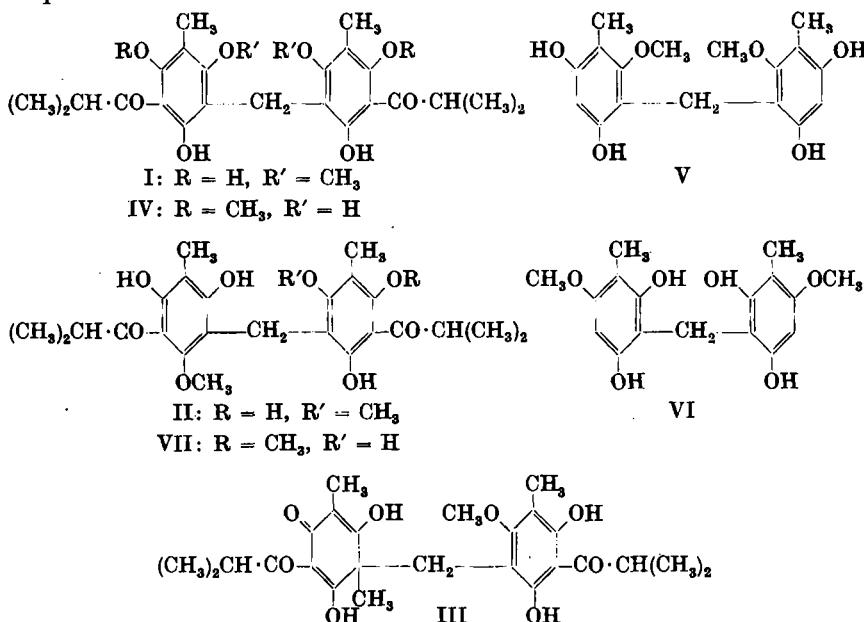


378. Wolfgang Riedl: Zur Konstitution des α - und β -Kosins¹⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München]
(Eingegangen am 10. August 1956)

Es wird die von A. R. Todd und Mitarb. für α -Kosin vorgeschlagene Konstitution als 5,5'-Methylen-bis-[2,6-dihydroxy-4-methoxy-3-methyl-isobutyrophenon] (I) durch Synthese überprüft. Aus der Nicht-Identität mit I folgt für α -Kosin die alternative Konstitution als 5,5'-Methylen-bis-[4,6-dihydroxy-2-methoxy-3-methyl-isobutyrophenon] (IV).

Im Koso, den getrockneten weiblichen Blüten von *Hagenia abyssinica* (Rosaceae), sind eine Reihe von Anthelmintica enthalten, die den Filix-Körpern in vieler Beziehung ähneln, an Stelle von Buttersäure aber Isobuttersäure enthalten. Die Koso-Inhaltsstoffe wurden zuletzt von A. R. Todd und Mitarb.²⁾ untersucht, die für α - und β -Kosin die Konstitutionen I und II, und für deren eigentliche Muttersubstanz, das sog. Protokosin, die Konstitution III vorschlugen. Sie wiesen insbesondere auf die Ähnlichkeit des α -Kosins mit ψ -Aspidin hin.



Die Kosine sollten dann aus Protokosin (III) durch eine ähnliche C-Methyl/O-Methyl-Umlagerung entstehen²⁾, wie sie R. Boehm³⁾ für Aspidin/ ψ -Aspidin angenommen hatte⁴⁾.

¹⁾ VII. Mitteil. über Bestandteile von *Filix max* und Analoga; VI. Mitteil.: W. Riedl u. R. Mitteldorf, Chem. Ber. 89, 2595 [1956], voranstehend.

²⁾ A. J. Birch u. A. R. Todd, J. chem. Soc. [London] 1952, 3102; dort frühere Literatur.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. 329, 321 [1903].

⁴⁾ W. Riedl u. R. Mitteldorf, Chem. Ber. 89, 2595 [1956]; voranstehend.

Die Konstitution I für α -Kosin ließ sich durch Synthese nachprüfen: Durch Kondensation von 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther mit Isobutyronitril nach Hoesch wurde 2,6-Dihydroxy-4-methoxy-3-methyl-isobutyrophenon erhalten (UV-Spektren vergl. l. c.⁵). Die Kondensation mit Formaldehyd in alkalischer Lösung ergab I, dessen Eigenschaften (Schmp. 192–193°, in Alkohol grüne Eisenchlorid-Reaktion) aber nicht dem α -Kosin, sondern, wie zu erwarten, dem Methylen-bis-aspidinol (I-Analogon mit *n*-Butyryl-Resten⁴) entsprachen.

Daraus läßt sich, ähnlich wie bei ψ -Aspidin⁴), ableiten, daß α -Kosin die alternative Konstitution IV besitzen muß. IV erklärt ebenfalls alle Reaktionen des α -Kosins²), auch die Beständigkeit gegen Diazoamidobenzol (vergl. „Boehmsche Regel“⁴). Bemerkenswert ist jedoch die Bildung von V²) aus α -Kosin (IV) bei der Reduktion mit Natriumamalgam.

Hierbei werden die Acyl-Reste als Isobutyraldehyd abgespalten und der resultierende Methylen-bis-[2-methyl-phloroglucin-1-methyläther] (V) durfte als zusätzlicher Beweis dafür gelten, daß auch α -Kosin selbst, gemäß I, die Methoxyl-Gruppen in *o*-Stellung zur Methylen-Brücke enthält²).

Man muß nun annehmen, daß sich das aus IV ursprünglich entstehende VI im Verlauf der Reaktion isomerisiert zum stabilen⁶) V.

Für β -Kosin²) ergibt sich dann die Konstitution VII. Nach den Erfahrungen bei Rottlerin und den Filixkörpern, besonders bei Aspidin/ ψ -Aspidin⁴), erscheint es angezeigt, nun auch die Bildung der Kosine aus Protokosin als eine einfache Disproportionierungs-Reaktion zu deuten. Das Protokosin dürfte demnach eine mindestens dreikernige Verbindung darstellen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

2,6-Dihydroxy-4-methoxy-3-methyl-isobutyrophenon: Die analog der Aspidinol-Synthese von P. Karrer und F. Widmer⁷) durchgeführte⁸) Umsetzung von 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther mit Isobutyronitril nach Hoesch ergab das Isobutyryl-Analogon (Ausb. 37% d. Th.). Die Verbindung kristallisierte aus Benzol in zu Büscheln vereinten, gelblichen Prismen vom Schmp. 141–142°, aus viel heißem Wasser in zentimeterlangen, dünnen, gelblichen Nadeln. In Alkohol erhält man, wie mit Aspidinol⁵), eine tiefgrüne Eisenchlorid-Reaktion.

$C_{12}H_{14}O_4$ (224.2) Ber. C 64.26 H 7.19 Gef. C 64.37 H 7.59

UV-Spektren vergl. l. c.⁵).

5,5'-Methylen-bis-[2,6-dihydroxy-4-methoxy-3-methyl-isobutyrophenon] (I): Die wie bei Methylen-bis-aspidinol⁴) durchgeführte Kondensation mit Formaldehyd in alkalischer Lösung ergab I (49% d. Th.), das aus absol. Methanol in gelblichen Nadelbüscheln vom Schmp. 192–193° kristallisierte und in alkoholischer Lösung eine grüne Eisenchlorid-Reaktion zeigte (α -Kosin²): Schmp. 158°, rotbraune Eisenchlorid-Reaktion).

$C_{25}H_{32}O_8$ (460.5) Ber. C 65.20 H 7.00 Gef. C 65.50 H 7.38

⁵) W. Riedl u. R. Mitteldorf, Chem. Ber. 89, 2591 [1956].

⁶) In der Tat entsteht nach R. Boehm (Liebigs Ann. Chem. 829, 269 [1903]) bei der Kondensation von 2-Methyl-phloroglucin-1-methyläther (zwei freie Kernstellen) mit Formaldehyd, stets nur ein Produkt, und zwar V.

⁷) Helv. chim. Acta 3, 392 [1920]. ⁸) Mit cand. chem. Hans Zeebelein.