

p-Methyläther-olivetonensäure-methylester: Dargestellt durch Einwirkung von Diazo-methan auf die Säure. Farblose Nadeln vom Schmp. 80° (aus Ligroin).

3.465 mg Sbst.: 8.286 mg CO₂, 2.400 mg H₂O. — 7.47 mg Sbst.: 11.700 mg AgJ.
 C₁₆H₂₂O₆. Ber. C 65.26, H 7.55, (CH₃O)₂ 21.09.
 Gef. „ 65.26, „ 7.55, CH₃O 20.69.

o-Methyläther-olivetonensäure (IX): Dargestellt durch Verseifen von *o*-Methyläther-olivetonid mittels wäßriger Kalilauge. Farblose Prismen vom Schmp. 119—120° (aus heißem Wasser). Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk.

3.635 mg Sbst.: 8.550 mg CO₂, 2.317 mg H₂O.
 C₁₅H₂₀O₅. Ber. C 64.24, H 7.19. Gef. C 64.15, H 7.13.

397. Yasuhiko Asahina und Fukuziro Fuzikawa: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXI. Mitteil.: Über Olivetorsäure (III).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]
 (Eingegangen am 7. Oktober 1935.)

Vor einigen Jahren haben Asahina und J. Asano¹⁾ aus einer in Japan einheimischen *Alectoria*-Art²⁾ ein Depsid extrahiert, das durch Analyse und Eigenschaften mit der Olivetorsäure identifiziert wurde. In der letzten Zeit konnten wir etwas größere Mengen *Parmelia olivetorum* Nyl. (= *Parmalia cetrarioides* Del. var. *rubescens* (Th. Fr.) Du Rietz) sammeln, aus der Zopf³⁾ die Olivetorsäure isoliert hat. Die aus der japanischen *Parmelia olivetorum* dargestellte Olivetorsäure ist in jeder Hinsicht mit der aus der *Alectoria*-Art erhaltenen identisch. Die charakteristische Grünfärbung der Olivetorsäure durch Barytwasser ist auf die leichte Bildung des Olivetonids⁴⁾ zurückzuführen. Kein ähnlich konstituierter Flechtenstoff: Physodsäure, α -Collatolsäure, Mikrophyllinsäure, wird durch Barytlösung grün gefärbt. Als neue Derivate haben wir den Methylester und Trimethyläther-methylester dargestellt. Früher haben Asahina und J. Asano vergebens versucht, die Olivetorsäure mittels Diazo-methans zu permethylieren, da die Depsid-Bindung durch das Reagens aufgespalten wird. Jetzt ist es uns aber gelungen, durch Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd in Äther-Lösung die Permethylierung herbeizuführen. Beim Verseifen mit alkohol. Kali wird der Trimethyläther-olivetonensäure-methylester in Dimethyläther-olivetonensäure und *o*-Methyläther-oliveton-carbonsäure gespalten.

Beschreibung der Versuche.

Extraktion von *Parmelia olivetorum* Nyl.

20 g Flechten-Thalli werden im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert, die ätherische Lösung mit 7-proz. Bicarbonat-Lösung geschüttelt und die abgetrennte Bicarbonat-Lösung sofort angesäuert. Beim Verdampfen

¹⁾ B. 65, 475, 584 [1932]; über die Konstitution vergl. auch B. 68, 77 [1935].

²⁾ Statt des früher angegebenen Namens *Alectoria divergens* Nyl. muß es *Alectoria Satoana* GyeInik heißen (Journ. Jap. Bot. 10, 18 [1934]). ³⁾ A. 313, 341 [1900].

⁴⁾ Daß sich das Olivetonid mit Barytwasser grün färbt, ist bisher übersehen worden.

der Äther-Lösung hinterbleiben Spuren eines neutralen Bestandteils, der sich in Alkalilauge mit gelber Farbe löst. Da er chlor-haltig ist, scheint er wohl Chlor-atranorin zu sein.

Olivetorsäure.

Der aus der Bicarbonat-Lösung durch Säure ausgefällte Niederschlag wurde mit Äther extrahiert. Der Äther-Rückstand bildet nach einmaligem Umlösen aus Benzol winzige Warzen (0.4 g), deren Lösung in Alkohol bis zur bleibenden Trübung mit Wasser versetzt wurde. Die so ausgeschiedene Substanz bildete farblose, in den gewöhnlichen Solvenzien leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 150—151°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk rot. Mit Barytlösung benetzt, wird die Olivetorsäure langsam citronengelb und dann spangrün gefärbt.

4.270 mg Sbst.: 10.370 mg CO₂, 2.490 mg H₂O.

C₂₈H₃₂O₈. Ber. C 66.07, H 6.82. Gef. C 66.23, H 6.53.

Methylester: Dargestellt durch Diazo-methan-Zusatz zur ätherischen Lösung der Olivetorsäure (aus *Parmelia olivetorum*) bis zur bleibenden Gelbfärbung und anschließendes rasches Entfärben. Farblose, in den meisten Solvenzien leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 134°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk blutrot. Der aus der Olivetorsäure (aus *Alectoria Satoana*) dargestellte Methylester schmolz für sich oder gemischt mit dem oben erhaltenen ebenfalls bei 134°.

4.565 mg Sbst. (aus *Parmelia*): 11.170 mg CO₂, 2.800 mg H₂O. — 5.097 mg Sbst. (aus *Alectoria*): 12.465 mg CO₂, 3.130 mg H₂O. — 4.000 mg Sbst. (aus *Alectoria*): 2.000 mg AgJ.

C₂₇H₃₄O₈. Ber. C 66.63, H 7.05, CH₃O 6.38.
Gef. „ 66.73, 66.70, „ 6.86, 6.87, „ 6.61.

Trimethyläther-olivetorsäure-methylester.

0.1 g Olivetorsäure wird mit 0.3 g trockenem Silberoxyd gut gemischt und unter Zusatz von 2 ccm Jodmethyl und 6 ccm Äther auf dem Wasserbade 4 Stdn. digeriert. Der Äther-Rückstand (0.1 g) bildet nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 74—75°. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich, in Kalilauge in der Kälte unlöslich.

3.465 mg Sbst.: 8.640 mg CO₂, 2.370 mg H₂O. — 3.000 mg Sbst.: 5.280 mg AgJ.

C₃₀H₄₀O₈. Ber. C 68.14, H 7.63, (CH₃O)₄ 23.49.
Gef. „ 68.01, „ 7.65, CH₃O 23.25.

Alkalische Hydrolyse des Trimethyläther-olivetorsäure-methylesters: 0.2 g Ester werden in 15 ccm 5-proz. alkohol. Kalilauge gelöst und nach 1/2-stdg. Digerieren durch Destillation im Vakuum von Alkohol befreit. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Die Äther-Lösung (A) wird schließlich mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt und von sauren Bestandteilen getrennt.

Dimethyläther-olivetonsäure: Die oben erhaltene Bicarbonat-Lösung wird angesäuert und die ausgefällte Säure mit Äther extrahiert. Beim Lösen in Alkohol und Versetzen mit Wasser bis zur Trübung scheiden sich farblose Nadeln vom Schmp. 93° ab. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk.

3.654 mg Sbst.: 8.715 mg CO₂, 2.460 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₆. Ber. C 65.26, H 7.55. Gef. C 65.05, H 7.53.

o-Methyläther-olivetoI-carbonsäure: Die vom sauren Produkt befreite Äther-Lösung (A) wird verdampft und der Rückstand mit 15-proz. wäßriger Kalilauge 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung unter Eis-Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert und die so in Freiheit gesetzte Säure (0.07 g) mit Äther extrahiert. Aus Benzol umgelöst, bildet sie farblose Nadeln vom Schmp. 105° und erweist sich als identisch mit der früher dargestellten *o*-Methyläther-olivetoI-carbonsäure⁵⁾ aus Dimethyläther-olivetoI-säure-methylester.

3.568 mg Stbst.: 8.545 mg CO₂, 2.390 mg H₂O.

C₁₃H₁₈O₄. Ber. C 65.52, H 7.62. Gef. C 65.32, H 7.49.

Beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge liefert die oben erhaltene Substanz Dimethyläther-olivetoI-carbonsäure vom Schmp. 52°⁶⁾.

398. W. Kimura und M. Nihayashi: *p*-Xenylamin als ein neues Reagens zur Identifizierung von Fettsäuren und Fettsäure-Derivaten. Synthese der *p*-Xenylamide der Ölsäure, Elaidinsäure und ihrer Bromderivate.

[Aus d. Institut für Chem. Forschung, Kaiserl. Universität zu Kioto,
Abteil. Prof. G. Kita.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1935.)

Zur Identifizierung der Fettsäuren sind verschiedene Verbindungen vorgeschlagen worden¹⁾; aber die bisherigen Derivate, die auf Reaktionen der Carboxylgruppe beruhen, sind hauptsächlich auf die gesättigten und einfach-ungesättigten Fettsäuren beschränkt, während man bezüglich der mehrfach ungesättigten flüssigen Polyäthylen-säuren — mit Ausnahme des *p*-Phenyl-phenacylestere der Linolsäure²⁾ — fast keine Angaben findet. In einer Reihe von Arbeiten hat der eine von uns³⁾ durch Veresterung von Monoäthylen-säuren, sowie ihrer Bromide bzw. Rhodanide und der Linolsäure²⁾ mittels der *p*-substituierten Phenacylbromide⁴⁾ ⁵⁾ krystallinische Derivate erzielt. Für die Isolierung oder Identifizierung der flüssigen Isomeren der Polyäthylen-säuren sind noch höher schmelzende Verbindungen erforderlich.

Wie von uns schon oft betont wurde, ist aber die Verwandlung der flüssigen isomeren Polyäthylen-säuren, sowie ihrer flüssigen Derivate durch Umsatz der Carboxylgruppe in krystallinische Derivate unentbehrlich, um das noch heute dunkel gebliebene Gebiet der Fettchemie, besonders der

⁵⁾ B. 65, 584 [1932].

⁶⁾ B. 68, 634 [1935].

¹⁾ N. Stendal, Compt. rend. Acad. Sciences 196, 1811 [1933]; C. 1933, II 1012. — R. Seka u. R. H. Müller, Monatsh. Chem. 57, 97 [1931]. — H. H. Escher, Helv. chim. Acta 12, 45 [1929]. — V. Vesely u. J. Haas, Chem. Abstr. 22, 58, 4471 [1928]; vergl. W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 643, 221 B [1932].

²⁾ W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 35, 65 C [1932].

³⁾ W. Kimura, Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1932, 643, 221 B, 36, 622, 234 B [1933], 37, 133, 59 B, 341, 155 B, 1075, 476 B [1934].

⁴⁾ E. E. Reid u. W. L. Judefind, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1043 [1920].

⁵⁾ N. L. Drake u. J. Bronitzky, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 182 [1930].