

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).

C₁₈H₁₆O₄(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 Umkrystallisieren 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.).

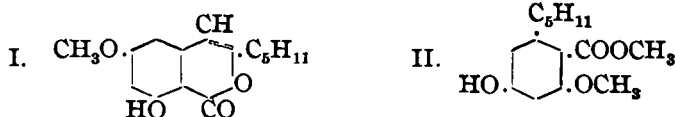
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(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].

Lactol derselben) ester-artig verbunden ist und die von uns l. c. aufgestellte Konstitutionsformel nunmehr als bewiesen angesehen werden darf.



Dimethyläther-olivetersäure-methylester: 5 g Olivetersäure (aus *Alectoria divergens*) werden in 150 ccm absol. Äther gelöst, mit ätherischem Diazo-methan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt und bei Zimmer-Temperatur 3 Stdn. stehen gelassen. Dann wird der Überschuß an Diazo-methan durch Zusatz von Eisessig beseitigt und der Äther verdampft. Beim Umkrystallisieren des sirupösen Rückstandes aus Alkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 123°. Ausbeute 3 g. Sie lösen sich leicht in warmem Alkohol, schwer in kaltem. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid purpurviolett. Durch Chlorkalk wird sie nicht gefärbt.

0.0510 g Sbst.: 0.1266 g CO₂, 0.0348 g H₂O. — 0.0856 g Sbst.: 0.1156 AgJ (nach Zeisel).

C₂₂H₂₂O₆(OCH₃)₂. Ber. C 67.66, H 7.45, CH₃O 18.10.

Gef. „ 67.70, „ 7.64, „ 17.83.

Spaltung des Dimethyläther-olivetersäure-methylesters mittels Ameisensäure: 1 g Dimethyläther-ester wird in 10 ccm Ameisensäure (95-proz.) gelöst und 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Dann wird die Lösung in 1 l Wasser eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle bilden nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 57°, deren alkohol. Lösung sich mit Eisenchlorid purpurviolett färbt. Sie lösen sich in Alkalilauge, werden aber durch Kohlensäure aus der Lösung wieder ausgefällt.

0.0643 g Sbst.: 0.1614 g CO₂, 0.0396 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 68.68, H 6.92. Gef. H 68.46, H 6.89.

Dieselbe Substanz läßt sich auch erhalten, wenn man 0.5 g Olivetonid kurze Zeit mit Diazo-methan (aus 1 ccm Nitroso-methylurethan) behandelt. Es unterliegt also keinem Zweifel, daß es sich hier um Monomethyläther-olivetonid handelt.

Die ameisensäure-haltige Mutterlauge wird mit Bicarbonat neutralisiert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein eigentümlich phenolisch riechendes Öl zurück. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und löst sich leicht in Alkalilauge, schwer in Soda. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Verseifung des Dimethyläther-olivetersäure-methylesters mittels Alkalis: 3 g Ester werden in 100 ccm 2-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und 30 Min. auf dem Wasserbade erhitzt; dann wird die Lösung in 5 l Wasser eingegossen und über Nacht stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedene Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 57°, und eine Mischprobe mit dem oben dargestellten Monomethyläther-olivetonid zeigt keine Depression des Schmelzpunktes.

Das wäßrige Filtrat wird ausgesalzen und ausgeäthert. beim Verdampfen des Äthers bleibt ein farbloses Öl zurück, das in Sodalösung unlös-

lich, in Alkalilauge aber leicht löslich ist. Das Öl wird in 20-proz. Kalilauge gelöst und auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt; nach dem Sättigen mit Kohlensäure und Schütteln mit Äther wird angesäuert und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit geglühtem Glaubersalz scharf getrocknet und dann vorsichtig verdampft. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus Benzol erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 105°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit salzsäure-haltigem Wasser spaltet die Substanz leicht Kohlensäure ab.

0.0529 g Sbst.: 0.1274 g CO₂, 0.0366 H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.68, H 7.74.

116. Franz Vieböck: Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen auf acidimetrischem Wege,

II. Mitteil.: Halb-mikro-bestimmung.

[Aus d. Pharmaz.-chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 17. Februar 1932.)

Bei dem Versuch, die vor kurzem beschriebene Methode zur Bestimmung des Chlors und Broms¹⁾ mit kleinsten Einwaagen auf die Analyse von Substanzmengen zu übertragen, die auf einer gewöhnlichen Analysenwaage noch mit hinreichender Genauigkeit gewogen werden können, ergab sich angenehmerweise, daß eine glatte Anwendung der ganzen Arbeits-Methodik möglich ist. Irgendwelche neue Momente oder Schwierigkeiten bei der praktischen Ausführung treten nicht auf. Im Gegenteil, die Ausführung wird bedeutend leichter, so daß auch der maßanalytisch Ungeübte sehr leicht die richtige Form trifft. Man darf ruhig sagen, daß sich die optimalen Bedingungen für die Bestimmung des Halogens, gerade mit den Bedingungen einer „Halb-mikro-methode“ decken. Als untere Grenze der Einwaage wählt man bei den halogen-reichsten Substanzen etwa 20 mg, als obere Grenze etwa 50 mg für halogen-arme Verbindungen. Weitaus die überwiegende Zahl von Einwaagen kommt also in einen Bereich, bei dem der Wägefehler mit einer guten, 0.1 mg noch sicher anzeigenden Waage schon so klein wird, daß er vernachlässigt werden kann. Die Titration der entstandenen Halogenwasserstoffsäure wird mit $\frac{1}{40}$ -n. Lauge durchgeführt, und nur in den seltensten Fällen, in denen nur wenige Prozente Halogen in der Substanz vorliegen, wird man zur Verkleinerung des Ablesefehlers mit $\frac{1}{100}$ -n. Lauge titrieren.

Bezüglich der Zusammensetzung des übergelassenen Gasgemisches bei chlor-haltigen Verbindungen muß erwähnt werden, daß bei der Halb-mikro-methode die Tendenz zur Bildung von Chlordioxyd steigt. Infolge der notwendig gewordenen Erhöhung der Menge des vorgelegten Wasserstoff-superoxyds wird bei der gleichzeitig länger anhaltenden Bildung von Kohlendioxyd die Vorlage-Flüssigkeit viel schwerer von der absorbierten Kohlensäure wieder befreit. Das Durchleiten von Luft nach der Verbrennung würde dann

¹⁾ F. Vieböck, B. 65, 493 [1932]. — Ergänzend sei zu dieser Mitteilung nachgetragen, daß der Passus „An die mikro-chemische Arbeitsweise wurde das Verfahren noch nicht angepaßt“ sich nur auf die maßanalytische Ausführung beziehen soll; bezüglich der gravimetrischen Ausführung siehe: Dieterle, Arch. Pharmaz. 261, 73 [1923]; H. Nomura u. J. Murai, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 217 [1924]; C. 1924, I 2721.