

# Über die Kaprarsäure

Von

GEORG KOLLER und KARL POPL

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Oktober 1933)

In einer vor kürzerer Zeit erschienenen Veröffentlichung<sup>1</sup> haben wir uns neuerlich mit der Kaprarsäure, einem sauren Inhaltsstoff der *Parmelia caperata*, beschäftigt. Die erste Untersuchung<sup>2</sup> führte anscheinend zu einer Bestätigung der von HESSE und ZOPF vorgeschlagenen Bruttoformel  $C_{24}H_{20}O_{12}$ <sup>3</sup>, die Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge führte zu Bruchstücken, welche wir auch bereits aus Zetrarsäure auf diesem Wege gewonnen hatten, nämlich Orzin, Atranol und Methylatranol (I, II, III). Im Verlaufe einer zweiten Experimentaluntersuchung stellten wir die Bruttoformel der Kaprarsäure auf Grund des Azetylgehaltes einer Verbindung, welche beim Kochen der Kaprarsäure mit Eisessig auftritt, zu  $C_{18}H_{14}O_9$  fest und machten in der Verbindung einen Oxylaktonring sehr wahrscheinlich.

Wird nämlich die Kaprarsäure mit Alkohol andauernd gekocht, so tritt unter Wasserabspaltung Alkoxy in das Molekül und es resultiert eine Verbindung  $C_{20}H_{18}O_9$ , ein Stoff also, der dieselbe Bruttoformel besitzt wie Zetrarsäure.

Da die Zetrarsäure dieselben Abbauprodukte gewinnen ließ wie die Kaprarsäure und auch dieselben Farbenreaktionen aufweist, wie die andere Flechtensäure, erschien es uns sehr wahrscheinlich, daß beide Säuren in einem einfachen Verhältnisse stehen müßten. Unsere Alkohololyse-Substanz aus Kaprarsäure enthält wie die Zetrarsäure eine Athoxylgruppe und konnte selbst mit Zetrarsäure identisch sein. Wir methylierten deshalb unsere Alkohololyse-Substanz, um sie in eine mit einem Zetrarsäurederivat direkt vergleichbare Form zu bringen, analog der Methylierung der Zetrar-

<sup>1</sup> Monatsh. Chem. 63, 1933, S. 301, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 142, 1933, S. 511.

<sup>2</sup> KOLLER und PASSLER, Monatsh. Chem. 56, 1930, S. 212, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 139, 1930, S. 482.

<sup>3</sup> J. prakt. Chem. 92, 1915, S. 439; ZOPF, „Die Flechtenstoffe“ 1907, S. 189.

säure<sup>4</sup> mit Dimethylsulfat und Lauge, und gewannen so tatsächlich eine Verbindung  $C_{23}H_{24}O_9$ , welche bei  $151^\circ$  schmolz und sich mit dem bei  $151^\circ$  schmelzenden Zetrarsäure-dimethyläther-methylester  $C_{23}H_{24}O_9$  identifizieren ließ. Die Kaprarsäure unterscheidet sich demnach nur dadurch von der Zetrarsäure, daß in ihrem Molekül der Oxylaktonring noch intakt ist, während er in der Zetrarsäure unter Eintritt eines Athoxyrestes geöffnet ist. Fernerhin muß die Kaprarsäure mit der Protozetrarsäure  $C_{18}H_{14}O_9$  entweder identisch sein oder zumindest bei der Alkoholyse denselben Stoff, nämlich die Zetrarsäure, ergeben. Übrigens ist ASAHINA auf einem anderen Wege zu einem ähnlichen Ergebnisse gelangt<sup>5</sup>.

### Experimenteller Teil.

2 g des Alkoholyse-Produktes der Kaprarsäure wurden in 40 cm<sup>3</sup> Bikarbonatlösung suspendiert und bei  $45^\circ$  mit Dimethylsulfat und Lauge methyliert. Es wurde insgesamt 35 g Dimethylsulfat verbraucht. Durch Ausäthern wurde nach kurzem Erwärmen auf  $70^\circ$  der gebildete Ätherester gewonnen, der beim Anreiben mit Äther rasch zur Kristallisation kam. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei  $151^\circ$ .

4·909 mg Substanz gaben (nach PREGL) 11·167 mg CO<sub>2</sub> und 2·523 mg H<sub>2</sub>O.

$C_{23}H_{24}O_9$ . Ber.: C 62·13, H 5·44%.

Gef.: C 62·09, H 5·74%.

Der Mischschmelzpunkt mit dem Dimethyläther-zetrarsäuremethylester-Schmelzpunkt  $151^\circ$  lag bei derselben Temperatur. Die Stoffe sind demnach identisch. Zur Sicherheit haben wir von unserer Alkoholyse-Substanz aus Kaprarsäure ein Anilid und ein Bromanilid hergestellt. Auch diese Stoffe zeigten nach Analyse und Eigenschaften Übereinstimmung mit den entsprechenden Zetrarsäureabkömmlingen.

<sup>4</sup> KOLLER und KRAKAUER, Monatsh. Chem. 53 und 54, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138 Suppl., 1929, S. 931.

<sup>5</sup> Ber. D. ch. G. 66, 1933, S. 1217.

