

Beim Erkalten scheidet die Lösung farblose Nadeln vom Schmp. 175° ab. Diese sind in den meisten Lösungsmitteln schwerer löslich als Everninsäure, und ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht violettrot, sondern gelblich. Diese Eigenschaften stimmen vollständig mit denen der Fischer-Hoeschschen β -Methyläther-orsellinsäure⁶⁾ überein.

0.0499 g Sbst.: 0.1087 g CO₂, 0.0244 g H₂O:
 $C_9H_{10}O_4$. Ber. C 59.31, H 5.53. Gef. C 59.41, H 5.47.

114. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XII. Mitteil.: Synthese der Diffractasäure.

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

(Eingegangen am 3. März 1932.)

Läßt man Dimethyläther- β -orcin-carbonsäure-chlorid (Dimethyläther-rhizoninsäure-chlorid) auf β -Orcin-carbonsäure-methylester (Atrarsäure) in alkalischer Lösung einwirken, so erhält man ein Depsid, das sich als identisch mit dem Diffractasäure-methylester erweist. Beim partiellen Verseifen des letzteren läßt sich die Diffractasäure selbst gewinnen, wodurch die von uns aufgestellte Konstitutionsformel¹⁾ endgültig bewiesen wird.

Diffractasäure-methylester: 1 g Diffractasäure (aus Usnea diffracta) wird in 100 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit ätherischem Diazo-methan (aus 0.5 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Wenn die sofort eingetretene Stickstoff-Entwicklung nachläßt und die Lösung eine bleibende gelbe Farbe annimmt, wird der Überschuß an Diazo-methan durch Zusatz von Eisessig zersetzt, die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat-Lösung geschüttelt und verdampft. Beim Umkristallisieren des Rückstandes aus Alkohol werden farblose Nadeln vom Schmp. 127–128° erhalten. Sie lösen sich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und Äther, ziemlich schwer in kaltem Methanol und Alkohol. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Spuren Eisenchlorid rotviolett.

0.0615 g Sbst.: 0.1456 g CO₂, 0.0326 g H₂O.
 $C_{21}H_{24}O_7$. Ber. C 64.91, H 6.23. Gef. C 64.59, H 5.93.

Synthese der Diffractasäure: 4.6 g β -Orcin-carbonsäure-methylester (aus Atranorin) werden in 27 ccm (1 Mol.) n-Natronlauge gelöst und mit 27 ccm Aceton versetzt; bei –5° wird dann eine Lösung von Dimethyläther- β -orcin-carbonsäure-chlorid (aus 5 g Dimethyläther- β -orcin-carbonsäure und Thionylchlorid) in 27 ccm Aceton unter starkem Turbinieren tropfenweise hinzugefügt. Hiernach wird das Umrühren bei Zimmer-Temperatur noch etwa 1 Stde. fortgesetzt. Dann wird die Lösung angesäuert und mit 50 ccm Wasser verdünnt, wobei sich eine klebrige Substanz ausscheidet, die durch Schütteln unter Zusatz von etwa 100 ccm Alkohol aufgelöst wird. Bald scheiden sich aus der Lösung farblose Krystalle ab, die, aus Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 127–128°

⁶⁾ A. 391, 347.

¹⁾ B. 65, 175 [1932].

bilden; eine Mischprobe mit Diffractasäure-methylester zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Ausbeute 1.3 g.

0.0523 g Sbst.: 0.1239 g CO₂, 0.0281 g H₂O. — 0.0379 g Sbst.: 0.0681 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₆O₆(OCH₃)₂. Ber. C 64.91, H 6.23, CH₃O 23.97.
Gef. .. 64.63, .. 6.01, .. 23.72.

0.3 g synthetischer Ester werden in 3 ccm 3-proz. Kalilauge gelöst und 15 Min. auf dem Wasserbade (95°) erwärmt. Nach dem Erkalten wird angesäuert und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wird mit Kaliumcarbonat-Lösung geschüttelt, die letztere angesäuert und mit Äther extrahiert. Die im Äther gelöste, saure Substanz bildet nach dem Umkristallisieren aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 189—190°. Ausbeute 0.25 g. Sie sind leicht löslich in Aceton, Äther und Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Benzol und Chloroform. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau. Die Säure ist leicht löslich in Kaliumcarbonat, mit Soda bildet sie ein schwerlösliches Natriumsalz.

0.0418 g Sbst.: 0.0978 g CO₂, 0.0230 g H₂O. — 0.0162 g Sbst.: 0.0202 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0314 g Sbst. neutralisiert. 0.84 ccm 0.1-n. KOH.

C₁₈H₁₆O₆(OCH₃)₂. Ber. C 64.14, H 5.93, CH₃O 16.58, Molgew. 374.
Gef. .. 63.81, .. 6.16, .. 16.46, .. 372.

115. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XIII. Mitteil.: Über Olivetorsäure (II.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
(Eingegangen am 3. März 1932.)

Bei der längeren Behandlung mit überschüssigem Diazo-methan in Aceton-Lösung wird die Olivetorsäure, wie wir¹⁾ schon gezeigt haben, in Dimethyläther-olivetonid und Dimethyläther-olivetol-carbonsäure-methylester gespalten. Wird die Olivetorsäure in ätherischer Lösung mit Diazo-methan kurze Zeit behandelt, so liefert sie einen Dimethyläther-methylester. Da der letztere sich mit Eisenchlorid rotviolett färbt, so ist eine dem Carbonyl benachbarte Hydroxylgruppe noch frei. Beim Kochen mit Ameisensäure wird der Ester in Monomethyläther-olivetonid (I) und eine nicht krystallisierende Substanz, die Olivetol-monomethyläther zu sein scheint, gespalten. Dagegen wird er beim Verseifen mit verd. alkohol. Kalilauge in Monomethyläther-olivetonid und o-Monomethyläther-olivetol-carbonsäure-methylester (II) gespalten. Daß der letztere die Methoxylgruppe in *ortho*-Stellung zum Carboxyl trägt, ist daraus ersichtlich, daß er sich mit Eisenchlorid nicht färbt und erst durch Erwärmen mit stärkerer Kalilauge verseift wird. Hieraus folgt, daß das *p*-ständige Hydroxyl der Olivetol-carbonsäure mit Olivetonsäure (resp. dem

¹⁾ B. 65, 475 [1932].