

Über einen Inhaltsstoff von *Baeomyces roseus* Pers.

Von

GEORG KOLLER und WALTER MAASS

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingegangen am 2. 4. 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 16. 5. 1935)

Auf einer Exkursion durch den nördlichen Teil des Waldviertels sammelte einer von uns größere Mengen einer Erdflechte, welche besonders zwischen den Granitklötzen mit Heidekraut bewachsener Felskugel anzutreffen war und das Erdreich zu einer brüchigen Kruste verband, aus der die rotviolettten Früchte des Flechtenpilzes zutage traten. Die Flechte wurde mit einem Spaten vom Untergrunde abgelöst und samt anhaftender Erde der weiteren Verarbeitung zugeführt. Die Bestimmung des Materials durchzuführen, hatte Herr Hofrat ZAHLBRUCKNER die Güte, wofür wir auch an dieser Stelle danken möchten. Es handelte sich um eine Cladoniaceae der Gattung *Baeomyces* Pers., nämlich um *Baeomyces roseus* Pers.

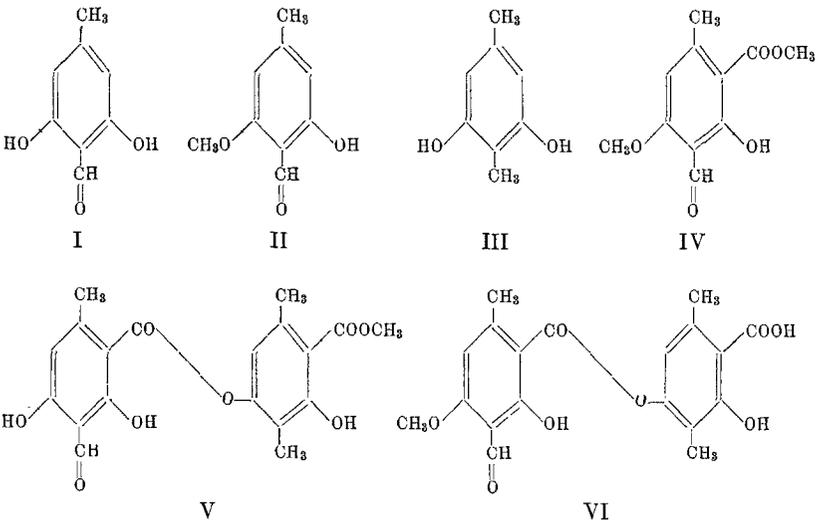
Da ein Ablösen des Thallus von der Erde unmöglich ist, wurde das gesamte Material im Gesamtgewichte von 3 kg, fein zerrieben, mit Äther extrahiert. Der Äther löste nach mehreren Tagen eine grünlich-weiße Flechtensäure heraus, aus welcher mit Hilfe wässrigen Kaliumbikarbonats eine Karbonsäure isoliert werden konnte, welche sich bei 233° zersetzte, mit Ferrichlorid in wässrig alkoholischer Lösung eine Violettfärbung gab, eine Methoxylgruppe enthält und eine sehr reaktionsfähige Karbonylgruppe mit Hilfe von Anilin nachweisen ließ. Die Bruttoformel wurde zu $C_{19}H_{18}O_8$ festgestellt. Mit Anilin zusammengebracht, wird unter Gelbfärbung und einmaliger Wasserabspaltung ein Anilid $C_{25}H_{23}O_7N$ gewonnen, ein Vorgang, welcher sehr stark an das Atranol (I) erinnert.

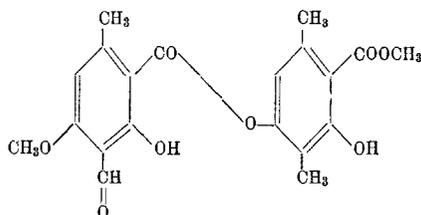
Die Azetolyse lieferte mit schlechten Ausbeuten eine methoxyhaltige Verbindung $C_9H_{10}O_3$, welche noch den Aldehydrest und die Methoxylgruppe enthält und mit Atranolhalbäther (II) identifiziert werden konnte. Als zweites Spaltstück fanden wir β -Orzin (III).

Diese relativ leichte Spaltbarkeit der Flechtensäure durch kochenden Eisessig machte es nun sehr wahrscheinlich, daß ein Depsid vorliege. Die Verhängung obiger beider Kerne konnte fernerhin durch Alkohololyse nachgewiesen werden. Wird die Flechtensäure nämlich mit

Methylalkohol im Rohr auf 130° erhitzt, so tritt eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$ auf, welche zwei Methoxygruppen und die Aldehydgruppe enthält und sich durch direkten Vergleich mit Halb-methylätherhaematomminsäure (IV) identifizieren ließ. Außerdem ließ sich Kohlensäure und β -Orzin nachweisen.

Diese Spaltstücke sichern die Konstitution des Depsids insoweit, als die bei der Azetolyse und Alkohololyse als Kohlendioxyd abgespaltene Karboxylgruppe am β -Orzinkern hängen muß, während die zweite, die Verhängung der beiden Kerne besorgende Karboxylgruppe am Halb-methylätheratranolrest zu suchen ist und aus Analogie zu anderen Depsiden mit größter Wahrscheinlichkeit mit dem zur freien Karboxylgruppe paraständigen phenolischen Hydroxyl des β -Orzinkernes in esterartiger Bindung steht. Hiemit ergibt sich für die Baeomyzessäure, wie wir die Flechtensäure nennen wollen, abgesehen von der gleichen Bruttozusammensetzung, eine bemerkenswerte Analogie zum Atranorin (V). Die beiden Flechtenstoffe unterscheiden sich demnach nur durch die Stellung der Methoxygruppe. Ein direkter Nachweis dieser Zusammenhanges müßte sich auch dadurch erbringen lassen, daß man die Baeomyzessäure (VI) durch eine vorsichtige Methylierung an der freien Karboxylgruppe in einen Ester (VII) überführen könnte, welchen man auch aus Atranorin durch Methylierung an der zur Depsidbindung paraständigen Hydroxylgruppe des Atranolkernes gewinnen sollte. Eine derartige Untersuchung konnte bisher infolge Materialmangels (es standen uns nur 0.7 g Flechtensäure zur Verfügung) nicht durchgeführt werden.





VII

Experimenteller Teil.

Die samt Erde feinzerriebene Flechte wurde in einem Extraktionsapparat mehrere Tage mit Äther extrahiert. Der Ätherauszug enthielt neben grünlichen Schmierern grauweiße Krusten, welche auf eine Nutsche gebracht und mit Äther nachgewaschen wurden. Um nicht-saure Stoffe abzutrennen, wurde in Äther gelöst und mehrere Male mit Kaliumbikarbonatlösung ausgeschüttelt. Diese Auszüge lieferten nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen hellgrünen, flockigen Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet 2 g wog (bezogen auf 2 kg Ausgangsmaterial). Die Flechtensäure ist noch sehr weitgehend mit grünlichen Verunreinigungen behaftet, welche durch mehrmaliges Umlösen aus Azeton + Wasser entfernt werden konnten. Die Verbindung scheidet sich hierbei in Form mikroskopischer, rhombischer Platten ab, welche im evakuierten Röhrchen bei 233° unter Zersetzung schmolzen, in wässrig-alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine Violettfärbung gaben und, mit einer geringen Menge Anilin zusammengebracht, eine intensive Gelbfärbung auftreten ließen. Ausbeute 0.7 g. Nach dem Trocknen bei 100°/12 mm über Phosphor-pentoxyd ergaben sich folgende Analysenwerte:

4.263 mg Substanz gaben 1.993 mg H₂O und 9.496 mg CO₂

4.707 mg „ „ 2.128 mg H₂O und 10.471 mg CO₂

3.022 mg „ „ (VIEBÖCK, BRECHER) verbrauchten 1.470 cm³ 1/30 n Na₂S₂O₃.

Ber. für C₁₉H₁₈O₈: C 60.95, H 4.85, OCH₃ 8.29%.

Gef.: C 60.77, 60.67, H 5.23, 5.05, OCH₃ 8.38%.

Anilid der Baeomyzessäure.

0.11 g Flechtensäure wurden in Azeton heiß gelöst, sodann 0.1 g Anilin in Azeton in der Hitze hinzugefügt und eine Viertelstunde erhitzt. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde neuerlich kurz erwärmt, mit der doppelten Menge heißen Wassers versetzt, die sich abscheidenden Kristalle abgesaugt und mit verdünntem Azeton gewaschen. Ausbeute 0.12 g. Die Verbindung zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 210°.

3·980 mg Substanz gaben 1·870 mg H₂O und 9·740 mg CO₂
 2·285 mg „ „ „ 0·0627 cm³ Stickstoff (*b*=737 mm, *t*=21).
 Ber. für C₂₅H₂₃O₃N: C 66·78, H 5·16, N 3·12%.
 Gef.: C 66·74, H 5·25, N 3·09%.

Azetolyse der Baeomyzessäure.

0·2 g der Säure wurden mit 16 cm³ Eisessig sieben Stunden im Ölbad auf 150° erhitzt. Der Eisessig wurde im Vakuum entfernt und der braune, stark verharzte Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 70—90° (0·008 mm) ging ein Öl über, welches mit geringen Mengen einer in Nadeln kristallisierenden Substanz behaftet war. Bei 90—125° erschien anfangs eine geringe Menge Kristallnadeln, denen später körnige, stark lichtbrechende Kriställchen folgten. Die Fraktion 70 bis 90° wurde mit wenig verdünntem Alkohol erwärmt und kristallisieren gelassen. Es schieden sich verfilzte gelbliche Nadelchen ab, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Substanz sublimiert bei 0·2 mm Druck in Form stark glitzernder Kriställchen, die scharf bei 78° schmolzen. Ausbeute 10 mg. Der Schmelzpunkt veränderte sich auch durch weiteres Umlösen und Sublimieren nicht. Der Abbaustoff gibt, mit Anilin zusammengebracht, eine deutliche Gelbfärbung, er enthält also noch die in der Baeomyzessäure nachgewiesene, gegen Anilin reaktionsfähige Gruppe. Des weiteren ist in ihm noch die Methoxygruppe nachzuweisen. Mit Ferrichlorid gibt der Stoff eine stumpfe Braunfärbung.

3·931 mg Substanz gaben 2·178 mg H₂O und 9·385 mg CO₂
 1·956 mg „ „ (VIEBÖCK) verbrauchten 2·120 cm³ 1/30 n Na₂S₂O₃.
 Ber. für C₉H₁₀O₃: C 65·03, H 6·06, OCH₃ 18·67%.
 Gef.: C 65·11, H 6·05, OCH₃ 18·68%.

Der Stoff entwickelt, auf dem Spatel erhitzt, einen an Salizylaldehyd erinnernden Geruch und weist große Ähnlichkeit mit Atranol auf. Ein Vergleich mit dem bei 78° schmelzenden Atranolhalbmethyläther brachte rasch den Nachweis der Identität der beiden Verbindungen.

Der zum Vergleich benötigte Atranolhalbmethyläther, der übrigens bereits von ASAHINA¹ dargestellt worden ist, wurde von uns in folgender Weise gewonnen.

0·8 g Atranol, welches aus Zetrarsäure durch Spaltung mit Lauge und Zinkstaub erhalten worden war, wurde mit 0·9 cm³ Dimethylsulfat und 0·3 g Natriumhydroxyd in wenig Wasser längere Zeit bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach kurzem gelindem Erwärmen wurde an-

¹ Ber. Dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 945.

gesäuert und ausgeäthert. Die so gewonnenen ätherischen Extrakte gaben beim Schütteln mit verdünnter Lauge die noch sauer reagierenden Stoffe ab, welche nach Ansäuern der Lösung mit Äther aufgenommen wurden. Das so gewonnene bräunliche Öl erwies sich als ein Gemisch von Atranol mit Atranolhalbäther. Bei 0·2 *mm* Druck wurden drei Fraktionen erhalten, die erste von 70—90°, die zweite von 90 bis 110°, die dritte von 110—140°. Die Fraktion 70—90° enthält hauptsächlich Atranolhalbäther. Sie wurde durch wiederholtes Sublimieren und Umlösen aus Methylalkohol auf den Schmelzpunkt 76—78° gebracht.

β -Orzin.

Die Fraktion 2, wie sie bei der Fraktionierung der ursprünglichen Azetolysenprodukte gewonnen worden war und welche einen Kochpunkt von 90—125° (0·008 *mm*) aufwies, wurde mit wenig verdünntem Alkohol behandelt und nach dem Erkalten von geringen Mengen einer sehr schwer löslichen Verbindung abfiltriert. Die Lösung wurde in ein Kugelrohr gebracht und der Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei 0·008 *mm* gingen zwischen 100 und 120° neben geringen Mengen von Nadeln körnige, stark lichtbrechende Kristalle über, welche, aus Benzol umgelöst und abermals sublimiert, bei 162—163° schmolzen. Ausbeute 0·03 *g*. Die Analyse wies auf ein Phenol $C_8H_{10}O_2$ hin.

4·149 *mg* Substanz gaben 2·750 *mg* H_2O und 10·501 *mg* CO_2 .

Ber. für $C_8H_{10}O_2$: C 69·53, H 7·29 %.

Gef.: C 69·02, H 7·41 %.

Der Mischschmelzpunkt mit dem bei 163° schmelzenden β -Orzin lag bei derselben Temperatur.

Alkoholyse der Baeomyzessäure.

0·2 *g* Substanz wurden, gut getrocknet, in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Rohr mit 10 *cm*³ absolutem Methylalkohol (Kahlbaum) eine Stunde auf 130° erhitzt. Die braune Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der rötliche, ölige Rückstand in wenig Äther gelöst, von Harzen filtriert und der Filtratrückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0·009 *mm* ging zwischen 100—130° ein mit Kristallen durchsetztes, gelbliches Öl über, welches mit 3 *cm*³ Wasser leicht erwärmt wurde. Es gehen hierbei die Kristalle in Lösung, während das Öl keine merkliche Verminderung erfährt. Der Stoff wurde nach längerer Zeit halbfest. Das Wasser wurde nun von der Masse durch Dekantation abgetrennt, mit Wasser nachgespült und nun in Äther gelöst. Der Ätherrückstand wurde der Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 0·008 *mm* ging nach einem geringen Vorlauf bei 130—140° ein gelb-

liches Öl über, welches langsam kristallisiert. Aus verdünntem Methylalkohol umgelöst, stellt der Stoff schwach gelbe Nadeln vor, welche in einer Ausbeute von 0.03 *g* vorlagen. Die reine Verbindung geht bei 140°, 0.008 *mm*, rasch über und erreicht den Schmelzpunkt 89—90°. Die Substanz gibt mit Anilin eine intensive Gelbfärbung. Ihre Analyse weist auf eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_5$ hin.

4.167 *mg* Substanz gaben 2.095 *mg* H_2O und 9.034 *mg* CO_2 ,
 2.675 *mg* „ (VIEBÖCK) verbrauchten 4.127 *cm*³ 1/30 *n* $Na_2S_2O_3$.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_5$: C 58.91, H 5.39, OCH_3 27.68 %.

Gef.: C 59.12, H 5.62, OCH_3 26.60 %.

Die Verbindung erwies sich nach Mischschmelzpunkt mit dem Atranolhalbmethylätherkarbonsäuremethylester, der aus Haematomminsäure durch partielle Methylierung gewonnen werden konnte, identisch. Die wässrige Lösung nach dem anfangs öligen Abbaustoff, wie sie bei der Aufarbeitung des ursprünglichen Reaktionsgemisches erhalten worden war, ließ bei Eindampfen und Hochvakuumdestillation des Rückstandes β -Orzin gewinnen.

Methylierung der Haematomminsäure.

0.07 *g* Haematomminsäure, welche durch Alkohololyse aus Atranorin gewonnen worden waren, wurden in einem Fläschchen mit wenig Wasser und 1 *cm*³ Dimethylsulfat aufgeschlemmt und nun tropfenweise solange mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Kristalle der nichtmethylierten Verbindung eben verschwunden waren. Es wurde nun sieben Stunden geschüttelt und jedesmal, wenn neben den öligen Tropfen des Methylierungsmittels Kristalle auftraten, neuerlich eine gerade zur Lösung hinreichende Menge Lauge hinzugefügt. Nach Ablauf der Versuchszeit wurde unbeschadet geringer Mengen öligere Stoffe noch etwas Lauge und mehr Wasser hinzugegeben und nun, um vollständig methylierte Substanz und überschüssiges Dimethylsulfat zu entfernen, zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde nun sofort angesäuert und die trübe Lösung erschöpfend ausgeäthert. Der Äther hinterließ etwa 0.03 *g* eines gelblichen Öles, welches im Hochvakuum fraktioniert wurde. Bei 100—110° (0.008 *mm*) ging ein geringer Vorlauf über, dem bei 130—140° eine zweite Fraktion folgte, welche den gewünschten Stoff enthalten konnte. Nach Umlösen aus Methylalkohol und Wasser und neuerlicher Destillation, kristallisierte der Stoff träge, rascher auf Animpfen mit unserem Abbaustoff $C_{11}H_{12}O_5$.

Die Verbindung schmolz bei 88—90° und gab, mit dem Abbauester gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes. Die beiden Stoffe sind demnach identisch.

3·545 mg Substanz gaben 1·727 mg H₂O und 7·601 mg CO₂.

Ber. für C₁₁H₁₂O₅: C 58·91, H 5·39 %.

Gef.: C 58·47, H 5·45 %.

Wir möchten noch betonen, daß die Stellung der phenolischen Methoxygruppe in vorliegender Halb-methylätherhaematomminsäure nur insoweit wahrscheinlich ist, als bei der partiellen Methylierung von Phenolkarbonsäuren, welche zwei metaständige Phenolhydroxyle enthalten, von denen eine para-, die andere orthoständig zur Karboxylgruppe angeordnet ist, die in Parastellung befindliche Hydroxylgruppe leichter methyliert wird als die zur Karboxylgruppe orthoständige. Wie weit diese Gesetzmäßigkeit in vorliegendem Falle zutreffend ist, entzieht sich augenblicklich unserer Beurteilung.

Bei der Durchführung vorliegender Untersuchung standen einem von uns (G. K.) Mittel aus den Erträgnissen der VAN-T'-HOFF-Stiftung zur Verfügung, wofür auch hier ergebenst gedankt sei.