

Über die Saxatilsäure

Von

GEORG KOLLER und ADOLF KLEIN

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dezember 1933)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung haben wir uns mit der Saxatilsäure, einem Inhaltsstoff der *Parmelia saxatilis*, beschäftigt¹. Auf Grund der Analysen der Säure und einer Anzahl von Derivaten nahmen wir für die Verbindung die Bruttoformel $C_{18}H_{12}O_{10}$ oder $C_{18}H_{14}O_{10}$ an, wobei wir die wasserstoffreichere Formel bevorzugten. Wir hatten bei der Spaltung der Säure mit Natronlauge und Zinkstaub Atranol nachgewiesen, das Verhalten gegen Anilin und Bromanilin erwies zwei gegen Basen reaktionsfähige Stellen der Flechtensäuremolekel. Die Alkoholyse der Saxatilsäure führte zu einer Diäthoxyverbindung $C_{22}H_{22}O_{10}$, in welcher eine der mit Anilin reagierenden Gruppen der Saxatilsäure durch den Eintritt von Äthoxyl reaktionsunfähig wurde. Besonders letzterer Vorgang deutet auf das Vorhandensein eines Oxylaktonrestes hin. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Saxatilsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zwei Moleküle Kohlendioxyd abspaltet, also zwei Karboxyle enthält, haben wir für die Saxatilsäure schematisch Formelbild (I) angegeben.

Wir haben uns weiterhin vorerst mit der Bruttoformel der Saxatilsäure beschäftigt. Wir machten beim Fällen der Flechtensäure mit heißem Wasser aus azetonischer Lösung die Beobachtung, daß die Säure so in Form eines Monohydrates gewonnen wird, welches erst bei zehnstündigem Trocknen über Phosphor-pentoxyd bei $120^{\circ}/12\text{ mm}$ sein Wasser verliert. Die Analysenzahlen wiesen neuerlich auf obige Formel hin, wobei der Wasserstoffwert wieder besser auf $C_{18}H_{14}O_{10}$ stimmte. Die Differenz in den Wasserstoffwerten zwischen $C_{18}H_{12}O_{10}$ und $C_{18}H_{14}O_{10}$ beträgt allerdings nur 0.4%, so daß eine sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln nicht zu erbringen ist. Wir haben uns ferner bemüht,

¹ Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 301, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 142, 1933, S. 511.

die Lage des Oxy-laktonrestes in der Flechtensäuremolekel festzulegen. Diese Gruppierung konnte in der Flechtensäure nämlich entweder am Atranolring oder am zweiten phenolischen Kern sitzen. Wir haben uns, um diese Frage zu klären, unserer Alkoholyse-substanz $C_{22}H_{22}O_{10}$ bedient. In diesem Stoffe mußte der Oxy-laktonring mit Äthoxyl veräthert sein. Wir haben die Verbindung nun mit einem sehr wenig aktiven Palladiumkohle-Katalysator hydriert und nach der Aufnahme zweier Wasserstoffe die Hydrierung abgebrochen. Der so gewonnene Stoff $C_{22}H_{24}O_{10}$ enthält noch beide Äthoxylreste intakt, reagiert jedoch mit Anilin überhaupt nicht mehr. Dieser Reduktionsverlauf zeigt, daß der Alkoholyseester $C_{22}H_{22}O_{10}$ eine Aldehydgruppe enthält, welche bei der Reduktion in eine primäre Alkoholgruppe übergeführt wird (II und III). Wir haben nun diese Verbindung, welche noch die Pseudoestergruppierung eines Oxy-laktons enthalten mußte, mit Natronlauge und Zinkstaub gespalten. Wir konnten keine Spur von Atranol erhalten. Damit erscheint es als gesichert, daß der Aldehydrest, welcher in unserem Alkoholyseester $C_{22}H_{22}O_{10}$ enthalten ist, am Atranolrest hängt und daß Ring 2 der Träger des Oxy-laktonrestes ist. Wir versuchten über diesen Ring 2 der Saxatilsäure durch eine energischere Kalischmelze Aufklärung zu gewinnen. Wir konnten hiebei Orzin und α -Resorzylsäure (IV) isolieren. Bevor jedoch diese Tatsache zu einem sicheren Schlusse auf den Bau des Ringes 2 gewertet werden konnte, haben wir das Verhalten des Orzins, welches nach älteren Versuchen reichlich bei der Kalischmelze des Atranols auftritt², bei der oxydativen Kalischmelze untersucht. Wir fanden hiebei reichlich α -Resorzylsäure.

Das Auftreten von α -Resorzylsäure bei der Kalischmelze einer Flechtensäure, welche einen Atranolrest enthält, berechtigt demnach nicht, auf die Bindungsverhältnisse in einem zweiten phenolischen Komplexe zu schließen.

Von Interesse war fernerhin die katalytische Reduktion, welche je nach der Aktivität des Katalysators verschiedene Produkte gewinnen ließ. Als erstes Hydrierungsprodukt der Saxatilsäure gewannen wir eine Dihydrosaxatilsäure, welche im Gegensatze zur Saxatilsäure nur mehr ein Monobromanilid liefert. In dieser Säure $C_{18}H_{16}O_{10}$ ist demnach einer der gegen Anilin reaktionsfähigen Gruppen durch die Aufnahme von H_2 ausgeschaltet. Reduktionsversuche, welche wir mit Atranol vornahmen, zeigten,

² GEORG KOLLER und WALTER PASSLER, *Monatsh. Chem.* 56, 1930, S. 212, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien* (II b) 139, 1930, S. 482.

daß die Aldehydgruppe des Atranols derart leicht von katalytisch erregtem Wasserstoff angegriffen wird, daß es nicht nur schwer fällt, den entsprechenden Benzylalkohol in hinreichender Menge zu fassen, sondern daß neben unverändertem Atranol β -Orzin in größerer Menge gebildet wird. Es ist deshalb zu erwarten, daß bei einer vorsichtigen Reduktion der Saxatilsäure der Aldehydrest vor dem Oxy-laktonrest angegriffen wird und unsere Dihydrosaxatilsäure den Benzylalkohol (V) vorstellt.

Wird die Saxatilsäure mit Palladium-Tierkohle mehrere Tage geschüttelt, so werden schleppend drei Moleküle Wasserstoff aufgenommen und es wird unter Verlust zweier Sauerstoffatome eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_8$ gewonnen. Abgesehen von der bisher nicht auszuschließenden Möglichkeit, daß dieser Sauerstoffverlust auf eine Wasserabspaltung durch einen sekundären Laktonisierungsvorgang zurückzuführen sei, dürfte es sich um eine Reduktion des Atranolgebildes zum entsprechenden β -Orzinkern und um die Reduktion einer CH_2OH - oder $CHOH$ -Gruppe im Kern 2 der Saxatilsäure handeln. Der Oxy-laktonrest ist in der Verbindung $C_{18}H_{16}O_8$ noch intakt, wie die Bildung eines Monobromanilids beweist. Unserer Didesoxyverbindung könnte deshalb schematisch Formel (VI) zugeschrieben werden.

Wird die Saxatilsäure mit einem sehr energisch wirkenden Pd-Katalysator in der Kälte reduziert, so wird eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_7$ gewonnen, welche sich gegen Anilin vollständig indifferent erweist. In ihr ist demnach auch die Hydroxylgruppe des Oxy-laktonrestes gegen Wasserstoff ersetzt worden (VII). Dieser Reduktionsverlauf gleicht nun äußerst dem Hydrierungsverlauf, den ASAHINA an der Salazinsäure studieren konnte³.

ZOFF⁴ unterscheidet nun die Saxatilsäure deshalb von der Salazinsäure, weil die Saxatilsäure mit Kalilauge nicht so wie die Salazinsäure ein in roten Nadeln anschließendes Salz gebe. Wir haben deshalb die Saxatilsäure mit verdünnter Lauge längere Zeit offen stehengelassen und beobachteten nun deutlich das Auftreten von tiefrot gefärbten Nadelchen. Es ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, daß die Saxatilsäure eventuell mit Salazinsäure identisch sein könnte. Wir beobachteten allerdings bei der Darstellung von Azetylderivaten der Saxatilsäure gewisse Abweichungen in den Schmelzpunkten von den Fließpunkten der entsprechenden Salazinsäurederivate, wie sie ASAHINA angibt.

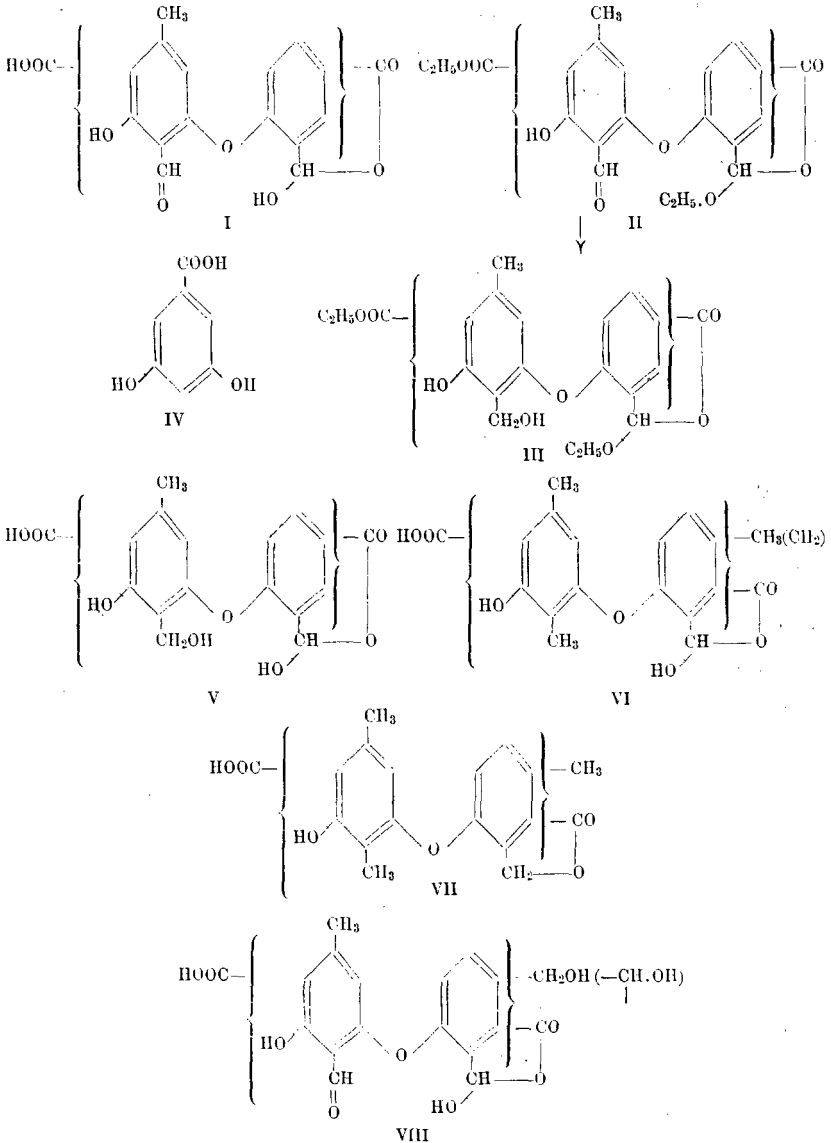
Eine sichere Entscheidung in diesem Punkte ist wohl nur durch einen direkten Vergleich der beiden Säuren zu erreichen.

³ ASAHINA, Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 690.

⁴ ZOFF, „Die Flechtenstoffe“, 1907, S. 209.

Wenn wir die Schwierigkeiten, die sich uns bei der Beschaffung von etwas Salazinsäure entgegenstellen, beseitigt haben werden, hoffen wir über diese Angelegenheit weiter berichten zu können.

Der Saxatilsäure wäre so unter Berücksichtigung dieser Annahmen Formelbild VIII zuzuschreiben, wobei es unsicher ist, ob die von uns freiliegend gezeichnete Karboxylgruppe laktonisiert ist oder nicht.



Experimenteller Teil.**Hydrat der Saxatilsäure.**

Wird Saxatilsäure in kochendem Azeton gelöst und mit heißem Wasser versetzt, so fällt die Substanz in glänzend weißen Nadeln aus, deren Analyse nach dem Trocknen über Schwefelsäure auf ein Monohydrat hinwies.

3·709 mg Substanz (nach PREGL) gaben 7·255 mg CO₂, 1·314 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₁₀ + H₂O. Ber. C 52·91, H 3·92%.

Gef. C 53·34, H 3·96%.

Nach je zweistündigem Trocknen bei 12 mm 120° ergaben sich folgende Werte:

3·935 mg Substanz (nach PREGL) 7·733 mg CO₂, 1·342 mg H₂O

3·684 mg „ 7·308 mg CO₂, 1·183 mg H₂O

3·466 mg „ 6·968 mg CO₂, 1·137 mg H₂O

4·827 mg „ 9·831 mg CO₂, 1·497 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₁₀. Ber. C 55·36, H 3·61%.

Gef. C 53·57, 54·10, 54·82, 55·54, H 3·81, 3·59, 3·67, 3·47%.

Nach 10stündigem Trocknen ist also der Wert, den wir für die ursprüngliche reine Substanz aus Azeton erhalten hatten, wieder erreicht.

Reduktion des Alkoholyseesters C₂₂H₂₂O₁₀.

Wir haben uns eines 2%igen Pd-Kohlekatalysators bedient, der durch Erwärmen des Palladiumchlorürs mit Kohle auf 70° erhalten worden war und etliche Monate bereits gelagert war. Die Wasserstoffaufnahme erreichte in wenigen Stunden pro 1 g Substanz 57 cm³. Es wurde hierauf filtriert, der zur Hydrierung als Lösungsmittel verwandte Alkohol abdestilliert und der langsam kristallisierende Rückstand aus verdünntem Methylalkohol, dann zweimal aus Methylalkohol umgelöst. Der Stoff wird so in Form farbloser, derber Nadeln gewonnen, welche bei 168° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung schmolzen. Ausbeute aus 1 g, Ausgangsmaterial 0·5 g. Der Stoff gibt mit Anilin oder *m*-Bromanilin nicht die geringste Gelbfärbung. Der Stoff wurde bei 100° 12 mm getrocknet zur Analyse gebracht.

3·935 mg Substanz (nach PREGL) gaben 8·580 mg CO₂, 1·871 mg H₂O

4·344 mg „ „ „ „ 9·452 mg CO₂, 2·064 mg H₂O

0·0887 g „ (nach ZEISEL) gaben 0·0936 g AgJ

0·0989 g „ „ „ „ 0·1021 g AgJ.

C₂₂H₂₄O₁₀. Ber. C 58·91, H 5·39, O. C₂H₅ 20·09%.

Gef. C 59·46, H 5·32, O. C₂H₅ 20·43%.

C 59·33, H 5·31, O. C₂H₅ 19·78%.

Wird die Reduktion des Alkoholyseesters mit einem wirksameren Katalysator versucht, so resultiert unter Eliminierung von Äthoxyl eine hochschmelzende Verbindung, welche wir vorläufig nicht in Untersuchung gezogen haben.

Der Stoff gibt, mit Zinkstaub und Natronlauge im Wasserstoffstrom behandelt, keine Spur von Atranol.

Kalischmelze der Saxatilsäure.

1 g Saxatilsäure wurde mit 18 g Kalilauge und 3 cm³ Wasser in einem Silbertiegel eine Viertelstunde auf 260°, hierauf etliche Minuten auf 300° erhitzt. Der braune Tiegelinhalt wurde gelöst, angesäuert, ausgeäthert und das so gewonnene Öl, welches nur geringe Ansätze zum Kristallisieren zeigte, mit Hilfe von Natriumbikarbonatlösung in saure und phenolische Bestandteile zerlegt. Die Phenole stellten ein bräunliches Öl vor. Ausbeute 0·202 g; die sauren Bestandteile bildeten ebenfalls ein bräunliches Öl, welches geringe Ansätze zur Kristallisation zeigte, Ausbeute 0·16 g. Die Säurefraktion wurde in ein Kugelrohr gebracht und nach Verwerfen eines geringen Vorlaufes bei 0·01 mm ein gelbliches Sublimat erhalten, welches von 120°—180° herausgetrieben wurde. Der Stoff wurde zur weiteren Reinigung in Essigester gelöst und mit Benzol gefällt. Neuerlich im Hochvakuum sublimiert stellt die Säure stark lichtbrechende Kristalle vor, welche bei 233° unter Zersetzung im offenen Röhrchen schmolzen, die Farbreaktionen der α -Resorzylsäure gaben und mit synthetischer α -Resorzylsäure gemengt keine Depression des Schmelzpunktes erkennen ließen.

3·427 mg Substanz (nach PREGL) gaben 6·848 mg CO₂, 1·285 mg H₂O.

C₇H₆O₄. Ber. C 54·51, H 3·92%.

Gef. C 54·49, H 4·16%.

Die Kalischmelze von Orzin wurde analog durchgeführt und ebenfalls die Säure isoliert.

Die phenolischen Anteile nach der Kalischmelze der Saxatilsäure wurden ebenfalls im Hochvakuum destilliert und so ein süßschmeckendes Öl gewonnen, welches über das bei 87° schmelzende Dibenzoylorzin mit Orzin identifiziert werden konnte.

Dihydrosaxatilsäure.

1 g Saxatilsäure wurde in 30 cm³ Eisessig und mit 1½ g einer 1%igen Palladium-Tierkohle im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach der Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff wurde in nicht zu

wenig Wasser ausgegossen und durch dreimaliges Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser gereinigt. Farblose Nadelchen.

4·347 mg Substanz (nach PREGL) gaben 8·874 mg CO₂, 1·737 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₁₀. Ber. C 55·08, H 4·11%.

Gef. C 54·98, H 4·47%.

m-Bromanilid der Dihydrosaxatilsäure.

0·4 g der Säure wurden in wenig Azeton gelöst und 0·7 g *m*-Bromanilin hinzugefügt, 15 Minuten am Wasserbade erhitzt und mit kochendem Wasser gefällt. Die weitere Reinigung wurde durch Lösen in Azeton und Fällen mit Wasser erreicht.

0·1410 g Substanz (nach CARIUS) 0·0475 g AgBr.

C₂₄H₂₀O₉NBr. Ber. Br 14·53%.

Gef. Br 14·33%.

Di-desoxy-dihydrosaxatilsäure.

2 g Saxatilsäure wurden mit 2 g 10%iger Palladium-Tierkohle mit 50 cm³ Eisessig geschüttelt. Nach ungefähr drei Tagen war die Wasserstoffmenge aufgenommen, welche ungefähr 3 Molen Wasserstoff entsprach. Es wurde nun in Wasser gegossen, nach längerem Stehen abgesaugt, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz wurde nun mit heißem Azeton der Kohle entzogen. Ausbeute 1·5 g. Es wurde nun heiß in 300 cm³ Azeton gelöst und von Ungelöstem filtriert. Das Filtrat wurde mit der fünffachen Menge heißen Wassers versetzt und erkalten gelassen. Durch Wiederholung dieser Operation wird die Verbindung in prächtigen, farblosen Nadeln erhalten, welche bei 100° getrocknet zur Analyse gebracht wurden.

4·202 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9·295 mg CO₂, 1·598 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₈. Ber. C 59·97, H 4·47%.

Gef. C 60·32, H 4·25%.

Die Werte könnten ebenfalls auf eine Formel C₁₈H₁₄O₈ bezogen werden.

m-Bromanilid der Di-desoxy-dihydrosaxatilsäure.

0·2 g der Säure wurden mit 0·3 g *m*-Bromanilin in 30 cm³ Azeton zusammengebracht und 15 Minuten am Wasserbade erhitzt. Die mit heißem Wasser abgeschiedene Substanz wurde aus Azeton und Wasser zweimal umgefällt.

4·401 mg Substanz (nach PREGL) gaben 9·068 mg CO₂, 1·679 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₇NBr. Ber. C 56·05, H 3·92%.

Gef. C 56·18, H 4·26%.