

Über die Saxatilsäure

Von

GEORG KOLLER und ADOLF KLEIN

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juli 1934)

Auf Grund einer längeren Versuchsreihe, die wir vor kürzerer Zeit veröffentlichen konnten¹, war es sehr wahrscheinlich geworden, daß die in der *Parmelia saxatilis* sich findende Saxatilsäure $C_{13}H_{12}O_{10}$ ($C_{18}H_{14}O_{10}$) mit der von ASAHINA untersuchten Salazinsäure aus *Parmelia conspersa* identisch ist². Um einen sicheren und einwandfreien Nachweis für diese Identität zu erbringen, war es nun notwendig, Derivate beider Säuren einem direkten Vergleiche zuzuführen. Geeignet hiefür erschienen uns besonders die bereits von ASAHINA beschriebenen Azetylverbindungen.

Wird die Saxatilsäure mit Essigsäureanhydrid gekocht, so läßt sich aus dem Reaktionsgemisch eine Verbindung $C_{24}H_{18}O_{13}$ isolieren, welche sich auf Grund ihres Azetylgehaltes als eine Triazetylverbindung zu erkennen gibt. Der Stoff schmilzt analog dem von ASAHINA beschriebenen Salazinsäuretriazetat bei 205° . Der Mischschmelzpunkt mit Salazinsäuretriazetat, welches wir aus einer aus *Parmelia conspersa* (Fundort Gmünd) stammenden Salazinsäure gewonnen hatten, lag bei der gleichen Temperatur.

Wird Saxatilsäure mit Essigsäureanhydrid und einer kleinen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur azyliert, so resultiert eine Verbindung $C_{30}H_{26}O_{17}$, also ein Hexaazetat, welches in zwei Formen existieren kann, deren eine bei 154° , die andere bei 177° schmilzt, eine Tatsache, welche von ASAHINA an dem entsprechenden Salazinsäurederivat ebenfalls beobachtet wurde. Der Mischschmelzpunkt des Salazinsäurehexaazetats mit Saxatilsäurehexaazetat ergab keine Depression. Auf Grund dieser Tatsachen und dem ähnlichen Verhalten beider Säuren bei der Kalischmelze und der Reduktion halten wir die Saxatilsäure für identisch mit der Salazinsäure.

¹ G. KOLLER und A. KLEIN, *Monatsh. Chem.* 64, 1934, S. 80, bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb)* 142, 1933, S. 734.

² ASAHINA, *Ber. D. ch. G.* 66, 1933, S. 690.

Experimenteller Teil.

Wir folgten bei der Azetylierung der Saxatilsäure in den meisten Punkten den Angaben, welche ASAHIWA bei der Azetylierung der Salazinsäure machte.

1 g Saxatilsäure wurde mit 30 cm³ Essigsäureanhydrid 30 Minuten gekocht, die gelbliche Lösung ins Wasser gegossen und der klebrige Rückstand mit nicht zu wenig Alkohol verrieben. Es scheidet sich nach kurzer Zeit ein farbloses, feinkristallinisches Pulver ab, welches abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen wurde. Die rohe Verbindung schmolz bei 170° im evakuierten Röhrchen. Sie wurde zur weiteren Reinigung in Azeton gelöst und durch Zusatz von Alkohol zur Abscheidung gebracht. Durch Wiederholung dieser Fällung konnte der Schmelzpunkt auf 206° gebracht werden, der Mischschmelzpunkt mit Salazinsäuretriazetat lag bei derselben Temperatur.

4·388 mg Substanz gaben (nach PREGL) 9·016 mg CO₂, 1·486 mg H₂O
 3·542 mg " " " " 7·220 mg CO₂, 1·304 mg H₂O
 0·2301 g " verbrauchten (nach FREUDENBERG) 7·11 cm³ n/5 Natronlauge
 0·1781 g " " " " 5·48 cm³ n/5 "

Ber. C₂₄H₁₈O₁₃: C 56·02, H 3·54, CO·CH₃ 25·00%.

Gef.: C 56·03, 55·60, H 3·78, 4·11, CO·CH₃ 26·58, 26·46%.

Saxatilsäurehexaazetat.

1 g Saxatilsäure wurde mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid und einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure drei Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, die klare Lösung ins Wasser gegossen und das sich langsam verfestigende Azetylprodukt in wenig Azeton gelöst. Die Azetylverbindung scheidet sich aus der stark konzentrierten Lösung kristallinisch ab. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser verlustreichen Reinigung schmolz die Verbindung reichlich unscharf bei 150° im evakuierten Röhrchen nach einwöchigem Lagern bei 177°. Die Analysen stimmten auf einen Stoff, der sich von der Saxatilsäure durch eine einmalige Wasseranlagerung und dem hierauf folgenden Eintritt von sechs Azetylresten ableiten läßt.

4·152 mg Substanz gaben (nach PREGL) 8·266 mg CO₂, 1·589 mg H₂O
 3·668 mg " " " " 7·297 mg CO₂, 1·402 mg H₂O
 0·1739 g " verbrauchten (nach FREUDENBERG) 9·969 cm³ n/5 Kalilauge
 0·0779 g " " " " 3·57 cm³ n/5 "

Ber. C₃₀H₂₆O₁₇: C 54·69, H 3·98, CO·CH₃ 39·22%.

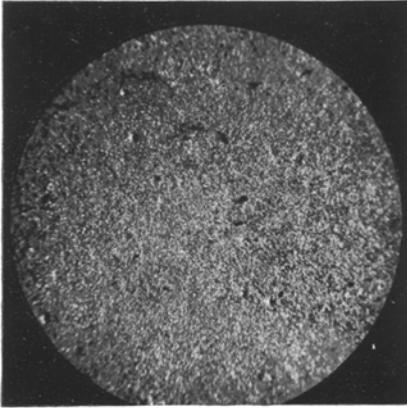
Gef.: C 54·52, 54·25, H 4·28, 4·27, CO·CH₃ 39·48, 39·18%.

Der Mischschmelzpunkt mit Salazinsäurehexaazetat lag unverändert bei 177°.

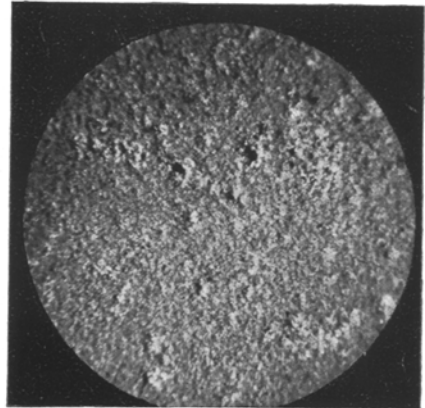
Mikroskopisch aufgenommene Bilder von Zinkniederschlägen

aus $\frac{1}{2}$ molarer $ZnCl_2$, 2 Thi-Lösung
50 MA/cm^2

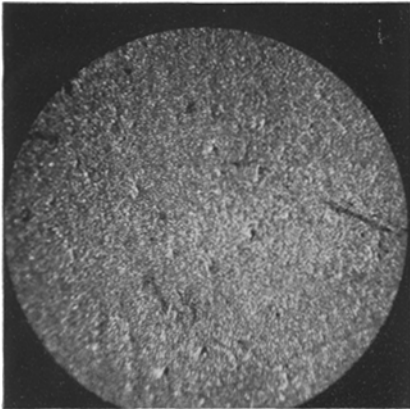
aus LANGBEIN'S Lösung
5 MA/cm^2



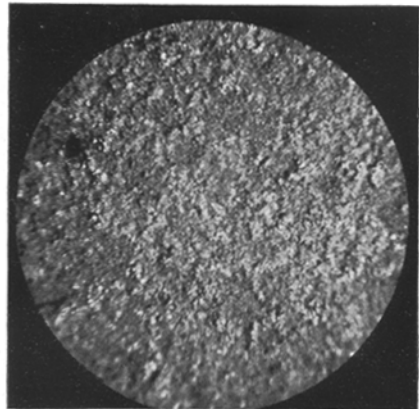
Nr. 1. Grundmetall: Cu. Farbe: weiß.



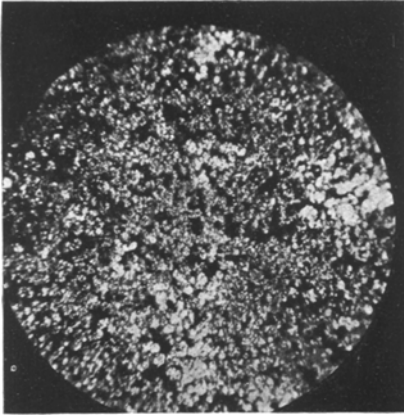
Nr. 7. Grundmetall: Cu. Farbe: weiß.



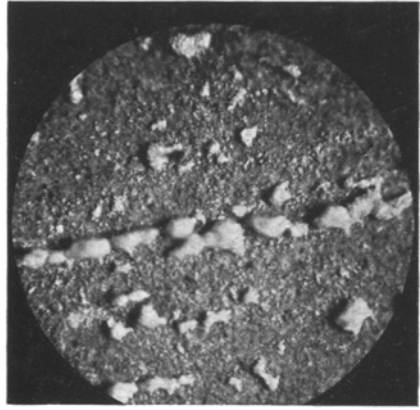
Nr. 2. Grundmetall: Ni. Farbe: weiß.



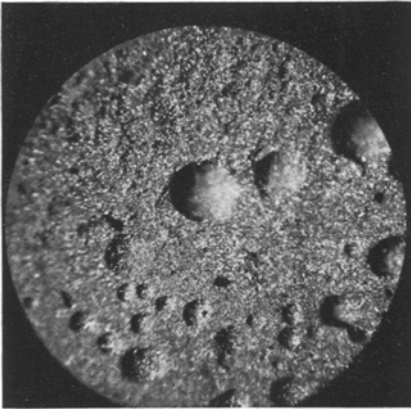
Nr. 8. Grundmetall: Ni. Farbe: hellgrau.



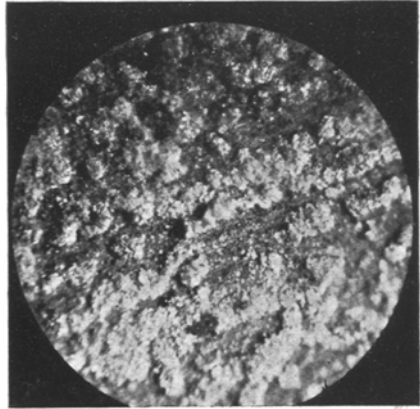
Nr. 3. Grundmetall: Pb. Farbe: hellgrau.



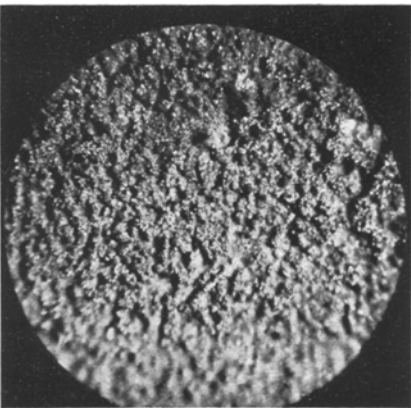
Nr. 9. Grundmetall: Pb. Farbe: grau. Anmerkung: streifig.



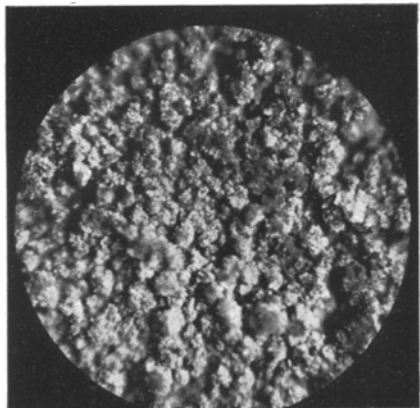
Nr. 4. Grundmetall: Sn. Farbe: hellgrau.
Anmerkung: blasig.



Nr. 10. Grundmetall: Sn. Farbe: grau.
Anmerkung: streifig.



Nr. 5. Grundmetall: Fe. Farbe: hellgrau.



Nr. 11. Grundmetall: Fe. Farbe: dunkelgrau.
Anmerkung: knollig.