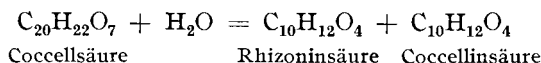


350. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XLV. Mitteil.: Über die Identität der Coccelsäure mit der Barbatinsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 29. September 1934.)

Hesse¹⁾ hat eine von ihm aus *Cladonia coccifera* isolierte, farblose Flechtensäure vom Schmp. 178⁰ Coccelsäure genannt und auf Grund der Analysen-Zahlen: C 64.20, H 6.12 für diese Säure die Bruttoformel $C_{20}H_{22}O_7$ aufgestellt. Später hat er²⁾ die gleiche Säure auch in *Cladonia Floerkeana* aufgefunden und eingehender untersucht. Er fand in ihr ein Methoxyl und erhielt beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure neben Coccellinsäure (Schmp. 176—177⁰) β -Orcin, Jodmethyl und Kohlensäure. Die drei letzteren Spaltprodukte faßte er als aus Rhizoninsäure entstanden auf und formulierte die Spaltungs-Gleichung für die Coccelsäure wie folgt:



Die Coccellinsäure hat Hesse nicht analysiert, aber beim Erhitzen die Bildung eines Sublimats beobachtet, welches sich mit Eisenchlorid grünlich färbte und für Mesorcin gehalten wurde.

Andererseits hat Zopf³⁾ aus *Cladonia amaurocraea* eine farblose Säure isoliert, die er mit der Coccelsäure von Hesse identifizierte; später hat Zopf⁴⁾ eine aus *Cladonia macilenta* isolierte Säure mit der Rhizoninsäure von Hesse⁵⁾ (= Barbatinsäure) identifiziert. Schließlich hat er⁶⁾ aber alle farblosen Säuren aus *C. coccifera*, *C. Floerkeana*, *C. macilenta* und *C. amaurocraea* für identisch erklärt. Ferner sprach er die Vermutung aus, daß die Coccellinsäure nichts anderes als Rhizoninsäure sei und die Coccelsäure durch Wasser-Aufnahme in 2 Mol. Rhizoninsäure gespalten werde. Infolgedessen äußerte er den Verdacht einer Identität derselben mit der Dirhizoninsäure. Obwohl die Zopfschen Beobachtungen sehr scharf waren, hat er doch keine Analyse ausgeführt, und deswegen konnte er die Hesseschen Fehler nicht entdecken.

Nun haben wir die Flechte *Cladonia amaurocraea*, die wir in Nord-Korea sammelten, chemisch untersucht und daraus *l*-Usninsäure und die sog. Coccelsäure dargestellt. Die Reaktionen und die Krystallform (besonders aus Eisessig) der letzteren stimmten mit den Angaben von Zopf vollständig überein. Aber als Formel der Coccelsäure fanden wir nicht $C_{20}H_{22}O_7$, wie Hesse angab, sondern $C_{19}H_{20}O_7$. Offenbar hatte Hesse zuviel Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden, welchem Umstand man wohl die spätere Komplikation zuschreiben muß. Bei der Hydrolyse entstehen aus der Coccelsäure Rhizoninsäure, β -Orcin und Kohlensäure. Demnach muß sie Barbatinsäure sein, was auch durch Mischschmp.-Bestimmung des Coccelsäure- und Barbatinsäure-methylesters sichergestellt wurde. Somit dürfte die Coccellinsäure, die Hesse bei der Spaltung der Coccelsäure durch

¹⁾ A. 284, 175 [1895]. ²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 58, 471 [1898], 62, 447 [1900].

³⁾ A. 300, 330 [1898].

⁴⁾ A. 327, 339 [1903].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 58, 527 [1898].

⁶⁾ Zopf, Flechtenstoffe, S. 245.

Jodwasserstoff erhalten hat, höchst wahrscheinlich unreine Rhizoninsäure gewesen sein.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Cladonia amaurocraea*.

300 g zerkleinerter Thalli der Flechte werden mit Äther erschöpfend extrahiert und der Auszug über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedenen gelben Krystalle (A) werden abfiltriert und das Filtrat eingengt, wobei sich farblose Prismen (B) ausscheiden.

l-Usninsäure: Beim Umlösen aus Benzol bildet die Fraktion (A) gelbe Nadeln, die bei 203° schmelzen. Ausbeute 0.84 g (0.28%).

0.1498 g Subst., in Chloroform zu 10 ccm gelöst: $\alpha = -3.65^\circ$ ($1/2$ dm, 25°); $[\alpha]_D^{25} = -487^\circ$.

Coccellsäure: Um etwa beigemengte Spuren Usninsäure zu beseitigen, wird die Fraktion (B) zunächst mit Chloroform gewaschen und dann aus Benzol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, glänzende, lange Prismen oder Tafeln vom Schmp. 186–187°; sie ist in Äther, Alkohol und Aceton in der Kälte ziemlich löslich, in heißem Benzol ziemlich leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau-violett, mit Chlorkalk nicht. Kalilauge löst sie farblos; die Lösung wird beim Kochen unter Zusatz von Chloroform rot und fluoresciert grün. Wird eine kleine Probe der Substanz auf dem Objektglas unter Erwärmen in 1 Tropfen Eisessig aufgelöst und rasch wieder abgekühlt, so entstehen kurze, rhombische Prismen, deren Formen mit denen der Coccellsäure aus *Cladonia macilenta*⁷⁾ übereinstimmen.

3.648 mg Subst.: 8.470 mg CO₂, 1.900 mg H₂O.

C₁₉H₂₀O₇. Ber. C 63.32, H 5.60. Gef. C 63.32, H 5.83.

Methylester: 0.1 g Säure wird in Äther gelöst und unter Eis-Kühlung mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung versetzt. Sobald die Stickstoff-Entwicklung aufgehört hat, wird die gelbe Lösung durch Eisessig-Zusatz entfärbt, mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen, dann getrocknet und verdampft. Die hierbei erhaltene Substanz bildete farblose Nadeln (aus Methanol) vom Schmp. 173°; eine Mischprobe mit Barbatinsäure-methylester aus *Usnea longissima* zeigte keine Schmp.-Depression.

4.280 mg Subst.: 10.030 mg CO₂, 2.300 mg H₂O.

C₂₀H₂₂O₇. Ber. C 64.14, H 5.93. Gef. C 63.91, H 6.01.

Alkali-Spaltung der Coccellsäure.

1 g Coccellsäure wird in 60 ccm 7-proz. Kalilauge gelöst und unter Durchleiten von Wasserstoff 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Bicarbonat-Lösung (C) geschüttelt.

Rhizoninsäure: Die Bicarbonat-Lösung (C) wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther verdampft. Der hierbei gewonnene Rückstand (0.5 g) bildet farblose Prismen (aus Alkohol), die gegen 210° unt. Zers. schmelzen. Die alkohol. Lösung wird von Eisenchlorid violett gefärbt. Der daraus durch

⁷⁾ Zopf, Flechtenstoffe, S. 246, Fig. 37.

Diazo-methan dargestellte Methylester bildete farblose, lange Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 95⁰; eine Mischprobe mit Rhizoninsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression.

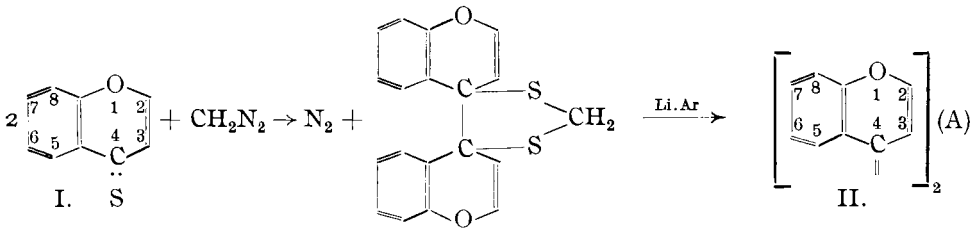
β -Orcin: Die von der Rhizoninsäure befreite ätherische Lösung der Alkali-Spaltprodukte hinterläßt beim Verdampfen einen krystallinischen Rückstand (0.4 g), der beim Umlösen aus Wasser farblose Prismen vom Schmp. 163⁰ liefert. Diese schmecken süß, und ihre wäßrige Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk blutrot. Eine Mischprobe mit reinem β -Orcin schmolz ebenfalls bei 163⁰.

351. Alexander Schönberg und S. Nickel: Über Chromonchloride und Dichromylene.

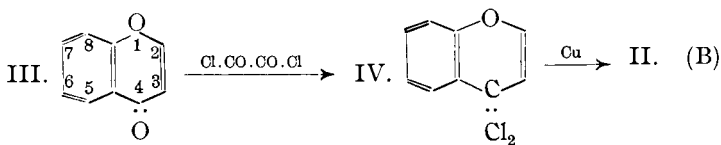
[Aus d. Organ. Laborat. (Abt. Franklin-Straße) d. Techn. Hochschule Berlin u. d. Institut für medicin. Chemie d. Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 20. September 1934.)

I. Jüngst haben wir gezeigt¹⁾, daß die seinerzeit noch unbekanntem Dichromylene (II) nach Schema A erhalten werden können, doch ist dieser Weg etwas umständlich:



Um größere Mengen von verschiedenen Verbindungen der Dichromylen-Reihe resp. der 1,1'-Dithio-dichromylen-Reihe zu erhalten, arbeiteten wir eine neue Synthese aus (vergl. B). Es zeigte sich, daß man Verbindungen der Chromon- resp. der 1-Thio-chromon-Reihe (vergl. III, resp. V) leicht durch Erwärmen mit geeigneten Säure-chloriden, z. B. mit Oxalylchlorid, quantitativ in die entsprechenden, bisher noch unbekanntem Chromonchloride resp. 1-Thio-chromon-chloride überführen kann (vergl. IV resp. VI):



¹⁾ A. Schönberg u. S. Nickel, B. 64, 2323 [1931]; vergl. a. A. Schönberg, H. Kaltschmitt u. H. Schulten, B. 66, 245 [1933].