

bei 0° nicht. Erst nach langem Trocknen über Phosphorpentoxyd erschienen mikroskopisch sichtbare, farblose Nadeln, die den Sirup völlig durchsetzten. *d*-Threose ist außerordentlich hygroskopisch und ihr Schmelzpunkt deswegen nicht charakteristisch (126–132°, unkor.).

Durch Lösen in kaltem absol. Alkohol und tropfenweises Versetzen mit Petroläther gelingt es, *d*-Threose umzufällen. Ein Produkt, das 3-mal auf diese Weise gereinigt war, zeigte in Wasser Mutarotation.

7 Min. nach der Auflösung ist $[\alpha]_D^{20} = (2.45^\circ \times 10) : (0.7657 \times 1.1) = +29.09^\circ$, nach 1½ Stdn. ist das Gleichgewicht: $[\alpha]_D^{20} = (+1.65^\circ \times 10) : (0.7657 \times 1.1) = +19.59^\circ$.

Ein durch Ozon-Spaltung des freien *d*-Xylals bereitetes Präparat zeigt 6 Min. nach der Auflösung $[\alpha]_D^{20} = +30.52^\circ$, nach 1¾ Stdn. ist Gleichgewicht erreicht: $[\alpha]_D^{20} = +19.82^\circ$.

d-Threose ist schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther, spielend löslich in Wasser. Ihr Geschmack ist angenehm süß.

d-Threose-osazon: Eine Probe der *d*-Threose wurde mit einem Überschuß an Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Nach 4-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur hatte sich ein reichlicher krystalliner Niederschlag gebildet, der aus Benzol umkrystallisiert werden konnte. Schmp. 164–165° (unkorr.).

0.0867 g Sbst.: 15.4 ccm N (23°, 719 mm).

$C_{16}H_{18}O_2N_4$ (298). Ber. N 18.79. Gef. N 18.95.

38. Richard Kuhn und Max Hoffer: Zur erweiterten Thieleschen Regel (Über konjugierte Doppelbindungen, XXII. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1931.)

Die Beobachtungen J. Thieles, wonach ein System von konjugierten Kohlenstoff-Doppelbindungen bei der Reduktion mit Amalgam 2 Wasserstoffatome in 1.4-Stellung addiert, sind durch Untersuchungen an den Diphenylpolyenen wesentlich erweitert worden. Es wurde gezeigt, daß beim Diphenylhexatrien 1.6-Addition, beim Tetraen 1.8-Addition und beim Pentaen 1.10-Addition stattfindet¹⁾. Da die Diphenylpolyene symmetrisch gebaut sind und der Übergang in die Dibenzylverbindungen mit einer Bevorzugung der den Phenylresten benachbarten Methingruppen hätte zusammenhängen können, erschien es uns wichtig die Geltungsgrenzen der Thieleschen Regel an unsymmetrischen Verbindungen, die eine größere Zahl konjugierter Doppelbindungen und keine aromatischen Substituenten enthalten, zu prüfen.

Für eine solche Prüfung kamen vor allem in Betracht die Octatriensäure und Decatetraensäure, über deren Synthese wir berichtet haben²⁾. Das Ergebnis ist, daß auch diese Säuren bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2 Wasserstoffatome vorzugsweise an die Enden des konjugierten Systems anlagern. Die Octatriensäure (I) geht unter 1.6-Addition über in eine Octadien-(3,5)-säure-(I) (II), deren Konstitution durch oxydativen Abbau zu Propionsäure und durch die Analyse des Absorptions-

¹⁾ R. Kuhn u. A. Winterstein, *Helv. chim. Acta* **11**, 123 [1927/28].

²⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, *B.* **63**, 2164 [1930].

spektrums bewiesen wurde. Der optische Konstitutionsbeweis, für den wir den HHrn. K. W. Hausser und A. Smakula herzlichen Dank aussprechen, gründet sich auf die Lage des Absorptionsmaximums, die mit der für 2 konjugierte Doppelbindungen erwarteten Lage übereinstimmt, und auf die Unabhängigkeit der Absorptionskurve vom Lösungsmittel beim Übergang von Hexan zu Alkohol. Diese Unabhängigkeit tritt bei ungesättigten Carbonsäuren auf, wenn die Konjugation der Carboxylgruppe mit den Doppelbindungen unterbrochen ist. Käme unserer Dihydro-säure die Konstitution III zu, so wäre, wie bei Crotonsäure, Sorbinsäure u. a., eine beträchtliche Änderung

- I. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$
- II. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$
- IV. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$
- VI. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$

der Absorptionskurven beim Übergang von Hexan zu Alkohol zu erwarten. Die Möglichkeit, auf Grund der Absorptionsspektren zwischen den Formeln II und III zu entscheiden, ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß beide Verbindungen beim oxydativen Abbau Propionsäure, Oxalsäure und Malonsäure, also dieselben Spaltstücke, liefern würden, und daß auch auf Grund der Molrefraktion eine sichere Entscheidung kaum möglich ist, da in jedem Falle konjugierte Doppelbindungen vorliegen (in II $>\text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{C} <$, in III $>\text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{O}$).

Unter der Einwirkung von kochender Lauge lagert sich die ölige Dien-säure (II) in eine sehr schön krystallisierende isomere Säure um, die als Octadien-(2.4)-säure-(I) (IV) anzusprechen ist, da sie sich im Absorptionsspektrum vollkommen der Sorbinsäure anschließt und beim oxydativen Abbau Buttersäure liefert. Das Neuartige an dieser Fittigschen Umlagerung³⁾ ist, daß sich gleichzeitig zwei Doppelbindungen in Konjugation zur Carboxylgruppe begeben.

Aus der Decatetraen-(2.4.6.8)-säure-(I) (V) haben wir durch Reduktion mit Natrium-amalgam eine schön krystallisierende Dihydro-säure erhalten, die beim Abbau mit Kaliumpermanganat sehr viel Propionsäure liefert. Aus dem Absorptionsspektrum ist auf das Vorliegen von 3 konjugierten Doppelbindungen zu schließen, die offenbar nicht mit der Carboxylgruppe konjugiert sind, da die Absorptionskurven in Hexan und in Alkohol praktisch übereinstimmen. Daraus folgt für die erhaltene Dihydro-säure die Konstitution einer Decatrien-(3.5.7)-säure-(I) (VI), die durch 1.8-Addition entstanden ist.

Nach den Untersuchungen von J. T. Evans und E. H. Farmer⁴⁾, von A. A. Goldberg und R. P. Lindstead⁵⁾ und insbesondere von H. Burton und Ch. K. Ingold⁶⁾ ist es nicht wahrscheinlich, daß die von uns untersuchten Säuren ausschließlich unter 1.6- und 1.8-Addition reagieren. In diesen

³⁾ R. Fittig, B. 24, 82 [1891], 26, 40 [1893], 27, 2676 [1894]; A. 288, 47, 279 [1894].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 1644.

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 2343.

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2022.

Untersuchungen ist nämlich gezeigt worden, daß die Reduktion der Sorbinsäure mit Amalgam nicht nur, wie frühere Forscher angenommen hatten, unter 1.4-Addition verläuft, sondern daß daneben in beträchtlicher Menge 1.2-Addition unter Bildung von Hexen-(4)-säure-(1) stattfindet. Dies ist bei unsymmetrischen Polyen-carbonsäuren der untersuchten Art allgemein zu erwarten. Wir halten es daher für wahrscheinlich, daß bei unseren Versuchen aus der Octatriensäure auch eine Octadien-(4.6)-säure-(1) und aus der Decatetraensäure eine Decatrien-(4.6.8)-säure-(1) entsteht, aber nicht in überwiegender Menge, da diese Säuren beim oxydativen Abbau Essigsäure liefern müßten, die uns neben der Propionsäure nicht hätte entgehen können, wenn sie in größeren Mengen aufgetreten wäre⁷⁾. Es sind bei Trien- und Tetraensäuren noch weitere Wege der Amalgam-Hydrierung formelmäßig möglich und teilweise auch theoretisch zu erwarten, die bei Fortführung der Untersuchung zu berücksichtigen sein werden. Ebenso bleibt die Frage, ob die erhaltenen Dihydro-säuren nur *trans*- oder auch *cis*-Bindungen enthalten, vorläufig offen.

Die Ausbeuten an analysenreinen Dihydro-säuren, die wir erhalten haben, betragen 50–65 % d. Th. Der Rest findet sich in Form höhermolekularer, vorzugsweise dimerer Reaktionsprodukte wieder. Unter diesen wurde etwas näher untersucht das Nebenprodukt der Reduktion von Sorbinsäure mit Natrium-amalgam, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_{18}O_4$ ($2C_6H_8O_2 + 2H$) entspricht. Diese „Dihydro-disorbinsäure“, ein zähes Öl, ist offenbar nicht einheitlich, aber aliphatisch gebaut, da nach der katalytischen Hydrierung der Säure und ihres Methylesters 2 Doppelbindungen vorliegen. Die „Dihydro-disorbinsäure“ verdankt ihre Entstehung vermutlich einer pinakon-artigen Kondensation von 2 Sorbinsäure-Molekeln, die erst ein Wasserstoff-Atom aufgenommen haben. Ihre Zusammensetzung dürfte den verschiedenen Formulierungen entsprechen, die H. Burton und Ch. K. Ingold⁸⁾ für ein aus β -Methyl-sorbinsäure in krystallisierter Form erhaltenes analoges Produkt erörtert haben.

Beschreibung der Versuche.

Octadien-(3.5)-säure-(1).

25 g Octatrien-(2.4.6)-säure-(1) werden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 3–4-proz. Natrium-amalgam (etwa 50% Überschuß) reduziert. Das Amalgam wird in kleinen Anteilen unter Kühlung mit Leitungswasser zugesetzt und die Lauge von Zeit zu Zeit durch verd. Schwefelsäure abgestumpft. Die Operation ist nach 2–3 Stdn. beendet. Zur Isolierung der Dihydro-säure wird angesäuert, ausgeäthert, die getrocknete Äther-Lösung verdampft und im Vakuum destilliert. Unter 11 mm gehen bei 134–135° 16 g Octadiensäure über (65 % d. Th.). Die Octadien-(3.5)-säure-(1) ist ein farbloses, nahezu geruchloses Öl von scharfem Geschmack. Sie erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei etwa +2°. An der

⁷⁾ Ohne Reinigung über das Bleisalz enthielt das propionsaure Silber aus der Dihydro-triensäure etwa 1% Ag zuviel, entsprechend einem Gehalt von etwa 20% Silberacetat.

⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 2022, u. zw. S. 2037.

Luft verwandelt sie sich bald in einen zähen Sirup, der sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst.

3.724 mg Sbst.: 9.315 mg CO₂, 2.81 mg H₂O. — 2.851 mg Sbst.: 7.16 mg CO₂, 2.135 mg H₂O.

C₈H₁₂O₂ (140.1). Ber. C 68.52, H 8.64. Gef. C 68.22, 68.49, H 8.44, 8.38.

$d_4^{17.5} = 0.9703$, $n_D^{17.5} = 1.4852$. — Mol.-Refr. ber. für C₈H₁₂O₂ $d_4^{17.5}$ 39.75, gef. 41.41. — Exaltation = 1.66.

Über das Chlorid, das durch Umsetzung mit Thionylchlorid bereitet wurde, läßt sich unschwer das Amid der Octadiensäure gewinnen, das aus Wasser in silberglänzenden Blättchen krystallisiert und bei 124° (korr.) schmilzt.

3.626 mg Sbst.: 0.310 ccm N (19°, 759 mm).

C₈H₁₃ON (139.1). Ber. N 10.07. Gef. N 9.98.

Bei vorsichtiger Oxydation der Octadiensäure in soda-alkalischer Lösung mit der für 8 O-Atome berechneten Menge verd. Kaliumpermanganat erhält man gegen 70% d. Th. Propionsäure, die über das Bleisalz gereinigt und als Silbersalz gewogen wurde.

5.767 mg Silbersalz: 3.429 mg Ag.

C₃H₅O₂Ag (180.9). Ber. Ag 59.63. Gef. Ag 59.48.

Octadien-(2.4)-säure-(1).

Die flüssige Octadien-(3.5)-säure wird mit 10 Tln. 15-proz. Natronlauge 2–3 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten säuert man die tiefbraune Lösung an. Dabei scheidet sich ein braunes Öl aus, das bei mehrstündigem Stehen in der Kälte zu einem Krystallbrei erstarrt, der auf Ton abgepreßt werden kann. Vorteilhafter ist es, das Öl in Äther aufzunehmen, zu trocknen und im Vakuum zu destillieren. Der Vorlauf (134–138°, 11 mm) besteht zur Hauptsache aus unverändertem Ausgangsmaterial. Bei längerem Kühlen auf 0° krystallisiert daraus eine kleine Menge der umgelagerten Dien-säure. Der Lauf von 138–145° (11 mm) erstarrt nahezu vollständig und besteht zur Hauptsache aus Octadien-(2.4)-säure (Ausbeute: 20%). Diese Säure krystallisiert aus Petroläther und aus verd. Methanol in farblosen, stark glänzenden, flachen Prismen und schmilzt bei 74° (korr.). Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, in Wasser nahezu unlöslich.

4.259 mg Sbst.: 10.64 mg CO₂, 3.23 mg H₂O. — 4.393 mg Sbst.: 11.03 mg CO₂, 3.315 mg H₂O.

C₈H₁₂O₂ (140.1). Ber. C 68.52, H 8.64. Gef. C 68.14, 68.46, H 8.49, 8.44.

Bei der Oxydation mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung erhielten wir reichlich Buttersäure, die als Silbersalz zur Analyse gelangte.

5.798 mg Sbst.: 3.222 mg Ag. — 5.468 mg Sbst.: 3.026 mg Ag.

C₄H₇O₂Ag (194.9). Ber. Ag 55.36. Gef. Ag 55.58, 55.36.

Decatrien-(3.5.7)-säure-(1).

2.4 g Decatetraensäure werden in der angegebenen Weise mit Natriumamalgam reduziert, wobei man mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit des Natriumsalzes zweckmäßig in größerer Verdünnung arbeitet. Beim Ansäuern fällt die Dihydro-säure krystallisiert aus. Zur Reinigung wird mehrmals aus Benzin (Sdp. 70–80°) umkrystallisiert, woraus man die Substanz

in schönen, farblosen Prismen erhält, die bei 94° erweichen und bei 96° (Berl, korr.) klar schmelzen. Die Ausbeute an reiner Triensäure beträgt 1.2 g (50% d. Th.).

3.976 mg Sbst.: 10.565 mg CO_2 , 2.94 mg H_2O . — 3.917 mg Sbst.: 10.36 mg CO_2 , 2.90 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.1). Ber. C 72.25, H 8.49. Gef. C 72.44, 72.14, H 8.47, 8.48.

Die bei vorsichtiger Oxydation mit verd. Kaliumpermanganat-Lösung reichlich auftretende Propionsäure wurde in das Silbersalz übergeführt.

5.236 mg Sbst.: 3.112 mg Ag. — 4.372 mg Sbst.: 2.600 mg Ag.

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$ (180.9). Ber. Ag 59.63. Gef. Ag 59.44, 59.50.

„Dihydro-disorbinsäure“.

35 g Sorbinsäure wurden, wie bei der Octatriensäure angegeben, mit einem Überschuß von etwa 50% Natrium-amalgam reduziert. Wir erhielten 19 g Dihydro-sorbinsäure (Gemisch von Hexen-(3)-säure-(1) und Hexen-(4)-säure) und 8–10 g eines zähen Sirups, der nicht ganz unzersetzt bei $220\text{--}230^{\circ}$ (11 mm) destillierte. Durch Aufnehmen in verd. Sodalösung und Ausäthern wurde von etwas Neutralprodukt getrennt und die beim Ansäuern ausfallende ölige Säure erneut destilliert ($209\text{--}211^{\circ}$, 2.5 mm; Ausbeute 5 g). Das Präparat stellt einen sehr zähen, gelblichen Sirup dar, der bei starkem Abkühlen glasig erstarrt. In Wasser ist er unlöslich, von Sodalösung wird er unter Aufschäumen leicht aufgenommen. Silber-, Blei- und Kupfersalze wurden als amorphe Niederschläge erhalten. Der Brechungsindex betrug bei Präparaten verschiedener Darstellung übereinstimmend $n_D^{21} = 1.490$.

4.103 mg Sbst.: 9.535 mg CO_2 , 2.915 mg H_2O . — 4.113 mg Sbst.: 9.59 mg CO_2 , 2.86 mg H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226.1). Ber. C 63.59, H 8.01. Gef. C 63.38, 63.59, H 7.95, 7.78.

Als Äquivalentgewicht wurden Werte von 120–130 gefunden, während sich für eine 2-basische Säure 113.07 berechnet. Brom in Eisessig wird nicht entfärbt, doch wurden bei katalytischen Hydrierungen in verd. Alkali und in Alkohol mit PtO_2 1.65–1.83 Mole Wasserstoff (ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$) aufgenommen. Bei der Oxydation, die unter verschiedenen Bedingungen mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und anderen Mitteln ausgeführt wurde, erhielten wir als wasserdampf-flüchtigen Anteil lediglich Essigsäure (etwa 50% d. Th.), daneben undefinierte Sirupe und kleine Mengen Oxalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung erhielten wir einen Ester, von dem $\frac{2}{3}$ konstant bei $169\text{--}170^{\circ}$ (11 mm) übergingen, der Rest bis 190° . Der Ester vom Sdp. $169\text{--}170^{\circ}$ stellt ein farbloses, schwach süßlich riechendes, bewegliches Öl dar.

2.504 mg Sbst.: 6.085 mg CO_2 , 1.90 mg H_2O . — 2.889 mg Sbst.: 7.01 mg CO_2 , 2.20 mg H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (254.2). Ber. C 66.20, H 8.72. Gef. C 66.22, 66.18, H 8.49, 8.52.

$n_D^{25} = 1.4645$, $d_4^{25} = 1.0138$. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ M.-R.} = 69.22$. Gef. M.-R. = 69.18.

Nach dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung enthält der Ester 2 Doppelbindungen. 0.798 g Sbst. mit 30 mg PtO_2 in Alkohol verbrauchten 134.6 ccm (0° , 760 mm), statt ber. 140.9 ccm Wasserstoff. Aus dem Ester wird durch Verseifen mit 10-proz. alkoholischer oder wäßriger Kalilauge die

sirupöse Säure zurückerhalten, die aber weniger einheitlich siedet als vorher. Die höhersiedenden Anteile zeigen Ansätze zur Krystallisation. Die Analyse weist auf partiellen Abbau hin.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns durch Überlassung von Apparaten unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank.

**39. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa:
Untersuchungen über Flechtenstoffe, IX. Mitteil.: Über Diffracta-
säure, eine Monomethyläther-barbatinsäure.**

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

(Eingegangen am 28. Dezember 1931.)

Hesse¹⁾ hatte in einer Flechte *Usnea* aus Ostafrika, angeblich *Usnea longissima* Ach., eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_7$ entdeckt, die er Dirhizoninsäure nannte. Die Säure schmolz bei 189° , also nur um einige Grade höher als Barbatinsäure (Schmp. 186°)²⁾, von der sie sich aber durch einen Mehrgehalt von einem Methyl, ferner durch die Leichtlöslichkeit des Kaliumsalzes und die Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes unterscheidet.

Hesse faßte diese Säure auf als durch Kondensation von zwei Mol. Rhizoninsäure entstanden, da er aus ihr beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl und β -Orcin, beim anhaltenden Kochen mit Barytwasser β -Orcin-monomethyläther und Kohlensäure erhielt. Abgesehen davon, daß die Existenz eines Orthodepsids in der Natur zweifelhaft ist, reicht Hesses Beweisführung noch nicht dazu aus, daß man seine Säure als Dirhizoninsäure ansprechen müßte, im besonderen da er für seinen sog. β -Orcin-monomethyläther weder Analysenzahlen noch Schmelzpunkt angegeben hat.

Vor mehreren Jahren hatte nun der eine von uns³⁾ aus einer japanischen Flechte *Usnea diffracta*, Wain.⁴⁾ eine Säure isoliert, die er damals für Barbatinsäure hielt. Bei der erneuten Untersuchung derselben Flechte hat es sich jedoch gezeigt, daß es sich um eine von der Barbatinsäure verschiedene Säure handelt. Sie schmilzt bei $189-190^{\circ}$, färbt sich mit Eisenchlorid blau, gibt aber mit Chlorkalk keine Farbenreaktion. Das Kaliumsalz ist leicht löslich in Wasser, das Natriumsalz dagegen darin ziemlich schwer löslich. Gegen kochendes Barytwasser ist die Säure auffallend beständig, während Barbatinsäure, wie Hesse hervorhebt, dadurch leicht gespalten wird. Die Säure enthält zwei Methoxylgruppen und wird beim Kochen mit Alkalilauge glatt in Monomethyläther-rhizoninsäure⁵⁾, β -Orcin und Kohlen-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **73**, 120 [1906].

²⁾ Nach Pfau: Schmp. 191° (Bloc Maquenne); vergl. Helv. chim. Acta **11**, 871.

³⁾ Journ. pharmac. Soc. Japan **1926**, No. 533.

⁴⁾ Mir scheint diese Flechte sehr nahe verwandt oder sogar identisch zu sein mit *Usnea plicata* v. *annulata* Müll. Arg. Y. Asahina.

⁵⁾ Über die Benennung der Rhizoninsäure und Iso-rhizoninsäure vergl. Pfau, Helv. chim. Acta **11**, 864.