

aus Aceton bei 137—138° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen, die bei 144° ganz klar wurde.

0.2436 g Sbst.: 8.65 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, CH<sub>3</sub>J. Ber. J 44.83. Gef. J 45.02.

Das Pikrat erhält man durch Vermischen der alkohol. Lösungen von Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridan und Pikrinsäure. Aus Alkohol gelbe, flache Nadeln, gut löslich in Alkohol, viel schwerer in Wasser, Schmp. 125—126°.

3.454 mg Sbst.: 0.467 ccm N (22°, 752 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>. Ber. N 15.14. Gef. N 15.20.

Dehydrierung des Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridans.

Die Substanz wurde bei 270—275° in einer Wasserstoff-Atmosphäre über einen Palladium-Asbest-Katalysator mit einer Geschwindigkeit von 3—4 Tropfen in der Minute geleitet. Da sich schon nach 1-maligem Überleiten ungefähr 85% der für 4 Atome je Molekül berechneten Wasserstoff-Menge abgeschieden hatten und ein neuerliches Erhitzen der Substanz unerwünscht erschien, so wurde das hydrierte Produkt ohne weiteres vom nicht-hydrierten auf Grund des verschieden stark ausgeprägten Basen-Charakters getrennt. Zu diesem Zweck wurde das übergegangene, etwas gelbe Öl unter gutem Schütteln mit 2-n. Salzsäure behandelt, bis stark saure Reaktion auf Lackmus auftrat. Das ungelöst gebliebene Öl wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat und dem Abdestillieren des Äthers wurde das zurückgebliebene Öl im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge ging bei 78—82° (12 mm) über. Beim nochmaligen Destillieren unter gewöhnlichem Druck ging die Verbindung bei 189—191° in Form eines farblosen, leicht beweglichen Öls über, das einen ausgesprochen unangenehmen Geruch besaß. Aus 5 g Dihydro-*des-N*-methyl-heliotridan wurden 3.1 g dehydriertes Produkt erhalten und außerdem 0.4 g Ausgangs-Base aus der salzsauren Lösung zurückgewonnen.

0.1230, 0.1052 g Sbst.: 0.3551, 0.3032 g CO<sub>2</sub>, 0.1242, 0.1053 g H<sub>2</sub>O. — 3.106 mg Sbst.: 0.276 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N. Ber. C 78.72, H 11.04, N 10.22.

Gef. „ 78.73, 78.60, „ 11.30, 11.20, „ 10.13.

Die so erhaltene, optisch inaktive Pyrrol-Base ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, aber unlöslich in Wasser; sie färbt den mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenspan intensiv rot.

### 310. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LV. Mitteil.: Über Endocrocin, ein neues Oxy-anthrachinon-Derivat.

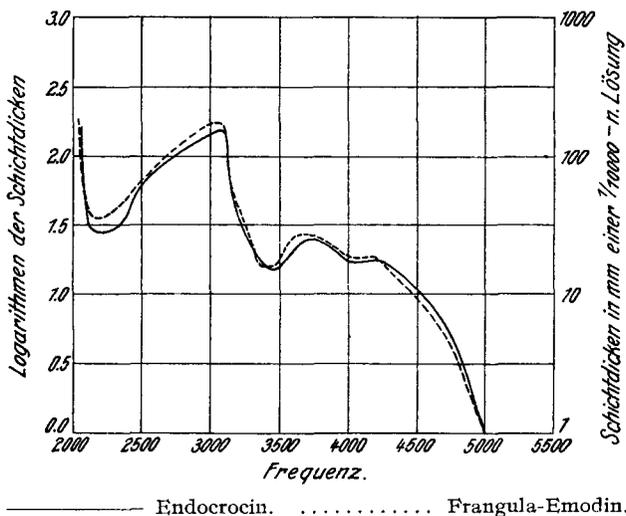
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Wie die Depside und Depsidone, bilden auch die Oxy-anthrachinone wichtige Stoffwechsel-Produkte der Flechten. Ihr Vorkommen in den Flechten verrät sich dadurch, daß das Gewebe, in welchem sie sich abgelagert haben, gelb, orange, rot oder braun gefärbt ist und auf Alkali-Zusatz purpurrote bis blau-violette Färbungen gibt. Von diesen Stoffen ist nur das Parietin

(= Phycion), der gelbe Farbstoff der Wandflechte (*Xanthoria parietina*), strukturell aufgeklärt. Hesse<sup>1)</sup> hat nämlich das Parietin (Schmp. 207<sup>0</sup>) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entmethyliert und in das Frangula-Emodin übergeführt. Die Konstitution des Frangula-Emodins wurde von Eder und Mitarbeitern<sup>2)</sup> durch Synthese als 1.6.8-Trioxo-3-methyl-anthra-chinon erkannt, dessen 6-Methyläther vom Schmp. 206<sup>0</sup> mit dem Parietin identisch ist.

*Nephromopsis endocrocea* Y. Asahina<sup>3)</sup>, eine in Japan einheimische Blattflechte, enthält im Markgewebe einen orangegelben Farbstoff, der sich in Alkali mit purpurroter Farbe löst und als ein Oxy-anthrachinon-Derivat erweist. Beim Extrahieren mit Aceton konnten wir daraus, neben farblosen Bestandteilen, den Farbstoff, den wir Endocrococin nennen, isolieren. Er schmilzt gegen 318<sup>0</sup> unt. Zers. und besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_{10}O_7$ . Von diesen 7 Sauerstoffatomen sind 2 als Keto-Gruppen (Chinon-Sauerstoff), 2 als Carboxyl und endlich der Rest als 3 Phenol-Hydroxyle vorhanden. Es hat sich nun gezeigt, daß das Endocrococin beim Decarboxylieren in das Frangula-Emodin (II) übergeführt wird. Auch auf Grund der spektrochemischen Untersuchung ließ sich dies voraussehen, da Endocrococin und Frangula-Emodin fast übereinstimmende Kurven (s. Abbild.) ergaben.



Es blieb also nur noch übrig, die Haftstelle der Carboxylgruppe zu bestimmen. Hierzu haben wir zunächst versucht, die Methyl-Seitenkette nach der O. Fischerschen Methode<sup>4)</sup> zum Carboxyl zu oxydieren und die Stellung des neu gebildeten Carboxyls zum ursprünglich vorhandenen zu ermitteln. Das Triacetyl-endocrococin wurde aber beim Erwärmen mit Chromsäure in Acetanhydrid-Lösung auf dem Wasserbade weitgehend abgebaut, so daß sich kein nennenswertes Produkt erhalten ließ. Dagegen lieferte der Trimethyläther-endocrococin-methylester beim Behandeln

<sup>1)</sup> A. 388, 97 [1912].

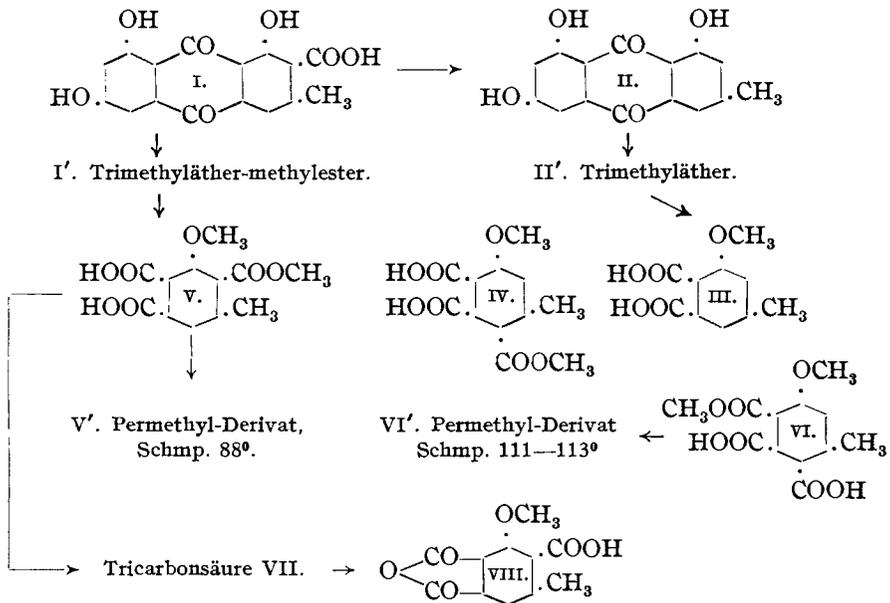
<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 6, 966 [1923], 8, 126, 140 [1925].

<sup>3)</sup> Journ. Jap. Bot. 11, 24 [1935].

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 84, 376 [1911].

mit demselben Reagens eine Verbindung  $C_{12}H_{12}O_7$ , die eine Tricarbonsäure mit einem Äther-Methyl und einem Ester-Methyl ist. Dieses Methoxyl und das Carbomethoxyl müssen vom Ausgangsmaterial herkommen.

Wir haben nun gefunden, daß der Emodin-trimethyläther (II'), in gleicher Weise oxydiert, eine Dicarbonsäure  $C_{10}H_{10}O_5$  liefert, die sich als identisch mit der Methyläther- $\gamma$ -coccinsäure (III)<sup>5)</sup> erwies. Also muß man annehmen, daß das Oxydationsprodukt aus dem permethylierten Endocrocin eine im Kern carbomethoxylierte Methyläther- $\gamma$ -coccinsäure ist, der entweder die Konstitution (IV) oder (V) zukommt. Merkwürdigerweise schmilzt die Verbindung  $C_{12}H_{12}O_7$  ungefähr bei der gleichen Temperatur (181°) wie der Methyläther-cochenillesäure-methylester (VI), der von Dimroth<sup>6)</sup> durch Oxydation der Trimethyläther-kermesäure dargestellt worden ist und sich von (IV) nur durch die Stellung des Ester-Methyls unterscheidet. Der Schmp. 200° der Methyläther-cochenillesäure liegt ebenfalls sehr nahe dem der Tricarbonsäure (VII) (205°) aus der Verbindung  $C_{12}H_{12}O_7$ . Trotzdem sind die beiden verschieden, denn der Methyläther-cochenillesäure-trimethylester<sup>7)</sup> (VI') schmilzt bei 111—113°, während der Schmp. des permethylierten Produktes (V') aus der Verbindung  $C_{12}H_{12}O_7$  bei 88° liegt. Demnach kommt dem Oxydationsprodukt  $C_{12}H_{12}O_7$  die Konstitution (V) und folglich dem Endocrocin die Konstitution (I) zu.



Zopf<sup>7)</sup> hat aus *Sticta origmaea* ein Oxy-anthrachinon-Derivat, die „Origmaeasäure“, isoliert, deren Eigenschaften mit denen des Endocrocins ziemlich gut übereinstimmen. Leider hat Zopf keine Analyse seiner

<sup>5)</sup> Meldrum, Journ. chem. Soc. London **99**, 1712 [1911].

<sup>6)</sup> B. **43**, 1387 [1910].

<sup>7)</sup> A. **317**, 124 [1901].

Säure ausgeführt, so daß es zurzeit unmöglich ist, beide Substanzen näher zu vergleichen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Extraktion von *Nephromopsis endocrocea*.

Die luft-trocknen Thalli der Flechte werden mit heißem Aceton extrahiert und der Auszug eingengt, wobei sich der Farbstoff krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute schwankt, je nach dem Standorte der Flechten, ziemlich stark: 0.3% (Fuji-Berg), 0.5% (Yatugadake), 2.5% (Titibu). Die acetonische Mutterlauge enthält eine Fettsäure und eine neutrale, farblose Substanz, worauf wir später näher eingehen werden.

#### Endocrocin (I).

Zur Reinigung wird der Roh-farbstoff zunächst mit kaltem Äther gewaschen, in 10-proz. Bicarbonat-Lösung gelöst, filtriert und das tiefrote Filtrat angesäuert. Der so erhaltene Niederschlag wird mit Essigester extrahiert, der Auszug entwässert und verdampft. Dieser Rückstand bildet beim Umlösen aus 50-proz. Aceton orange Nadeln, beim Umlösen aus Eisessig kupferrote, winzige Blättchen, die sich gegen 318° unter Gas-Entwicklung zersetzen. Diese Substanz ist in Aceton, Essigester und Eisessig, namentlich in der Wärme, leicht löslich, in kaltem Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid rotbraun. Bicarbonat-Lösung löst mit roter, Sodalösung und Alkalilauge mit violetter Farbe. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit purpurroter Farbe. Sie schmeckt bitter und enthält kein Methoxyl.

4.970 mg Sbst.: 11.100 mg CO<sub>2</sub>, 1.455 mg H<sub>2</sub>O. — 3.945 mg Sbst.: 8.820 mg CO<sub>2</sub>, 1.175 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 61.13, H 3.20. Gef. C 60.91, 60.97, H 3.28, 3.33.

Triacetylderivat: Dargestellt durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von einem Tropfen konz. Schwefelsäure oder durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat. Aus Aceton-Methanol (1:1) umgelöst, bildet das Produkt hellgelbe Nadeln vom Schmp. 212°. Es löst sich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform in der Wärme leicht, in Äther, Benzol und Petroläther schwer. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.885 mg Sbst. (bei 110° getrockn.): 8.535 mg CO<sub>2</sub>, 1.190 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 59.99, H 3.66. Gef. C 59.92, H 3.43.

Dibromid: Dargestellt durch Einwirkung von Brom in Eisessig-Lösung. Orangerote Nadeln vom Schmp. 285° (aus Eisessig).

3.800 mg Sbst.: 5.670 mg CO<sub>2</sub>, 0.600 mg H<sub>2</sub>O. — 2.60 mg Sbst.: 2.05 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 40.69, H 1.71, Br 33.87.

Gef. „ 40.69, „ 1.77, „ 33.55.

#### Decarboxylierung des Endocrocins: Bildung von Frangula-Emodin (II).

1) 0.5 g Endocrocin werden in 10 ccm Chinolin gelöst und unter Zusatz von 0.3 g Kupferchromit im Metallbade 2 Stdn. auf 170—190° erhitzt. Das Produkt wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung zunächst mit Salzsäure und dann nacheinander mit Bicarbonat- und Soda-Lösung ge-

schüttelt. Beim Ansäuern der purpurroten Soda-Lösung scheiden sich gelbe Flocken aus, die mit Äther extrahiert, 0.1 g orangegelbe, krystalline Substanz liefern. Aus Eisessig, dann aus Benzol umgelöst, bildet sie orange Nadeln vom Schmp. 256—257<sup>0</sup>, welche sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösen, die auf Zusatz von Borsäure in rotviolett umschlägt. Eine Mischprobe mit dem Frangula-Emodin aus Rhabarber zeigte keine Schmp.-Depression.

3.275 mg Sbst.: 7.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.100 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.65, H 3.73. Gef. C 66.37, H 3.76.

2) Beim Erhitzen von 0.7 g Endocrocin spaltet sich gegen 320<sup>0</sup> lebhaft Kohlensäure ab. Aus dem dunkelbraunen Rückstand läßt sich etwa 0.1 g gelbe Substanz isolieren, die, wie oben gereinigt, orangegelbe Nadeln vom Schmp. 256—257<sup>0</sup> bildet. Eine Mischprobe mit Frangula-Emodin schmolz ebenfalls bei 256—257<sup>0</sup>.

3.415 mg Sbst.: 8.300 mg CO<sub>2</sub>, 1.135 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.64, H 3.73. Gef. C 66.29, H 3.72.

**Monobrom-emodin:** Wird das decarboxylierte Produkt des Endocrocins in Äther-Lösung mit verd. ätherischer Brom-Lösung (1 Mol) behandelt, so werden orangegelbe, winzige Prismen vom Schmp. 278—279<sup>0</sup> (aus Eisessig) erhalten. Schwabe<sup>8</sup>) hat für Monobrom-emodin den Schmp. 272—274<sup>0</sup> angegeben.

3.773 mg Sbst.: 7.115 mg CO<sub>2</sub>, 0.815 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Br. Ber. C 51.59, H 2.60. Gef. C 51.43, H 2.42.

**Dibrom-emodin:** Wird erhalten durch Einwirkung eines Überschusses an Brom auf das decarboxylierte Produkt in Äther. Orangerote Nadeln vom Schmp. 246—247<sup>0</sup><sup>8</sup>) (aus Eisessig).

3.830 mg Sbst.: 5.935 mg CO<sub>2</sub>, 0.610 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 42.07, H 1.88. Gef. C 42.26, H 1.78.

**Triacetyl-emodin:** Beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Natriumacetat liefert das Emodin aus Endocrocin hellgelbe Prismen vom Schmp. 197<sup>0</sup><sup>9</sup>). Dasselbe Produkt entsteht auch beim Behandeln mit kaltem Essigsäure-anhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure.

3.900 mg Sbst.: 9.110 mg CO<sub>2</sub>, 1.360 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>7</sub>O<sub>8</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>. Ber. C 63.63, H 4.04. Gef. C 63.71, H 3.90.

**Emodinsäure:** Genau nach O. Fischer und Groß<sup>4</sup>) oxydiert, lieferten 0.5 g Triacetyl-emodin (aus Endocrocin) 0.3 g orangerote Nadeln, die sich gegen 300<sup>0</sup> zersetzten.

3.610 mg Sbst. (bei 130<sup>0</sup> im Vakuum getrockn.): 7.900 mg CO<sub>2</sub>, 0.865 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 59.98, H 2.69. Gef. C 59.68, H 2.68.

Das daraus durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Natriumacetat-Zusatz erhaltene Triacetyl-derivat bildet gelbe, winzige Prismen vom Schmp. 218<sup>0</sup> (aus Eisessig).

3.865 mg Sbst.: 8.400 mg CO<sub>2</sub>, 1.150 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 59.14, H 3.31. Gef. C 59.27, H 3.33.

<sup>8</sup>) P. Schwabe, Arch. Pharmaz. 226, 580 [1888].

<sup>9</sup>) Eder, Arch. Pharmaz. 253, 9 [1915].

Tribenzoyl-emodin: Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann liefert das Emodin aus dem Endocrocin ein Tribenzoylderivat, das hellgelbe Nadeln vom Schmp. 189—190° (aus Eisessig) bildet<sup>10)</sup>.

3.700 mg Sbst.: 10.050 mg CO<sub>2</sub>, 1.200 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>36</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 74.20, H 3.81. Gef. C 74.08, H 3.63.

Emodin-trimethyläther (II'): Wird dargestellt durch Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkali auf das Emodin aus Endocrocin. Hellgelbe Prismen vom Schmp. 225° (aus Aceton)<sup>11)</sup>. Die Substanz ist in Alkalilauge unlöslich, konz. Schwefelsäure löst sie mit kirschroter Farbe.

3.546 mg Sbst.: 8.970 mg CO<sub>2</sub>, 1.440 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 69.21, H 5.17. Gef. C 69.11, H 4.53.

Oxydation von Emodin-trimethyläther: Bildung der Methyläther-γ-coccinsäure (III).

0.4 g Emodin-trimethyläther werden in einem Gemisch von 15 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 ccm Eisessig gelöst; dann wird unter Umrühren auf dem kochenden Wasserbade Chromsäure-Lösung (1 g Chromsäure, gelöst in 0.8 ccm Wasser und versetzt mit 5 ccm Eisessig) tropfenweise hinzugefügt. Nach etwa 20 Min. wird die tiefgrüne Lösung mit 300 ccm warmem Wasser verdünnt, filtriert und das Filtrat ausgeäthert. Hiernach wird der Äther-Auszug verdampft, durch Destillieren im Vakuum von der anhaftenden Essigsäure befreit und der Rückstand in verd. Bicarbonat-Lösung aufgenommen. Beim Extrahieren der angesäuerten Bicarbonat-Lösung mit Äther wird das Oxydationsprodukt in hellgelb gefärbten Kristallen erhalten, die, aus heißem Wasser unter Kohle-Zusatz umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 200° bilden. Sie sind in Alkohol und Äther leicht, in Benzol und Ligroin schwer löslich. Eine Mischprobe mit der nach Raistrick, Robinson und Todd<sup>12)</sup> dargestellten Methyläther-γ-coccinsäure zeigte keine Schmp.-Depression.

3.920 mg Sbst.: 8.205 mg CO<sub>2</sub>, 1.675 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 57.12, H 4.80. Gef. C 57.08, H 4.78.

Methyläther-γ-coccinsäure-dimethylester: Dargestellt durch Einwirkung von Diazo-methan auf das oben erhaltene Oxydationsprodukt. Farblose Prismen vom Schmp. 86° (aus Ligroin).

3.575 mg Sbst.: 7.905 mg CO<sub>2</sub>, 1.835 mg H<sub>2</sub>O. — 1.270 mg Sbst.: 3.740 mg AgJ.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.48, H 5.93, CH<sub>3</sub>O 39.09.

Gef. „ 60.30, „ 5.74, „ 38.91.

Methyläther-γ-coccinsäure-anhydrid: Dargestellt durch Erhitzen des Oxydationsproduktes auf 200°. Aus Ligroin, dann aus Benzol umgelöst, bildet es farblose Nadeln vom Schmp. 166—167°. Mit Resorcin unter Zusatz von Oxalsäure zusammenschmolzen, liefert es ein Produkt, das beim Alkali-Zusatz stark grün fluoresciert.

4.140 mg Sbst.: 9.440 mg CO<sub>2</sub>, 1.500 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 62.47, H 4.20. Gef. C 62.19, H 4.06.

<sup>10)</sup> Nach Tutin u. Clewer, Journ. chem. Soc. London **99**, 954 [1911]: 186°.

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 212 [1911].

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 488.

## Trimethyläther-endocrocin-methylester (I').

0.5 g Endocrocin werden in 10-proz. Natronlauge gelöst, mit Dimethylsulfat im Überschuß versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Der hierbei ausgeschiedene, gelbe Niederschlag bildet nach dem Umlösen zunächst aus Essigester, dann aus Benzol gelbe Nadeln vom Schmp. 225—226°. Ausbeute 0.4 g. Dieses permethylierte Produkt ist in kaltem Chloroform sehr leicht, in Alkohol, Aceton, Essigester und Benzol in der Wärme ziemlich leicht, in Äther und Petroläther schwer bis fast unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe. Es schmeckt nicht bitter.

3.640 mg Sbst.: 8.635 mg CO<sub>2</sub>, 1.525 mg H<sub>2</sub>O. — 3.490 mg Sbst.: 8.740 mg AgJ.

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 64.85, H 4.90, (CH<sub>3</sub>O)<sub>4</sub> 33.53.

Gef. „ 64.70, „ 4.69, „ 33.09.

Trimethyläther-endocrocin: Dargestellt durch Verseifen des Trimethyläther-methylesters mittels alkohol. Kalilauge. Bitter schmeckende, gelbe Nadeln vom Schmp. 240° (aus Methanol). In Alkohol, Eisessig und warmem Benzol löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.683 mg Sbst. (im Vakuum bei 110° getrockn.): 8.600 mg CO<sub>2</sub>, 1.335 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0207 g Sbst.: 0.6 ccm 0.1-n. KOH (Phenol-phthalein).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 64.03, H 4.53, Mol.-Gew. (Monocarbonsäure) 356.

Gef. „ 63.70, „ 4.06, „ 345.

Wird das Trimethyläther-endocrocin in Chinolin unter Zusatz von Kupferchromit auf 180—190° erhitzt, so spaltet es Kohlensäure ab und liefert gelbe Prismen vom Schmp. 225° (aus Aceton). Eine Mischprobe mit dem Emodin-trimethyläther zeigt keine Schmp.-Depression.

Oxydation von Trimethyläther-endocrocin-methylester:  
Bildung des Methyläther-*iso*-cochenillesäure-methylesters (V).

1 g Trimethyläther-endocrocin-methylester wurde in einem Gemisch von 30 ccm Essigsäure-anhydrid und 20 ccm Eisessig gelöst und genau so wie beim Oxydieren des Emodin-trimethyläthers (s. o.) mit Chromsäure-Lösung (2.4 g Chromsäure, gelöst in 1.6 ccm Wasser und versetzt mit 10 ccm Eisessig) oxydiert; auch die Reinigung des Oxydationsproduktes geschah nach dem gleichen Verfahren. Aus heißem Wasser umgelöst, bildet das Produkt farblose Prismen vom Schmp. 181° (bestimmt durch Eintauchen in ein auf 170° vorgewärmtes Bad). Es ist in Äther, Alkohol, Aceton und warmem Wasser leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich.

4.410 mg Sbst.: 3.650 mg CO<sub>2</sub>, 1.700 mg H<sub>2</sub>O. — 3.87 mg Sbst.: 6.700 mg AgJ. — 0.0293 g Sbst.: 2.308 ccm 0.1-n. KOH (Phenol-phthalein).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 53.71, H 4.51, CH<sub>3</sub>O 23.14, Mol.-Gew. (Dicarbonsäure) 268.

Gef. „ 53.50, „ 4.31, „ 22.87, „ 254.

Methyläther-*iso*-cochenillesäure-trimethylester (V'): Dargestellt durch Einwirkung von Diazo-methan auf den oben erhaltenen Monomethylester. Farblose Prismen vom Schmp. 88° (aus Ligroin).

3.820 mg Sbst.: 7.945 mg CO<sub>2</sub>, 1.880 mg H<sub>2</sub>O. — 3.960 mg Sbst.: 12.58 mg AgJ.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 56.74, H 5.45, CH<sub>3</sub>O 41.91.

Gef. „ 56.72, „ 5.51, „ 41.97.

Methyläther-*iso*-cochenillesäure (VII): Dargestellt durch Verseifen des Monomethylesters mittels Kalilauge. Aus heißem Wasser umgelöst, bildet die Säure farblose, derbe Tafeln vom Schmp. 205° (im auf 190° vorgewärmten Bade). Sie ist in den gewöhnlichen Solvenzien leicht löslich.

3.792 mg Sbst. (bei 110° getrockn.): 7.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.25 mg H<sub>2</sub>O. — 0.0230 g Sbst.: 2.77 ccm 0.1-n. KOH (Phenol-phthalein).

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 51.95, H 3.97, Mol.-Gew. (Tricarbonsäure) 254.

Gef. „ 52.00, „ 3.69, „ „ 249.

Methyläther-*iso*-cochenillesäure-anhydrid (VIII): Dargestellt durch Erhitzen von Methyläther-*iso*-cochenillesäure auf 205°. Aus Benzol umgelöst, bildet das Anhydrid farblose Nadeln vom Schmp. 180°. Es ist leicht löslich in Aceton, Äther und heißem Benzol. Beim Schmelzen mit Resorcin unter Zusatz von Oxalsäure wird ein Produkt erhalten, das in alkalischer Lösung grün fluoresciert.

3.695 mg Sbst.: 7.585 mg CO<sub>2</sub>, 1.120 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 55.91, H 3.42. Gef. C 55.99, H 3.39.

### 311. Mitizo Asano und Yukio Kameda: Über die Reduktion der Pinastrinsäure und der Vulpinsäure (III. Mittel. über Flechten-Farbstoffe der Pulvinsäure-Reihe).

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Medical College Kanazawa, Japan.]

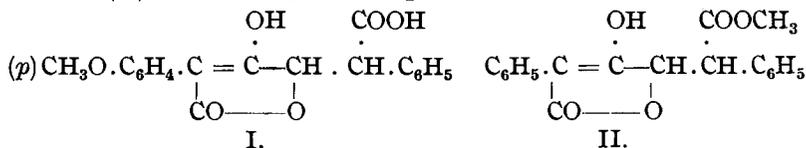
(Eingegangen am 10. Juli 1935.)

Bei der Reduktion von synthetischer Pinastrinsäure mit Zink und Eisessig haben wir<sup>1)</sup> vor kurzem den *p*-Methoxy-hydro-cornicularsäure-methylester in Form seines Semicarbazons (Schmp. 142—144°) isoliert. Da uns jetzt eine größere Menge Pinastrinsäure zur Verfügung stand, haben wir die Reduktion dieses Naturstoffes wiederholt, wobei wir nunmehr zwei scharf definierte Produkte (A und B) isolieren konnten.

Die Substanz A, farblose, neutrale Krystalle vom Schmp. 55—56°, erwies sich als identisch mit dem synthetischen Methylester der  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -phenyl- $\delta$ -[4-methoxy-phenyl]-butan- $\alpha$ -carbonsäure — ein weiterer Beweis für die früher aufgestellte Konstitutionsformel der Pinastrinsäure<sup>1)</sup>.

Die Substanz B, eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> und dem Zers.-Pkt. 218°, färbt sich mit Eisenchlorid indigoblau. Höchstwahrscheinlich ist sie *p*-Methoxy-dihydro-pulvinsäure, und es kommt ihr die Konstitution (I) zu.

Wird die Vulpinsäure in ähnlicher Weise reduziert, so ergibt sie, neben Hydro-cornicularsäure-methylester, eine amorphe, einbasische Säure, deren Analysen-Werte mit der Zusammensetzung C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> annähernd übereinstimmen. Die Säure färbt sich mit Eisenchlorid ebenfalls violettblau und scheint dieselbe Struktur wie die Substanz (B) zu besitzen. Wir erteilen ihr die Formel (II) einer Dihydro-vulpinsäure.



<sup>1)</sup> B. 67, 1522—1526 [1934].