

Über die Rhodocladonsäure

Von

G. KOLLER und H. HAMBURG

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 6. 5. 1936. Vorgelegt in der Sitzung am 7. 5. 1936)

In den roten Früchten einer Reihe von Cladonien, so *Cladonia Flörkeana* (Fr.), *Cl. macillenta* Hoffm., *Cl. digitata* Schaer, *Cl. incrassata* Flörke, *Cl. coccifera* (L.) var. *pleurota* (Flörke), *Cl. bellidiflora* (Ach), *Cl. deformis* Hoffm., *Cl. bacillaris* Nyl. var. *clavata* (Ach) Wainio, findet sich nach HESSE und ZOPF ein prächtig tieferer Farbstoff, der Rhodocladonsäure benannt wurde. Die Verbindung wurde von obigen Untersuchern in verschiedener Hinsicht geprüft. Sie erwies sich, wie auch wir bestätigen können, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als sehr schwer löslich. Sie wird jedoch leichter von Alkalibicarbonaten, Soda und Lauge in Salzform aufgenommen. Betreffs der Bruttoformel divergieren die Angaben ZOPFS und HESSES. Während HESSE¹ auf Grund der Elementaranalyse die Formel $C_{15}H_{10}O_8$ für wahrscheinlich hält, zieht ZOPF² die Summenformeln $C_{12}H_8O_6$ oder $C_{14}H_{10}O_7$ in Erwägung. Mit der chemischen Untersuchung hat sich vorwiegend HESSE beschäftigt. Er glaubt auf Grund verschiedener Operationen, so der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und der Zinkstaubdestillation, den Schluß ziehen zu dürfen, daß in der Rhodocladonsäure ein Anthrachinonabkömmling vorliege, eine Annahme, die jedoch nicht streng erwiesen erscheint.

Nach mehrjährigem Sammeln obiger Flechten, die wir in verschwindend kleiner Menge einerseits an Holzstrüngen und Granitblöcken des Waldviertels antrafen und die uns andererseits in liebenswürdiger Weise von Herrn Doz. M. STEINER aus einem Vorkommen im Schwarzwald zur Verfügung gestellt wurden, konnten wir 140 g der gefärbten Früchte der Aufarbeitung zuführen. Daraus gewannen wir 0,3 g reiner Rhodocladonsäure. Die Reindarstellung der Säure bereitete große Schwierigkeiten. Bei der Extraktion mit Chloroform werden

¹ J. prakt. Chem. 83 (1911) 59.

² ZOPF, „Die Flechtenstoffe“ (1907) 321.

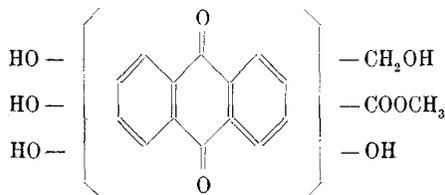
nämlich neben der Rhodocladonsäure noch andere Flechtensäuren ausgezogen, die durch Umlösen nur schwer zu beseitigen waren. Eisessig bewirkt eine rasche Reinigung, doch tritt hierbei eine Veränderung der Säure ein, die sich bereits äußerlich dadurch kundgibt, daß die ursprünglichen Blättchen, in welcher Form die Rhodocladonsäure zu kristallisieren pflegt, bei fortlaufendem Umlösen aus Eisessig immer mehr Nadeln Platz machen, um zuletzt völlig zu verschwinden. Die so gewonnene Verbindung enthielt, wie sich später zeigte, eine Acetylgruppe. Um eine derartige Denaturierung der Substanz zu vermeiden, wurde aus Benzol umgelöst. Nach zweimaligem Umlösen erhält man so eine Flechtensäure, deren Elementaranalyse den ZOPF'schen Befund zu bestätigen scheint. Wird die Verbindung jedoch im Hochvakuum destilliert, so verbleibt ein Rückstand, während ein gelbliches Vorsublimat auftritt, das den Kohlenstoffwert hinaufdrückt. Sowohl die sublimierte Verbindung, wie auch die mittels Eisessig gereinigte Säure (der Acetylgehalt verändert die Kohlenstoff-Wasserstoffwerte nur unmerklich) ergaben Analysenwerte, die auf die Bruttoformel $C_{17}H_{12}O_9$ hinweisen. Durch weitere Sublimation und Umlösen wurde dieser Befund nicht verändert.

Wir haben nun weiter die Sauerstofffunktionen zu klären versucht. Die Rhodocladonsäure läßt bei der Bestimmung nach ZEISEL eine Methoxylgruppe erkennen. Bei der Acetylierung treten fünf Acetylene ein. Da die HESSE'schen Ergebnisse bei der Reduktion auf eine chinoide Gruppierung schließen lassen, wären hiemit zwei weitere Sauerstoffe als Ketogruppen festgelegt. Über die Natur des neunten Sauerstoffatoms lassen sich folgende Schlüsse ziehen. Es ist sehr auffällig, daß die Rhodocladonsäure in Bicarbonat löslich ist, ein Verhalten, das in der Regel Carbonsäuren zukommt. Da nun diese Bicarbonatlöslichkeit durch die Acetylierung verschwindet, kann sie nicht durch eine Carboxylgruppe hervorgerufen werden (außer man denkt an die Bildung eines gemischten Säureanhydrides), sondern wahrscheinlich durch eine phenolische Hydroxylgruppe. Wenn es uns auch bisher nicht gelungen ist, den Nachweis zu führen, daß die Rhodocladonsäure der Methylester einer echten Carbonsäure ist, so wollen wir doch auf diese Möglichkeit hinweisen, da auch manche Phenolcarbonsäureester in Carbonaten und Bicarbonaten der Alkalien löslich sind.

Über die Art der fünf acetylierbaren Hydroxylgruppen läßt sich insoweit eine speziellere Angabe machen, als wahrscheinlich

in der Rhodocladonsäure nur vier phenolische Hydroxyle vorhanden sind, während die fünfte Hydroxylgruppe einer Seitenkette, vielleicht einer Methylgruppe, angehört. Dafür spricht die leichte Acetylierbarkeit beim Kochen mit Eisessig, ein Vorgang, der bei phenolischen Hydroxylgruppen nicht zu beobachten ist. Daß von den Sauerstoffatomen nicht alle am Anthrachinongerüst sitzen, läßt sich auch aus der Farbe der Flechtensäure schließen. Während nämlich Tetraoxyanthrachinone noch rot gefärbt sein können, verursacht der Eintritt weiterer Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen eine Braun- bis Braunviolettfärbung.

Die Zinkstaubdestillation führte bisher nicht zum Ziele. Da es uns in den nächsten Jahren nicht gelingen dürfte, hinreichende Mengen von Rhodocladonsäure in die Hand zu bekommen, so schlagen wir unter der bisher unbewiesenen Annahme, daß in der Rhodocladonsäure ein Anthracenderivat vorliegt, folgende Hilfsformel vor:



Experimenteller Teil.

140 g fein verriebener roter Apothecien wurden 14 Tage mit Chloroform extrahiert. Der mit farblosen und ziegelroten Kristallen durchsetzte Extrakt wurde auf ein kleines Volum eingeeengt, über Nacht stehen gelassen und abgesaugt. Die Rohausbeute betrug 3 g. Es wurden nun zwei Wege eingeschlagen, um die Rhodocladonsäure von Begleitstoffen zu trennen.

1. Umlösen aus Eisessig.

Ein Teil des Rohproduktes zeigte nach zweimaligem Umlösen aus Eisessig noch immer farblose Kristallaggregate, welche nach dem dritten Umlösen verschwunden waren. Nach fünfmaligem Umlösen bestand das rote Kristallgemisch aus Platten, die bereits ZOPF beschrieben hatte, und aus gelborange gefärbten, schiefen Nadeln, die zu Beginn der Kristallisation die Flüssigkeit erfüllten. Beim Erhitzen im evakuierten Röhrchen verkohlte die Säure zwischen 250 und 300°, ohne jedoch zu schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° (12 mm) über Phosphorpentoxid getrocknet.

3'575 mg Sbst.: 7'465 mg CO₂, 1'084 mg H₂O. — 3'014 mg Sbst.: verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 1'464 cm³ n/30 Na₂S₂O₃.

C₁₇H₁₂O₉. Ber. (1 OCH₃-Gruppe) C 56'65, H 3'36, OCH₃ 8'62.
Gef. C 56'94, H 3'39, OCH₃ 8'37.

Da es verdächtig erschien, daß die Kristallform der Rhodocladonsäure beim wiederholten Umlösen aus Eisessig in Platten kristallisierte, wurde die aus Eisessig gereinigte Säure auf Acetyl untersucht.

5'621 mg Sbst.: verbrauchten (nach FRIEDRICH) 0'995 cm³ n/100 Na₂S₂O₃.

C₁₇H₁₁O₉. Ber. C 56'70, H 3'51, COCH₃ 10'70.
Gef. „ „ 7'61.

2. Sublimation:

Ein kleiner Teil der einmal aus Eisessig umgelösten Rohsäure wurde im Hochvakuum (0'008 mm) erhitzt. Bei 160—190° erleiden die Begleitstoffe unter Schmelzen eine Zersetzung und es tritt ein gelbes Sublimat auf. Von 210—230° folgten rubinrote, körnige Kristalle, die aus Eisessig umgelöst wurden. Nach dreimaliger Sublimation und darauffolgendem Umlösen (beim Sublimieren blieb noch immer ein kleiner, dunkler Rückstand) gab der bei 100° und 12 mm getrocknete Stoff folgende Analysenzahlen.

3'774 mg Sbst.: 7'893 mg CO₂, 1'121 mg H₂O.

C₁₇H₁₂O₉. Ber. C 56'65, H 3'36.
Gef. „ 57'04, „ 3'32.

Ein Teil der fünfmal aus Eisessig umgelösten Substanz wurde im Hochvakuum bei 0'007 mm und 210° Luftbadtemperatur langsam sublimiert. Es blieb wieder wenig eines dunklen Rückstandes, während die Substanz in stark glänzenden, derben Kristallen, die rubinrot gefärbt waren, überging.

3'775 mg Sbst.: 7'853 mg CO₂, 1'145 mg H₂O. — 3'119 mg Sbst.: verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 1'645 cm³ n/30 Na₂S₂O₃.

C₁₇H₁₂O₉. Ber. C 56'65, H 3'36, OCH₃ 8'62.
Gef. „ 56'73, „ 3'39, „ 8'92.

Eine zweite Extraktion von 68 g roten Köpfchen mit Chloroform ergab 1'2 g Rohprodukt. Die Reinigung erfolgte, um eine Denaturierung der Säure durch Eintritt von Acetyl zu verhindern, durch Umlösen aus Benzol. Da die Rhodocladonsäure in Benzol

sehr schwer löslich ist, mußten große Benzolmengen angewendet werden. Nach dreimaligem Umlösen wurde der Stoff bei 100° und 12 mm getrocknet und zur Analyse gebracht.

3'805 mg Sbst.: 8'029 mg CO₂, 1'216 mg H₂O.

C₁₇H₁₂O₉. Ber. C 56'65, H 3'36.

Gef. „ 57'54, „ 3'37.

Da es möglich erschien, daß diese Verbrennungswerte, die sich fast mit den ZOPF'schen Resultaten identifizieren lassen, auf eine Verunreinigung zurückzuführen waren, wurde ein kleinerer Teil der Säure in einem Kugelrohr bei 0'008 mm sublimiert. Es zeigte sich tatsächlich ein gelbliches Vorsublimat, welches entfernt wurde. Zur Analyse wurde möglichst gegen Ende übergehende Rhodocladonsäure gewählt. Die Kugel enthielt einen geringen, dunklen Rückstand.

4'107 mg Sbst.: 8'507 mg CO₂, 1'276 mg H₂O.

C₁₇H₁₂O₉. Ber. C 56'65, H 3'36.

Gef. „ 56'49, „ 3'47.

Acetylrhodocladonsäure.

0'048 g der Säure wurden mit 4'5 cm³ Essigsäureanhydrid unter Zugabe eines Tröpfchens konzentrierter Schwefelsäure 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Substanz ging langsam in Lösung und am Kolbenhals begannen sich gelbe Kristallfedern abzuscheiden. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen und der gelbe Stoff nach dem Festwerden abgesaugt. Ausbeute: 0'05 g. Der Schmp. im evakuierten Röhrechen lag bei 203° (unscharf). Die Substanz wurde nun zweimal aus Alkohol umgelöst, wodurch der Schmp. auf 216—218° (evakuiertes Röhrechen) hinaufgetrieben werden konnte. Die in Natriumbicarbonat vollkommen unlösliche Verbindung wurde bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet und zur Analyse gebracht.

3'734 mg Sbst.: 7'760 mg CO₂, 1'351 mg H₂O. — 4'546 mg Sbst.: verbrauchten (nach FRIEDRICH) 3'89 cm³ n/100 Na₂S₂O₃.

C₂₇H₂₂O₁₄ (5 Acetyle). Ber. C 56'82, H 3'89, COCH₃ 37'73.

Gef. „ 56'68, „ 4'05, „ 36'81.

Bei der Durchführung vorliegender Abhandlung standen einem von uns (G. K.) Mittel aus den Erträgen der VAN T'HOFF Stiftung zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank aussprechen möchten.