

Über einen chlorhaltigen Flechtenstoff I

Von

GEORG KOLLER und KARL PÖPL

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Februar 1934)

Da wir für eine synthetische Arbeit eine etwas reichlichere Menge Atranol benötigten, sammelten wir eine größere Menge von *Pseudevernia furfuracea* (L), welche nach ZOPF¹ reichlich Atranorin führen soll. Die zuerst von uns verwendete Flechte stammte aus dem Waldviertel, war an Kiefernstämmen gesammelt und bestand nach einer Untersuchung, welche liebenswürdigerweise von Herrn Hofrat ZAHLBRUCKNER vorgenommen worden war, aus der *Pseudevernia furfuracea* (L) var. *ceratea* und *Pseudevernia furfuracea* var. *isidiophora*, zwei Subspezies, welche von manchen Flechtenforschern überhaupt nur als verschiedene Vegetationsformen der *Pseudevernia furfuracea* (L) betrachtet werden. Die letztere Variante war übrigens nur ganz sporadisch in unserem Material nachzuweisen.

Die Extraktion unserer Flechte führte zu einem Atranorin, dessen C-, H-Werte nicht scharf auf Atranorin stimmten, sondern immer einen etwas zu tiefen Kohlenstoffwert aufwiesen. Der Schmelzpunkt war und blieb auch nach wiederholtem Umlösen unscharf und lag immer um einige Grade zu hoch gegenüber den Angaben anderer Untersucher. Die Azetolyse unseres Atranorins ergab nun neben β -Orzinkarbonsäuremethylester ein Atranol, welches zu tief schmolz (110°) und dessen C-Werte ebenfalls zu tief lagen. Durch fraktionierte Ausschüttlung der ätherischen Lösung mit Natriumkarbonatlösung konnten wir nun in den ersten Ausschüttlungen einen Stoff anreichern, der saurer als Atranol, aus Wasser mehrfach umgelöst, bei 143° konstant schmolz. Der im Hochvakuum glatt sublimierbare Stoff zeigte nun Eigenschaften, die stark an die Eigentümlichkeiten des Atranols erinnerten. Mit Ferrichlorid in wässriger Lösung gab er eine

¹ Die Flechtenstoffe, 1907, S. 226.

schmutzige Grünfärbung, mit Anilin oder *m*-Bromanilin zusammengebracht, reagiert er sofort unter Bildung roter Anilide, beziehungsweise eines *m*-Bromanilids, dessen Halogengehalt, auf Brom bezogen, allerdings auf den Eintritt von zumindest vier Molekülen des Anilins hinzudeuten schien. Die weitere Untersuchung des Stoffes führte nun zu derartigen Widersprüchen der einzelnen Befunde, daß wir immer mehr der Annahme zuneigten, die Verbindung müsse irgendein anorganisches Radikal enthalten. Der Stoff zeigte nun tatsächlich einen bedeutenden Gehalt an Chlor und seine Analyse ergab die Bruttoformel $C_8H_7O_3Cl$. Wir haben nun mit dieser chlorhaltigen Verbindung folgende Umwandlungen vorgenommen, welche eine fast vollständige Klärung der Konstitution ergaben. Bei der katalytischen Reduktion des Stoffes $C_8H_7O_3Cl$ traten zwei Verbindungen auf: ein Phenol $C_6H_{10}O_2$, welches bei 163° schmolz und sich nach Analyse und Mischschmelzpunkt mit β -Orzin (I) identifizieren ließ; dann eine scharf schmeckende Verbindung vom Schmp. 90° und der Zusammensetzung $C_8H_9O_2Cl$. Außerdem war im Reduktionsgemisch Salzsäure nachzuweisen. Dieser Stoff ist demnach aus der Verbindung $C_8H_7O_3Cl$ durch reduktive Entfernung eines Sauerstoffatoms unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen entstanden, ein Vorgang, der auf die Reduktion einer Carbonylgruppe zum Alkohol und weiter zum Kohlenwasserstoff schließen läßt. Mit Diazomethan ließ sich ein Halbäther $C_9H_{11}O_2Cl$, mit Dimethylsulfat ein flüssiger Dimethyläther $C_{10}H_{13}O_2Cl$ gewinnen.

Wird dieser Dimethyläther mit feuchtem Silberoxyd behandelt, so tritt keine Entchlorung ein, ein Zeichen dafür, daß das Chlor nicht in aliphatischer, sondern wahrscheinlich in aromatischer Bindung anzunehmen ist.

Den Reduktionsstoff $C_8H_9O_2Cl$ liefert fernerhin, mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, glatt β -Orzin.

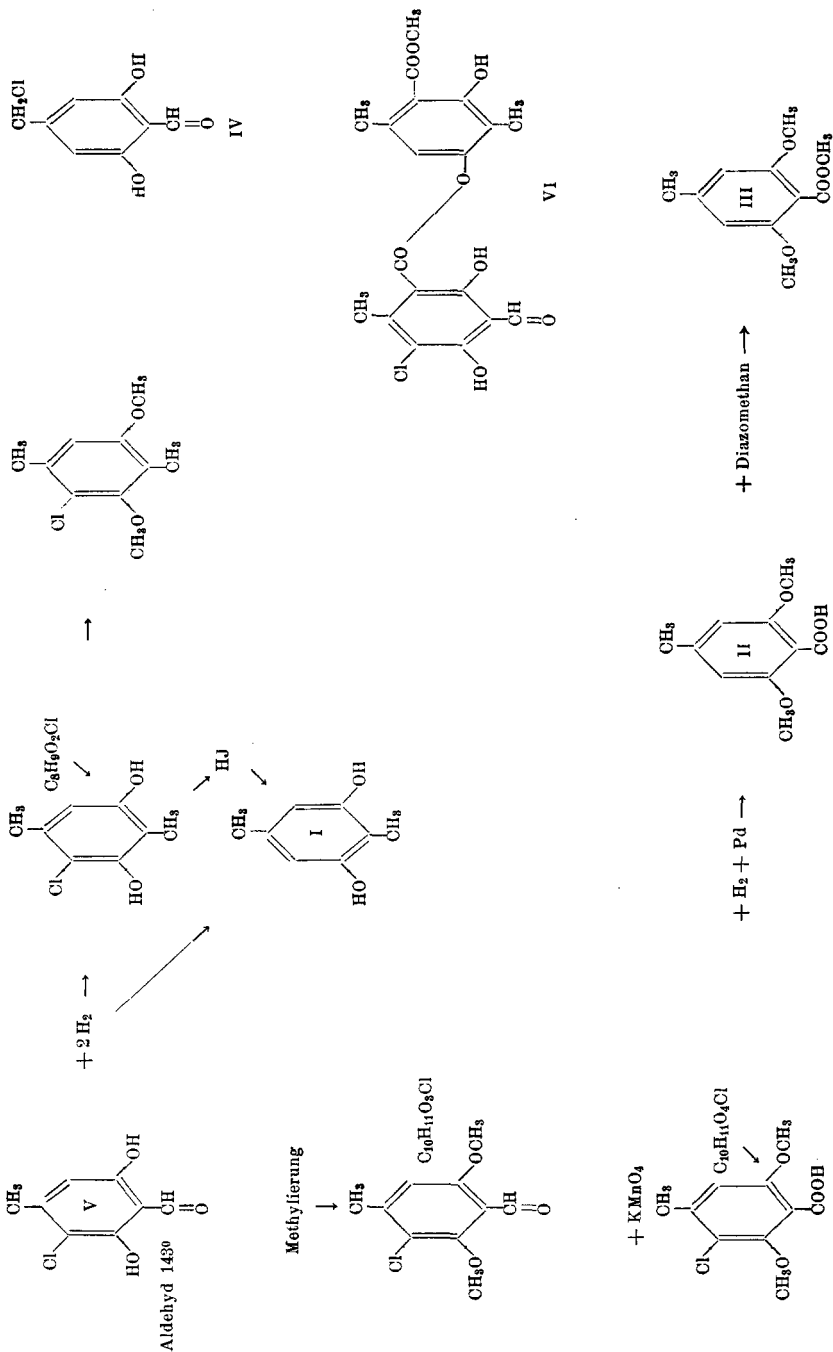
Der auf Grund der leichten Reaktionsfähigkeit mit Anilin bereits sehr wahrscheinlich gemachte Aldehydest in unserem Spaltstoff $C_8H_7O_3Cl$ und seine Stellung konnten folgend bewiesen werden. Durch Methylieren mit Dimethylsulfat wurde ein Dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Cl$ gewonnen, welcher bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in eine Säure $C_{10}H_{11}O_4Cl$ überging, deren Chloratom katalytisch gegen Wasserstoff ersetzt werden konnte. Die entchlorte Säure schmolz

bei 188° unter Zersetzung und beim Mischen mit Dimethyläther-*p*-orsellinsäure (II) ergab sich keine Veränderung des Zersetzungspunktes. Zur Sicherheit wurde die Säure mit Diazomethan in den Ester übergeführt, der sich nach Zusammensetzung und Mischschmelzpunkt mit dem Dimethyläther-*p*-orsellinsäure-methylester (III) identifizieren ließ.

Da die Karboxylgruppe die Lage des ursprünglichen Aldehydrestes angibt, kann dem Stoffe $C_8H_7O_3Cl$ nur die Konstitution eines Chloratranols der Konstitution IV oder V zukommen, wobei wir Stellung V bevorzugen. Da das Auftreten eines chlorhaltigen Flechtenstoffes uns recht merkwürdig erschien, war es notwendig, alle jene Möglichkeiten auszuschließen, welche eventuell eine Chlorierung beim Lagern im Laboratorium oder bei Verwendung chlorhaltiger Lösungs- und Extraktionsmittel bedingen konnten. Es wurde zu diesem Zwecke neuerlich am Schneeberg, also auf Kalkboden, *Pseudevernia furfuracea* (L.) var. *ceratea* an Fichtestämmen gesammelt und sofort mit Äther, den wir auf Chlor prüften, extrahiert und der Extrakt sofort durch Umlösen aus chlorfreiem Azeton auf Atranorin verarbeitet. Dieses Atranorin zeigte nach zweimaligem Umlösen einen Chlorgehalt von 4%, was auf einen Gehalt an Chloratranorin von zirka 50% schließen läßt. Der Chlorgehalt des ursprünglichen Materials ist demnach nicht anzuzweifeln. Fernerhin schließen es die Fundorte wohl vollends aus, daß das Chlor den Flechten irgendwie aus der Atmosphäre zugeführt worden sei. Es erscheint uns viel wahrscheinlicher, daß das Chlor aus dem Substrate stammt und von der Flechte, da ja Chlor ein schweres Pilzgift ist, im Atranolgebilde festgelegt wird.

Da bei der Azetolyse unseres Atranorins bisher außer Atranol, Chloratranol nur β -Orzinkarbonsäuremethylester, das übliche Spaltstück des Atranorins, aufgefunden werden konnte und auch die Analysenzahlen von den Atranorinwerten nur wenig abweichen, halten wir die Stammsubstanz unseres Aldehyds für ein Chloratranorin (VI). Es sind Untersuchungen im Gange, diese Substanz selbst in reiner Form zu isolieren.

Die von uns isolierten Zwischenverbindungen beim Abbau und der Reduktion unseres Aldehyds, Schmp. 143°, und die an ihnen vorgenommenen Umwandlungen ergeben sich demnach aus folgendem Schema:



Experimenteller Teil.

1 kg der Flechte wurde fein gemahlen und mehrere Tage mit Äther extrahiert. Der Äther hinterließ beim Einengen eine stark mit Schmieren behaftete Kristallmasse, die auf eine Nutsche gebracht und so lange mit Äther nachgewaschen wurde, bis der ablaufende Äther fast farblos war. Ausbeute an Rohatranorin 25 g. Wird dieses Produkt, welches einen unscharfen Schmelzpunkt zeigt, mit Azeton in ungefähr fünf Fraktionen zerlegt, so ergeben sich für die verschiedenen Fraktionen ansteigende Schmelzpunkte, welche 204° erreichen.

Die Chlorgehalte und die Analysenzahlen deuten auf eine Beimischung von Chloratranorin hin:

4·388 mg Substanz gaben 9·409 mg CO₂ und 1·906 mg H₂O

0·3211 g „ „ (nach Carius) 0·0339 g AgCl.

Ber. für C₁₀H₁₈O₈ (Atranorin): C 60·96, H 4·83 %.

Gef.: C 58·48, H 4·85, Cl 2·61 %.

Azetolyse des Atranorins.

Für die Spaltung wurde in der Regel das Rohatranorin nur einmal aus Azeton umgelöst.

15 g Atranorin vom Schmp. 197° wurden mit der zehnfachen Menge Eisessig 10 Stunden auf 140—150° im Ölbad erhitzt, dann der Eisessig im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen und nun dreimal mit ungefähr 250 cm³ einer 5%igen Lösung von Natriumkarbonat ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden angesäuert, ausgeäthert und diese Ätherlösung abermals mit schwacher Sodalösung ausgeschüttelt. Diese Sodalösung wurde abermals angesäuert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ eine gelbliche Kristallmasse, welche aus Wasser umgelöst wurde. Schmp. 137°. Durch weiteres Umlösen aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 143°. Ausbeute 1 g. Der Stoff wurde zur Analyse im Hochvakuum sublimiert. Er geht bei 0·3 mm zwischen 135° bis 140° in Form von gelblichen, stark lichtbrechenden Kristallen über, welche sich bereits äußerlich durch ihre derbe Form von den zarten Nadeln des Atramols unterscheiden.

4·328 mg Substanz gaben 8·131 mg CO₂ und 1·512 mg H₂O.

0·1070 g „ „ 0·0819 g AgCl.

0·1032 g „ „ 0·0787 g AgCl.

1·353 mg „ „ in 14·622 mg Kampfer gelöst 21° Depression.

1·449 mg „ „ 13·881 mg „ „ 24° „ „

Ber. für C₈H₇O₂Cl: C 51·47, H 3·78, Cl 19·01 %, Mol.-Gew. 186·51.

Gef.: C 51·23, H 3·90, Cl 18·92, 18·86 %, Mol.-Gew. 176, 174.

m-Bromanilid.

0.2 g des Aldehyds 143° wurde mit 0.3 g *m*-Bromanilin verrieben. Es entsteht sofort eine eosinrote Kristallmasse, welche mit wenig verdünntem Alkohol auf eine Nutsche gebracht und nachgewaschen wurde. Ausbeute 0.37 g. Durch Umlösen aus Azeton wurde der Schmelzpunkt 228° im evakuierten Röhrchen erreicht (Zersetzung).

3.565 mg Substanz gaben 6.461 mg CO₂ und 1.118 mg H₂O

0.1185 g „ „ 0.1148 g AgCl + AgBr

0.1007 g „ „ 0.0976 g AgCl + AgBr

Ber. für C₁₄H₁₁O₂NCIBr: C 49.19, H 3.54%, AgCl + AgBr 0.1149, 0.0976 g.

Gef.: C 49.42, H 3.50%, AgCl + AgBr 0.1148, 0.0976 g.

Katalytische Reduktion des Stoffes 143°.

0.5 g Substanz wurden mit 0.4 g 10%iger Pd-Kohle in 40 cm³ Alkohol mit Wasserstoff geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme, die nach ungefähr 48 Stunden ganz zum Stillstande kam, betrug über zwei Mole Wasserstoff. Es wurde nun filtriert, der Alkohol abgedunstet und das zurückbleibende Öl heiß in wenig Benzol gelöst und kristallisieren gelassen. Die ausgeschiedenen glasglänzenden Kriställchen wurden abgesaugt und mit wenig Benzol nachgewaschen. Ausbeute 0.12 g. Der Stoff ging im Hochvakuum bei 0.008 mm bei 120—130° in glasglänzenden, derben Kristallen über, welche nach abermaligem Umlösen aus Benzol bei 163° schmolzen. Die Substanz gab Analysenwerte, welche auf einen Stoff C₈H₁₀O₂ hinwiesen. Mit β-Orzin gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

3.640 mg Substanz gaben 9.219 mg CO₂ und 2.431 mg H₂O.

Ber. für C₈H₁₀O₂: C 69.51, H 7.22%.

Gef.: C 69.07, H 7.47%.

Die benzolische Mutterlauge nach dem β-Orzin wurde eingedampft und der scharf schmeckende Rückstand im Hochvakuum bei 0.009 mm und 90—95° destilliert. Das übergehende Öl erstarrt in Nadeln. Der Stoff wurde aus heißem Wasser umgelöst, woraus er sich besonders bei langsamem Erkalten in glänzenden Blättchen vom Schmp. 88—89° abscheidet. Ausbeute 0.15 g.

3.706 mg Substanz gaben 7.620 mg CO₂ und 1.833 mg H₂O.

Ber. für C₈H₈O₂Cl: C 55.64, H 5.25%.

Gef.: C 56.07, H 5.53%.

Reduktion des Stoffes, Schmp. 88°, mit Jodwasserstoff.

0.1 g der Verbindung wurde mit 5 cm³ Jodwasserstoff eine Viertelstunde im Kohlendioxydstrom gekocht, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Bisulfit entfärbt und mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden so 0.08 g einer süßschmeckenden Substanz gewonnen, welche sich mit β -Orzin identifizieren ließ.

Methylierung des Spaltstoffes Schmp. 143°.

0.2 g des Stoffes wurden mit wenig Wasser übergossen, 5 g Dimethylsulfat hinzugefügt und bei 40–50° langsam in Portionen Lauge hinzugefügt. Nach neuerlicher Zugabe von 5 g des Alkylierungsmittels wurde die Temperatur auf 50–60° gebracht. Gesamtdauer $\frac{1}{2}$ Stunde. Nach kurzem Stehen wurde mit Äther extrahiert, welcher 0.18 g eines gelblichen Öles zurückließ, das langsam kristallisierte. Durch Umlösen aus verdünntem Methylalkohol und Destillation im Hochvakuum (0.01 mm, 100°) wurde der Stoff rein erhalten. Er schmilzt bei 78°, gibt mit Ferrichlorid keine Färbung mehr und enthält zwei Methoxyreste.

4.019 mg Substanz gaben 8.364 mg CO₂ und 2.004 mg H₂O

3.689 mg „ verbrauchten 5.8 cm³ $\frac{1}{30}$ n Thiosulfatlösung

0.0560 g „ gaben 0.03715 g AgCl.

1.521 mg „ „ in 17.185 mg Kampfer gelöst 17° Depression.

Ber. für C₁₀H₁₁O₃Cl: C 55.93, H 5.16, OCH₃ 28.92, Cl 16.53%, Mol.-Gew. 214.5.

Gef.: C 56.04, H 5.46, OCH₃ 29.58, Cl 16.41%, Mol.-Gew. 212.

Oxydation des Dimethyläthers.

0.148 g obiger Verbindung wurde in wenig heißem Wasser suspendiert, eine Spur Pottasche hinzugefügt und auf dem heißen Wasserbade mit einer Auflösung von 0.70 g Kaliumpermanganat in 40 cm³ Wasser tropfenweise versetzt. Nachdem die rote Farbe des Oxydationsmittels längere Zeit bestehen blieb, wurde mit Natriumbisulfit der Braunstein gelöst und ausgeäthert. Es wurden so 0.16 g einer Säure gewonnen, welche nach Umlösen aus verdünntem Methylalkohol im evakuierten Röhrchen einen Schmp. 158° erreichte.

3.785 mg Substanz gaben 7.199 mg CO₂ und 1.717 mg H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₁O₄Cl: C 52.05, H 4.88%.

Gef.: C 51.87, H 5.07%.

Katalytische Reduktion der gechlorten Säure,
Schmp. 158°.

0.23 g der Säure wurde mit 0.15 g 10%iger Pd-Tierkohle und 0.2 g Natriumazetat (Merck) im Wasserstoffstrome geschüttelt. Es waren über Nacht dann ungefähr 22 cm³ Wasserstoff, entsprechend zwei Wasserstoffatomen, aufgenommen worden. Es wurde filtriert, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Es ließen sich so 0.11 g einer kristallisierten Säure gewinnen, welche die BEILSTEINSCHE Reaktion nicht mehr gab und nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol im evakuierten Röhrchen bei 188° unter Zersetzung schmolz. Die Verbindung erwies sich nach Analyse und Mischschmelzpunkt mit Dimethyläther-*p*-orsellinsäure identisch.

3.768 mg Substanz gaben 8.442 mg CO₂ und 2.136 mg H₂O.

Ber. für C₁₀H₁₂O₄: C 61.23, H 6.12 %.

Gef.: C 61.10, H 6.34 %.

Die wässerig-alkoholische Flüssigkeit, die nach der Reduktion abfiel und das gesamte Chlor in Form von Salzsäure enthalten mußte, wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat versetzt.

Es wurde so 0.1484 g AgCl gewonnen, entsprechend 15.94% Chlor, während sich 15.35% Cl errechnen lassen.

Methylierung der Säure C₁₀H₁₂O₄ mit Diazomethan.

Da ein direkter Vergleich von Phenolkarbonsäuren immer eine gewisse Unsicherheit in sich birgt — sie zeigen meist Zersetzungspunkte —, haben wir die Säure in ihren Ester übergeführt.

0.06 g der Säure wurden mit einer Diazomethanolösung (aus 0.5 cm³ Nitrosomethylurethan bereitet) übergossen. Nach zwölf Stunden wurde der Äther abdestilliert und der kristallinische Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 100—105° (0.01 mm) ging ein farbloses Öl über, welches sofort kristallinisch erstarrte. Schmp. 83°. Mit Dimethyläther-*p*-orsellinsäuremethylester, Schmp. 83°, gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

3.752 mg Substanz gaben 8.627 mg CO₂ und 2.303 mg H₂O.

Ber. für C₁₁H₁₄O₄: C 62.83, H 6.71 %.

Gef.: C 62.70, H 6.86 %.