch eine gleiche Arbeitsweise gewonnen war, zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 221—222°, also etwas tiefer. Die beiden Substanzen ließen gemischt keine Depression des Zersetzungspunktes erkennen. Jedoch wäre volle Sicherheit der Identität erst durch den Vergleich kristallisierter, ohne Zersetzung schmelzender Thamnolsäurederivate zu erreichen. Der Versuch, Thamnolsäure in tiefer schmelzende Abkömmlinge überzuführen, führte jedoch bisher nur zu amorphen Substanzen.

### A l k o h o l y s e .

0·2 g der Substanz wurden mit 10 cm<sup>3</sup> absolutem Methylalkohol vier Stunden im Rohr auf 140—160° erhitzt. Die gelbe

Lösung wurde vom gebildeten Harz abgossen, der Alkohol in einem Kugelrohr im Vakuum entfernt und der bräunliche, kristallisierte Rückstand der Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei 70—80° (0.01 mm) ging ein farbloses Öl über, welches bald kristallinisch erstarrte. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten, deren Geruch an Sparassol erinnerte. Der Schmelzpunkt lag bei 67°, und mit Everninsäuremethylester 67° gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

2.997 mg Substanz verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 5.38 cm<sup>3</sup> einer *n*/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: OCH<sub>3</sub> 31.63%.

Gef.: 30.94%.

### Spaltung mit Ameisensäure.

1 g unserer Säure wurde mit 15 g Ameisensäure, der 1 cm<sup>3</sup> Wasser beigemischt war, neun Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Es war auch dann noch nicht vollständige Lösung eingetreten. Die Ameisensäure wurde im Vakuum entfernt, mit heißem Bisulfit aufgenommen und filtriert. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, von bräunlichen Flocken filtriert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ einen gelblichen Rückstand, der im Hochvakuum bei einem Druck von 0.006 mm zwischen 120 und 130° in Form von derben, gelben Kristallen überging und nach Umlösen aus Benzol bei 186° schmolz. Ausbeute 0.06 g.

3.672 mg Substanz gaben 7.695 mg CO<sub>2</sub> und 1.649 mg H<sub>2</sub>O.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>: C 57.12, H 4.81%.

Gef.: C 57.15, H 5.02%.

Der Mischschmelzpunkt mit Thamnol, welches durch eine ähnliche Spaltung oder durch thermische Zersetzung aus Thamnolsäure bereitet war (Schmelzpunkt 186°), lag bei derselben Temperatur.

### Spaltung mit Bikarbonat und Natriumsulfit.

0.5 g unserer Verbindung wurden entsprechend den Angaben ASAHINA<sup>8</sup> mit Kaliumbikarbonat und Natriumsulfit in der Hitze gespalten. Die rohe Halbmethylätherorzindikarbonsäure wurde von uns zur Reinigung in wenig Methylalkohol gelöst und mit wenig Essigester ausgefällt. Schmelzpunkt 207° (ev. Röhrchen). Ausbeute 0.03 g.

Die Säure wurde, bei  $100^{\circ}/12\text{ mm}$  getrocknet, zur Analyse gebracht.

3·968 *mg* Substanz gaben 7·734 *mg*  $\text{CO}_2$  und 1·701 *mg*  $\text{H}_2\text{O}$

2·491 *mg* „ „ verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 1·92 *cm*<sup>3</sup> einer *n*/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ : C 53·09, H 4·43, O.  $\text{CH}_3$  13·72%.

Gef.: C 53·15, H 4·79, O.  $\text{CH}_3$  13·43%.

#### Methylierung obiger Dikarbonsäure.

25 *mg* der Säure wurden mit einer Diazomethanlösung, welche aus 1·5 *cm*<sup>3</sup> Nitrosomethylurethan in 30 *cm*<sup>3</sup> Äther bereitet war, zwei Tage sich selbst überlassen. Der Äther hinterließ einen öligen Rückstand, der im Hochvakuum bei 0·006 *mm* zwischen 120 und 130° übergang. Das farblose Destillat erstarrt langsam. Schmelzpunkt 57°. Der Mischschmelzpunkt mit unserem synthetischen Dimethylätherorzindikarbonsäuredimethylester, Schmelzpunkt 57°, lag bei derselben Temperatur.