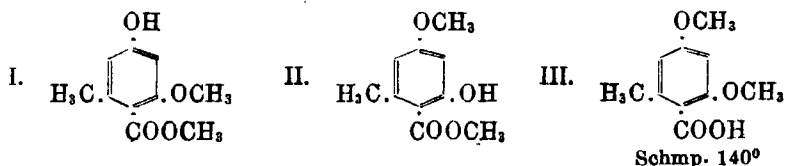


222. E. Wedekind und K. Fleischer: Zur Kenntnis des Sparassols.

(Eingegangen am 15. Mai 1924.)

Wir haben kürzlich¹⁾ über die Konstitution des von R. Falck²⁾ aufgefundenen krystallisierten Stoffwechselprodukts des Pilzes *Sparassin ramosa* berichtet. Die Untersuchung der uns nur in kleinster Menge zur Verfügung stehenden, schwer zugänglichen Substanz ließ uns das Sparassol als 4-fach substituiertes Benzol erkennen, das neben einer Methyl-, eine Oxy-, eine Methoxy- und eine Carbomethoxygruppe trägt, und zwar als Abkömmling des Orcins, das wir auch als Abbauprodukt des Sparassols fassen konnten. Bei den Überlegungen zur Verteilung der vier Substituenten im Benzolkern stützten wir uns in wesentlichen Punkten auf die Resultate der umfassenden Abhandlung über die Derivate des Orcins von Herzig und Wenzel³⁾, die uns dazu führten, dem Sparassol die Formel I zuzuerteilen.



Im Märzheft dieser »Berichte« sind nun zwei Mitteilungen, die eine von A. St. Pfau⁴⁾, die andere von E. Späth und K. Jeschki⁵⁾ erschienen, die beide die Konstitution des Sparassols zum Gegenstand haben. Sie bestätigen unsere Auffassung der chemischen Natur des Sparassols im allgemeinen, sowie unsere Versuchsergebnisse im besonderen. Sie gelangen lediglich zu einer abweichenden Auffassung in bezug auf die Stellung der Methoxygruppe, die sie von Stellung 2 nach 4 verlegen (Formel II). Diese unterschiedliche Auffassung hat ihren wesentlichen Grund darin, daß uns die nachträgliche Berichtigung der Schmelzpunktsangabe von Herzig und Wenzel⁶⁾, betreffend die Monomethyläther-orsellinsäure durch Emil Fischer und K. Hoesch⁷⁾ (170°, statt 145—146°) entgangen war. Die von den HHrn. Pfau, sowie Späth und Jeschki ausgesprochene Ansicht, Sparassol sei mit den in ihren Händen befindlichen Substanzen identisch, können wir insofern bestätigen, als der Misch-Schmelzpunkt von natürlichem Sparassol mit einer von Hrn. Späth übersandten Probe seines synthetischen Produktes die Identität der beiden Substanzen ergab.

Danach darf die Konstitution des Sparassols entsprechend Formel II als gesichert gelten⁸⁾. Besonders bemerkenswert ist, daß die von uns zuerst ausgesprochene Vermutung, der auch später von Späth und Jeschki in noch bestimmterer Form Raum gegeben wurde, dieses Pilz-Stoffwechselprodukt müsse als Orcin-Derivat in naher Beziehung zu den biher nur in den Flechten beobachteten Orcin-Abkömmlingen stehen, sich so schnell er-

1) B. 56, 2556 [1923].

2) a. a. O., S. 2555.

3) M. 24, 881 [1903].

4) B. 57, 468 [1924].

5) B. 57, 471 [1924].

6) M. 24, 881 [1903].

7) A. 391, 349 [1912].

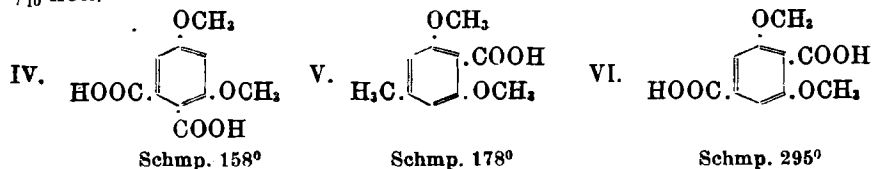
8) Damit erledigen sich, namentlich auch durch die Feststellungen von Späth und Jeschki, die von uns diskutierten Unstimmigkeiten mit den Angaben von Herzig und Wenzel (B. 56, 2562 Fußnote [1923]).

füllt hat. A. St. Pfau berichtete gleichzeitig mit den oben genannten Autoren über die Isolierung des Sparassols aus dem methylalkoholischen Extrakt der Flechte *Evernia prunastri*. Ein wesentlicher Unterschied besteht nur darin, daß der Pilz das Sparassol fertig gebildet ausscheidet, während es aus der genannten Flechte erst durch methylalkoholytische Aufspaltung der darin enthaltenen Eversäure entsteht.

Ganz kürzlich haben dann noch H. Walbaum und A. Rosenthal⁹⁾ den Everninsäure-äthylester aus dem Eichenmoosöl, also auch aus der Flechte *Evernia prunastri*, durch Extrahieren mit Äthylalkohol, wobei offenbar auch ein alkoholytischer Prozeß vor sich geht, isoliert. Wir möchten darauf hinweisen, daß dieser Ester als nächst höheres Homologes des Sparassols aufzufassen ist. Entsprechend der jetzt als geklärt erscheinenden Konstitution des Sparassols ist die von diesen beiden Autoren gegebene Formel für den Everninsäure-äthylester durch Vertauschung der OCH_3 -Gruppe und OH-Gruppe richtigzustellen.

Bei dieser Gelegenheit seien noch einige nachträgliche Versuche mit der von uns als Methyl-sparassol¹⁰⁾ bezeichneten Verbindung mitgeteilt. Dieselbe erschien uns s. Zt. als geeignet für einen oxydativen Abbau, der aber aus Materialmangel erst kürzlich von dem einen (Wedekind) von uns in Angriff genommen werden konnte. Zweckmäßig geht man hierbei von der durch Verseifung obigen Esters mit alkohol. Kali erhaltlichen Säure (Formel III) aus, die sich als identisch mit der von Herzog und Wenzel¹¹⁾ als Dimethyläther-orsellinsäure bezeichneten Substanz erwies, die jetzt Methyläther-everninsäure zu nennen ist (Schmp. 140°). Diese Säure (III) erwies sich als überraschend beständig gegen alkalisches Permanganat, selbst bei mehrstündigem Kochen. Man erhält stets, wenn auch in stark verminderter Menge, die 1-basische Säure vom Schmp. 140° zurück.

Titration. 0.1110 g Stbst.: 5.75 ccm $n/_{10}$ -KOH; ber. für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{COOH})$: 5.65 ccm $n/_{10}$ -KOH.



Während auf diese Weise die erwartete 3.5-Dimethoxy-phthalsäure (IV) vom Schmp. 158°¹²⁾ nicht erhalten werden konnte, machte die Oxydation der Herzigschen Dimethyl-orsin-carbonsäure (V) vom Schmp. 178° unter denselben Versuchsbedingungen keine Schwierigkeiten: es entstand eine 2-basische Säure, die, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, farblose, derbe Prismen mit ganz schwacher Doppelbrechung bildete, vom Schmp. 295°.

0.1135 g Stbst.: 0.2195 g CO_2 , 0.0488 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 53.09, H 4.12. Gef. C 52.85, H 4.82.

Titration. 0.0803 g Stbst.: 7.2 ccm $n/_{10}$ -NaOH; ber. für zweibasische Säure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2(\text{COOH})_2$: 7.17 ccm $n/_{10}$ -NaOH.

⁹⁾ B. 57, 772 [1924]. ¹⁰⁾ B. 56, 2561 [1923]. ¹¹⁾ M. 24, 901 [1903].

¹²⁾ vergl. A. 296, 344 [1897]. Die Schmelzpunktsangabe konnten wir an einem selbsthergestellten Präparate bestätigen.

Es liegt also eine Dimethoxy-phthalsäure vor, deren Konstitution der Formel VI entsprechen sollte. Diese (*m*-)2,6-Dimethoxy-terephthalsäure ist aber, soweit wir feststellen konnten, noch nicht bekannt, so daß eine Identifizierung nicht möglich war.

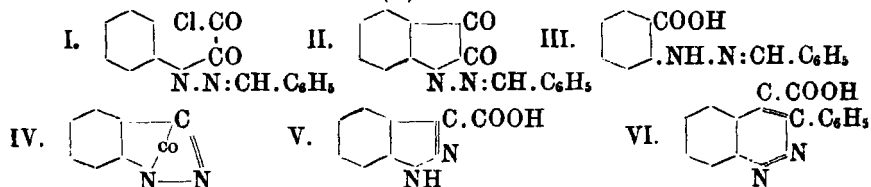
Hann.-Münden, Chem. Institut d. Forstl. Hochschule und
Frankfurt a. M., Anfang Mai 1924.

228. R. Stollé und W. Becker: Über *N*-Amino-isatin¹⁾.

(Eingegangen am 17. Mai 1924.)

F. W. Neber und W. Keppler²⁾ haben im letzten Hefte dieser Berichte Versuche zur Darstellung von *N*-Amino-isatin, ausgehend von *N*-Amino-oxindol-Abkömmlingen, beschrieben. Wir haben schon vor längerer Zeit *N*-Amino-isatin durch Abspaltung von Benzaldehyd aus Benzylidenamino-isatin zu erhalten gesucht und lassen einen kurzen Bericht folgen.

N^β-Benzal-*N*^α-phenyl-hydrazin-*N*^α-oxalsäurechlorid (I) liefert schon beim Erhitzen *N*-[Benzyliden-amino]-isatin (II). Dieses wurde als Isatin-Abkömmling leicht durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung zum *N*-Benzylidenderivat der *o*-Hydrazinobenzoesäure³⁾ (III) übergeführt. Benzylidenamino-isatin spaltet beim Behandeln mit Salzsäure, auch Essigsäure, zwar Benzaldehyd ab; das *N*-Amino-isatin wird dann aber in Indazol-carbonsäure-3 umgelagert. Da Säuren den Ringschluß bei den Isatinsäuren beschleunigen, ist die umlagernde Wirkung in diesem Falle wohl so zu erklären, daß die freie Aminogruppe zunächst mit der β-Ketogruppe unter Austritt von Wasser und Bildung der Verbindung IV reagiert, daß dann aber der im Vergleich zum Indazolring unbeständige Isatinring unter Wasseraufnahme aufgespalten wird, so daß die Indazol-carbonsäure (V) entsteht.



Alkalien wirken in der Wärme auf Benzylidenamino-isatin bzw. Benzyliden-isatinsäure in anderem Sinne ein. Es entsteht eine Säure, die wir als Phenyl-3-cinnolin-carbonsäure-4 (VI) ansprechen; sie schmilzt bei 244° unter lebhafter Gasentwicklung. Die von V. v. Richter⁴⁾ als erster Cinnolin-Abkömmling dargestellte Oxy-cinnolin-carbonsäure spaltet gleicherweise beim Erhitzen auf 260—265° Kohlensäure ab.

Beschreibung der Versuche.

N^β-Benzal-*N*^α-phenyl-hydrazin-*N*^α-oxalsäurechlorid (I) entsteht aus Oxalylchlorid und Benzal-phenylhydrazin beim Erwärmen der ätherischen Lösung bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung. Aus Äther umkrystallisiert: Krystallpulver vom Schmp. 110°. Mäßig in Äther, leicht in Benzol löslich. Die alkoholische Lösung trübt sich mit alkoholischer

¹⁾ vergl. W. Becker, Über Abkömmlinge des Isatins, Inaug.-Dissertat., Heidelberg 1924.

²⁾ B. 57, 778 [1924].

³⁾ B. 35, 2315 [1902].

⁴⁾ B. 16, 630 [1883].