

Über die Konstitution der Diploschistessäure

Von

GEORG KOLLER und HERMANN HAMBURG

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

In *Diploschistes scruposus* L. und *Diploschistes bryophilus* Erh. beobachteten ZOPF und O. HESSE¹ eine Flechtensäure, über deren Natur diese beiden Untersucher zu keiner Übereinstimmung gelangen konnten. Charakteristisch für die sogenannte Diploschistessäure war eine starke Indigoblaufarbe, welche auftritt, wenn die Flechtensäure mit starker Barytlösung zusammengebracht wird. Nach ZOPF gibt die Verbindung mit Chlorkalk anfänglich eine Rotfärbung, welche über Violett in Zyanblau übergeht. Beim Kauen minimaler Mengen soll die Säure nach bitterem Geschmack einen süßlichen Nachgeschmack geben, eine Eigentümlichkeit, welche übrigens auch an der Lekanorsäure zu beobachten ist.

Bei der Azetolyse beobachtete ZOPF eine Spaltsäure vom Schmelzpunkt 177°, welche er für Orsellinsäure hielt, bei der Alkoholyse eine esterartige Substanz, „die dem Ester der Orsellinsäure ähnlich, aber doch von ihm verschieden sei“². Die Flechtensäure zeigte übrigens die Homofluoreszeinreaktion, ein Hinweis darauf, daß die Verbindung phenolische Komplexe vom Bau des Orzins enthalten müsse.

Zwischen Hesse und Zopf ergab sich späterhin eine lebhaftere Diskussion über die Natur und die Einheitlichkeit der Substanz. Hesse sprach die Säure überhaupt als Lekanorsäure an, der ein anderer Stoff beigemischt sei, der die Bläuung mit Baryt hervorriefe, während Zopf die Individualität der Diploschistessäure verteidigen zu müssen glaubte.

Da es uns gelang, in mühevoller Arbeit eine größere Menge von *Diploschistes scruposus*, deren Bestimmung wir Herrn Hofrat ZAHLBRUCKNER verdanken, in der Nähe von Nonndorf bei Großgerungs im Waldviertel an Granitblöcken zu sammeln, haben wir

¹ Liebigs Ann. 324, 1902, S. 74; 346, 1906, S. 91; J. prakt. Chem. 76, 1907, S. 45; 83, 1911, S. 85.

² ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907, S. 150.

uns bereits vor längerer Zeit der Untersuchung dieser Säure zugewandt, wobei wir bei der Isolierung und Reindarstellung des bläuenden Prinzipes auf große Schwierigkeiten stießen. Die Säure gab nämlich nach weitgehendem Umlösen konstante Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte, welche auf eine Summenformel $C_{16}H_{16}O_8$ hinwiesen, so daß wir die Annahme machten, daß eine Oxydihydrolekanorsäure vorliege. Mit der Annahme eines partiell hydrierten Tri- oder Dioxybenzolkerne stand allerdings nicht im Einklang, daß sich die Säure beim Schütteln mit Palladiumtierkohle im Wasserstoffstrom vollständig inaktiv verhielt. Wurde obige Säurefraktion der Alkoholyse unterworfen, so resultierte neben Orzin ein Ester, welcher ebenfalls noch mit Baryt die an der Flechtensäure selbst zu beobachtende Blaufärbung gibt, aber überraschenderweise, mit dem entsprechenden Orsellinsäureester gemischt, keine Depression des Fließpunktes zeigte und bei der Analyse Zahlenwerte ergab, welche dem Orsellinsäureester entsprechend waren. Da die Azetylierung dieser Flechtensäurefraktion fernerhin reichlich Triazetyllekanorsäure und diese bei der Methylierung mit Diazomethan den Triazetyllekanorsäuremethylester, Schmelzpunkt 157° , ergab³, war an der Anwesenheit von Lekanorsäure in der ZOPFSCHEN Diploschistessäure nicht zu zweifeln.

Wir haben in der weiteren Folge Versuche angestellt, jene Beimischung zur Lekanorsäure, welche die Bläuung mit Baryt hervorruft, zu isolieren. Über die Natur dieser bläuenden Komponente ließen sich bereits in qualitativer Hinsicht gewisse Anhaltspunkte gewinnen. Das Flechtensäuregemisch reduziert, in Ammoniak gelöst, bereits in der Kälte rasch eine ammoniakalische Silbernitratlösung, während Lekanorsäure unter derartigen Versuchsbedingungen kein Reduktionsvermögen aufweist. Des weiteren ließ sich nachweisen, daß die Blaufärbung mit Barytwasser einem Oxydationsvorgange unter Beteiligung des Luftsauerstoffs ihre Entstehung verdankt, da in einer Wasserstoffatmosphäre die Färbung völlig ausbleibt. Bereits die Analysenzahlen des Gemisches zeigten einen gewissen Abfall der Kohlenstoffwerte gegenüber reiner Lekanorsäure, wobei allerdings auch ein sehr zähe anhaftender Kristallwassergehalt, welchen wir anfangs übersahen, eine bedeutende Rolle spielte. Der leicht oxydablen Beimischung mußte also ein höherer Sauerstoffgehalt als der Lekanorsäure zukommen. Die

³ G. KOLLER, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 147, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 515.

Anwesenheit eines Phenolkernes von hoher Empfindlichkeit und Reduktionskraft war daher sehr wahrscheinlich.

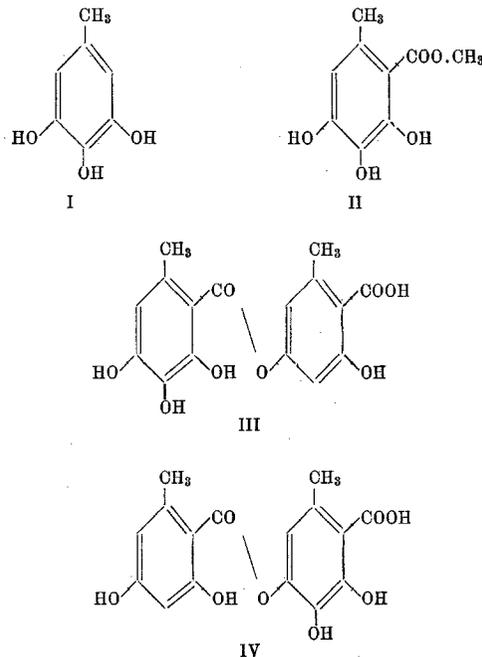
Wir basierten nun die Isolierung der Diploschistessäure auf die Überlegung, daß eine Säure mit höherem Sauerstoffgehalt als Lekanorsäure eine höhere Azidität aufweisen könnte als letztere. Durch dreimaliges fraktioniertes Ausschütteln der ätherischen Flechtensäurelösung mit Natriumbikarbonatlösung konnten wir eine Säurefraktion gewinnen, deren Zersetzungspunkt und prozentuale Zusammensetzung sich bei weiteren Reinigungs- und Trennungsversuchen nicht mehr veränderten. Der in allerdings schlechter Ausbeute vorliegende Stoff beanspruchte die Bruttoformel $C_{16}H_{14}O_8$. Außerdem beobachteten wir in der ersten sauersten Fraktion einen Stoff, welcher bei der Salzbildung eine intensive Gelbfärbung hervorruft, jedoch infolge seiner geringen Menge und seines mangelhaften Kristallisationsvermögens nicht weiter untersucht wurde. Aus den weniger sauren Anteilen konnte reine Lekanorsäure isoliert werden, welche auch nicht die geringste Blaufärbung mit Baryt mehr aufwies. Wir haben nun unsere Säure $C_{16}H_{14}O_8$ auf ihre Sauerstofffunktionen untersucht. Bei der Azetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid wurde eine Tetraazetylverbindung $C_{24}H_{22}O_{12}$ gewonnen, welche bei der Methylierung mit Diazomethan in einen Methylester $C_{25}H_{24}O_{12}$ überging, so daß in der ursprünglichen Säure vier azetylierbare Hydroxylgruppen und eine freiliegende Carboxylgruppe nachgewiesen waren.

Bei der Alkohololyse mit Methylalkohol gewannen wir Orzin, Kohlendioxyd und einen Ester, Schmelzpunkt 155° , der intensive Blaufärbung mit Baryt gab und mit Ferrisulfat, in alkoholisch-wässriger Lösung zusammengebracht, eine intensive Indigoblaufärbung auftreten ließ, eine Reaktion, welche auch Pyrogallolderivaten eigentümlich ist. Für den Fall, daß die verwandte Diploschistessäure nicht rein war, findet man an dieser Stelle ein Gemenge obigen Esters mit etwas Orsellinsäureester, welcher sehr schwer zu entfernen ist. Die Bruttoformel unserer Verbindung wurde zu $C_9H_{10}O_5$ ermittelt und der phenolische Kern dieses Säureesters konnte durch eine entkarboxylierende Verseifung mit Jodwasserstoffsäure festgestellt werden. Es konnte hiebei ein süß schmeckendes Phenol $C_7H_8O_3$ gewonnen werden, welches bei 125° schmolz und sich mit dem symmetrischen Methylpyrogallol⁴ (I)

⁴ ROSENAUER, Monatsh. Chem. 19, 1898, S. 565, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 107, 1898, S. 565; HOFMANN, Ber. D. ch. G. 12, 1879, S. 1376; A. ST. PFAU, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 650.

nach Mischschmelzpunkt und Farbenreaktionen identifizieren ließ. Wir konnten diesen Stoff übrigens einfach in allerdings schlechter Ausbeute aus dem Gallusaldehyd⁵ nach CLEMMENSEN erhalten. Dem Alkoholylester, Schmelzpunkt 155°, konnte daher nur Formel II zukommen. Die Ergebnisse der Alkohololyse sind demnach dahin zusammenzufassen, daß es sich in der Diploschistessäure um ein Depsid der Methylpyrogallolekarbonsäure und der Orsellinsäure handelt, wobei die Karboxylgruppe, welche am Methylpyrogallole kern hängt, die Verhängung mit dem Orsellinsäurerest besorgt. Es ergibt sich demnach Formelbild III. Eine genaue Untersuchung des bei der Spaltung mit Methylalkohol gewonnenen Orzins zeigte allerdings einen geringen Gehalt an Methylpyrogallole auf, der zwar nur mit Hilfe der Farbenreaktionen festzustellen war. Es ist jedoch deshalb nicht völlig auszuschließen, daß, abgesehen von einer Umesterung bei der Alkohololyse, unserer Diploschistessäure geringe Mengen des isomeren Depsids der Formel IV beigemischt sein könnten.

Übrigens müßte die Patellarsäure WEIGELT'S⁶ mit der Diploschistessäure identisch sein.



⁵ ROSENMUND und ZETZSCHE, Ber. D. ch. G. 51, 1918, S. 594; ROSENMUND und PFANNKUCH, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 2357.

⁶ J. prakt. Chem. 106, 1869, S. 193.

Experimenteller Teil.

1080 g der Flechte, welche allerdings noch etwas Sand enthält, wurde möglichst fein zerrieben und andauernd mit Äther extrahiert. Die herausgelösten Flechtenstoffe setzten sich im Extraktionskolben in Form von hellgelben, harten Krusten ab. Es wurde nun ein Großteil des Äthers abdestilliert und nach dem Erkalten abgesaugt. Durch Nachwaschen mit Äther wurde die Substanz möglichst von anhaftenden grünen Schmieren befreit. Ausbeute 28 g. Durch einmaliges Lösen in lauem Azeton und Fällen mit heißem Wasser wurde eine weitere rohe Reinigung erzielt. Die so gewonnene Rohsäure stellt eine feinkristallinische, schwach gefärbte Masse vor, welche im evakuierten Röhrchen einen Zersetzungspunkt von 168° — 178° aufwies. Der Stoff zeigt, mit Baryt zusammengebracht, eine starke Blaufärbung, ebenso kann man Bläuung beobachten, wenn man den Stoff auf ein Korn fester Lauge aufträgt und mit einem Tröpfchen Wasser befeuchtet. Die Blaufärbung geht dann bald in eine schmutzige Gelbgrünfärbung über. Mit Chlorkalk zusammengebracht, ergibt sich eine karmoisinrote Färbung, welche langsam gegen Gelb abbläßt. Den Übergang in Blau, wie ihn Zopf beobachtete, konnten wir nicht wahrnehmen.

Trennung der Säuren.

24 g der Rohsäure wurden in zwei Portionen in Äther gelöst, wozu mehrere Liter erforderlich sind. Es wurde nun diese Lösung so lange mit je 40 cm^3 5%iger Natriumbikarbonatlösung ausgeschüttelt, als die gewonnenen Auszüge eine stärkere Gelbfärbung aufweisen. Es erscheint angebracht, die beiden Phasen nicht zu lange durchzuschütteln, da sonst eine störende Abscheidung von kristallisierenden Salzen eintreten könnte. Die Natriumbikarbonat- auszüge werden sofort angesäuert und die abgeschiedene flockige Flechtensäure abgesaugt. Diese ersten Fraktionen wurden neuerlich in Äther gelöst und nun abermals die sauersten Anteile mit einer 2·5%igen Bikarbonatlösung ausgezogen. Es wurde so eine schwach gelbliche Säure gewonnen, welche bei 174° im evakuierten Röhrchen schmolz und deren Analyse bereits auf $C_{16}H_{14}O_8$ stimmte. Durch neuerliches Ausschütteln aus ätherischer Lösung mit nur 15 cm^3 einer 2%igen Natriumbikarbonatlösung wurde ein Auszug gewonnen, welcher, braungelb gefärbt, beim Ansäuern eine schwer kristallisierende gelbliche Substanz gewinnen ließ, welche nicht weiter in Untersuchung gezogen wurde. Die zurückbleibende

Ätherlösung wurde nun zweimal mit insgesamt 100 cm^3 2%iger Bikarbonatlösung in zwei Portionen ausgezogen. Diese Fraktion, welche in einer Ausbeute von 0.25 g vorlag, wurde dreimal aus Azeton-Wasser umgelöst, wodurch die Ausbeute auf 0.19 g sank. Schmelzpunkt 174° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung. Die Verbindung wurde zur Analyse über Phosphorpentoxyd bei 100° und 12 mm Druck getrocknet und ihrer Hygroskopizität wegen in einem Schweinchen eingewogen.

5.018 mg Substanz gaben 10.615 mg CO_2 und $2.043\text{ mg H}_2\text{O}$

3.605 mg „ „ „ 7.618 mg CO_2 „ $1.438\text{ mg H}_2\text{O}$

3.638 mg „ „ „ 7.678 mg CO_2 „ $1.511\text{ mg H}_2\text{O}$

5.405 mg „ „ „ 11.426 mg CO_2 „ $2.173\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8$: C 57.47 , H 4.22% .

Gef.: C 57.69 , 57.62 , 57.55 , 57.65 , H 4.55 , 4.76 , 4.64 , 4.49% .

L e k a n o r s ä u r e.

Werden die schwächst sauren Anteile aus der ersten Ätherlösung des rohen Flechtensäuregemisches gesammelt und aus Azeton—Wasser umgefällt, so läßt sich endlich eine Substanz gewinnen, welche sich bei 184° im evakuierten Röhrchen zersetzt und weder die Blaufärbung mit Baryt noch das Reduktionsvermögen gegen kalte, ammoniakalische Silbernitratlösung zeigt. Die Analyse der über P_2O_5 getrockneten Substanz wies auf Lekanorsäure hin.

3.622 mg Substanz gaben 7.988 mg CO_2 und $1.635\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_7$: C 60.45 , H 4.40% .

Gef.: C 60.14 , H 4.75% .

Der Identitätsnachweis mit Lekanorsäure könnte übrigens durch Azetylieren und Methylierung erbracht werden; es wurde hiebei der bei 157° schmelzende Triazetyllekanorsäuremethylester gewonnen.

T e t r a a z e t y l d i p l o s c h i s t e s s ä u r e.

0.2 g der reinen Diploschistessäure wurden mit 3.8 g Pyridin (Kahlbaum) und 3 g Essigsäureanhydrid 72 Stunden stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wurde auf Eis gegossen und mit verdünnter eisgekühlter Salzsäure die azetylierte Säure ausgefällt. Die im feuchten Zustande auf der Nutsche gallertige Masse dorrt im Exsikkator zu hornigen Aggregaten zusammen. Durch Umfällen aus Azeton—Wasser wurde die Substanz in Form weißer Nadeln gewonnen, die in einer Menge von 0.17 g vorlagen und bei 157° im evakuierten Röhrchen unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse zeigte, daß vier Azetylene in die Flechtensäure eingetreten sind.

3·498 mg Substanz gaben 7·409 mg CO₂ und 1·534 mg H₂O.

6·508 mg verbrauchen (nach FRIEDRICH) 5·08 cm³ einer *n*/100 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C₂₄H₂₂O₁₂: C 57·35, H 4·41, CO·CH₃ 34·27%.

Gef.: C 57·75, H 4·90, CO·CH₃ 33·61%.

Tetraazetyldiploschistessäuremethylester.

0·1 g der azetylierten Säure wurde mit einer ätherischen Diazomethanlösung aus 1 cm³ Nitrosomethylurethan übergossen und 6 Stunden sich selbst überlassen. Der weiße Ätherrückstand wurde in wenig Azeton gelöst und mit lauem Wasser bis zur beginnenden Kristallisation versetzt. Aus der milchigen Lösung scheiden sich langsam farblose Nadeln ab, welche, abgesaugt, bei 157° schmolzen. Nach mehrmaligem Umlösen wurde der Schmelzpunkt 162° erreicht. Ausbeute 0·075 g. Mit Triazetyllekanorsäuremethylester gemengt, ergab sich eine deutliche Depression. Der Stoff wurde bei 12 mm und 100° über Pentoxyd getrocknet.

3·597 mg Substanz gaben 7·733 mg CO₂ und 1·631 mg H₂O.

3·257 mg verbrauchen (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 1·073 cm³ einer *n*/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C₂₅H₂₄O₁₂: C 58·11, H 4·68, OCH₃ 6·01%.

Gef.: C 58·42, H 4·87, OCH₃ 5·68%.

Spaltung mit Methylalkohol.

0·1 g der Flechtensäure wurde mit 4 cm³ Methylalkohol (Kahlbaum) eine Stunde im Rohr auf 150—160° erhitzt. Der bräunliche Rohrinhalt wurde eingedunstet und der zum Teil ölige Rückstand mit wenig Wasser verrieben. Die klebrigen Massen gehen so in Lösung, während gelbliche Kristallaggregate zurückbleiben. Es wird abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und die rohe Substanz, welche ungefähr 0·06 g wog, durch wiederholtes Umlösen aus Alkohol, dem zweckmäßig etwas Wasser zugesetzt wurde, gereinigt. Die Verbindung, welche im Hochvakuum bei 0·008 mm Druck und 140° rasch sublimiert, schmilzt bei 155°, färbt sich mit Barytlösung indigoblau und gibt mit Eisensulfat eine prächtige Blaufärbung.

3·312 mg Substanz gaben 6·663 mg CO₂ und 1·546 mg H₂O.

Ber. für C₉H₁₀O₅: C 54·52, H 5·08%.

Gef.: C 54·86, H 5·22%.

Die wässerigen Filtrate nach obigem Ester enthalten ein süßschmeckendes Phenol, welches sich über eine bei 87° schmelzende Benzoylverbindung mit Orzin identifizieren ließ. Die Ausbeute an Orzin betrug 0·04 g.

Verseifung des Esters $C_9H_{10}O_5$.

0.06 g des Esters wurden in einem Methoxylapparat mit 5 cm^3 Jodwasserstoffsäure ($D\ 1.7$) 30 Minuten in einem Ölbad in einer Kohlendioxidatmosphäre auf $140\text{--}150^\circ$ erhitzt. Der mit wenig Wasser versetzte Kolbeninhalt wurde nach Zugabe einer geringen Menge Natriumbisulfit wiederholt ausgeäthert und der ölige Ätherrückstand der Hochvakuumdestillation unterworfen. Zwischen $110\text{--}130^\circ$ (0.008 mm) wurde ein noch gelbliches Öl gewonnen, welches fast zur Gänze kristallisiert. Durch Umlösen aus Benzol wird der Stoff in spitzen weißen Nadeln erhalten, welche im Hochvakuum bei 110° (0.008 mm Druck) in Form stark lichtbrechender Platten übergang, die bei $124\text{--}126^\circ$ schmelzen. Das Phenol schmeckt süß und gibt mit Eisensulfat eine intensive Blaufärbung, welche rasch einer schmutzigen Grünfärbung Platz macht. Ausbeute 0.03 g.

4.297 mg Substanz gaben 9.498 mg CO_2 und 2.244 mg H_2O .

Ber. für $C_7H_8O_3$: C 59.97, H 5.76%.

Gef.: C 60.28, H 5.84%.

Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem symmetrischem Methylpyrogallol, Schmelzpunkt 125° , lag bei derselben Temperatur.

5-Methylpyrogallol.

1 g Gallusaldehyd wurde portionenweise zu 10 g amalgamierten Zinkgranalien in zunächst 20 cm^3 Salzsäure 1:1 in kleinen Portionen eingetragen und hierbei fallweise weitere Salzsäure hinzugefügt. Die Apparatur wurde von einem nicht zu langsamen Strome von Kohlendioxid durchflossen. Insgesamt wurden noch 60 cm^3 Salzsäure obiger Konzentration hinzugefügt. Gesamtdauer drei Stunden. Die braune Lösung wurde verdünnt, von Harzen filtriert und erschöpfend ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein bräunliches Öl, welches im Hochvakuum bei $100\text{--}130^\circ$ (0.008 mm) zum Teil übergang. Das ölige Destillat erstarrt rasch kristallin. Aus Benzol umgelöst, stellt es süß schmeckende, farblose Nadeln vor, welche bei 124° schmelzen und im Hochvakuum bei $125\text{--}130^\circ$ (0.008 mm) rasch übergang. Ausbeute 0.05 g.

3.739 mg Substanz gaben 8.228 mg CO_2 und 1.964 mg H_2O .

Ber. für $C_7H_8O_3$: C 59.97, H 5.76%.

Gef.: C 60.01, H 5.87%.

Der Stoff zeigt die üblichen Pyrogallolreaktionen.

Die Mittel zu dieser Untersuchung verdankt der eine von uns (G. K.) der VAN-T'-HOFF-Stiftung, wofür wir auch an dieser Stelle ergehen danken.