

94. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Untersuchungen über Flechtenstoffe, X. Mitteil.: Über Olivetorsäure (I.).

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

(Eingegangen am 8. Februar 1932.)

Das Markgewebe der Flechte *Alectoria divergens* Nyl., die auch in Mittel-Japan, besonders in den Nadelholz-Wäldern der höheren Gebirge (1000—2000 m), oft massenhaft vorkommt, färbt sich mit Chlorkalk rötlich und verrät uns dadurch das Vorkommen einer lecanorsäure-ähnlichen Substanz. Tatsächlich konnten wir beim Extrahieren der Flechte mit Äther daraus eine Säure isolieren, die in rohem Zustande bei 146—147° schmolz. Bei weiterem Umkrystallisieren aus Benzol läßt sich der Schmelzpunkt, allerdings unter bedeutendem Substanz-Verlust, bis auf 151° erhöhen. Sowohl durch Elementar-Analyse als auch durch Titration haben wir die Zusammensetzung der Säure zu $C_{28}H_{32}O_8$ (C 66.10, H 6.77) ermittelt und diese Formel dann auch durch Abbau-Versuche sichergestellt. Außer der roten Färbung mit Chlorkalk, ist die Farbenreaktion mit Barytwasser charakteristisch, die im Laufe von 10—15 Min. zunächst citronengelb, dann allmählich spangrün wird.

Nach den Untersuchungen von Zopf¹⁾ enthalten die Flechten *Parmelia olivetorum* Nyl. und *Evernia olivetorina* Zopf eine spezifische Säure, die Olivetorsäure (Schmp. 146—147°), die sich mit Chlorkalk rot, mit Barytwasser oder Bariumperoxyd-Lösung erst citronengelb, dann allmählich spangrün färbt. Beim Kochen mit Alkali entsteht eine rötliche Färbung, die nach Zusatz eines Tropfens Chloroform deutlich rot wird und grün fluoresciert. Aus den Mittelwerten von drei Analysen (C 65.96, H 7.20) stellte Zopf für die Olivetorsäure die Bruttoformel $C_{27}H_{36}O_8$ (C 66.37, H 6.97) auf.

Wird die Olivetorsäure im Rohr mit Methylalkohol auf 150° erhitzt, so soll sie nach Zopf in Kohlensäure und Olivetorinsäure gespalten werden. Letztere Säure bildet Krystalle, die, schon bei 65° sintern, aber erst bei etwa 88° schmelzen, und sich mit Eisenchlorid purpurviolett, mit Chlorkalk blutrot, mit Barytwasser erst gelblich, dann schmutzig spangrünlich, beim Erwärmen stark spangrün färben. Eine Analyse der Krystalle wurde aber nicht ausgeführt.

Die ähnliche Farbenreaktion, der fast gleiche Schmelzpunkt und die gut übereinstimmenden Analysen-Zahlen berechtigen zu der Annahme, daß die von uns aus *Alectoria divergens* isolierte Säure mit der Olivetorsäure von Zopf identisch ist. Die Analysen-Zahlen von Zopf sind mit unserer Formel sogar besser vereinbar.

Entgegen den Angaben von Zopf behauptet Hesse²⁾, der *Evernia olivetorina* ebenfalls chemisch untersuchte, daß die von ihm isolierte Olivetorsäure mit Barytwasser keine Färbung gebe, sich auch mit Bariumperoxyd-Lösung, wenigstens anfangs, nicht färbe, daß jedoch später die zu unterst gelegenen Partien allmählich eine grünliche Färbung annehmen. Nach Hesse soll die Olivetorsäure die Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_7$ besitzen, die er durch die Analyse des Acetyl-Derivates stützte. Falls diese Analysen richtig sind, müßte die Hessesche Olivetorsäure etwas anders als die Zopf-

¹⁾ A. 313, 341; Flechtenstoffe, S. 153.

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 68 48, 83, 50, 94, 227.

sche Säure sein; deshalb haben wir hier die Untersuchung von Hesse nicht berücksichtigt.

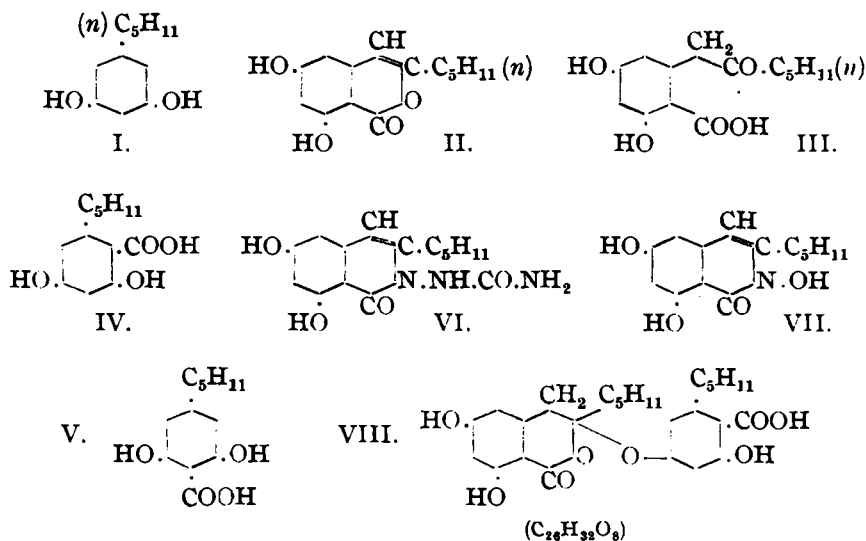
Wir haben nun gefunden, daß die Olivetorsäure (aus *Alectoria divergens*) beim Kochen mit konz. Ameisensäure oder beim Erhitzen mit Methanol im zugeschmolzenen Rohr in Kohlensäure und zwei krystallinische Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$ und $C_{14}H_{16}O_4$ gespalten wird. Da die Verbindung $C_{11}H_{16}O_2$, die wir Olivetol nennen, sich gegen Reagenzien ganz ähnlich wie Orcin verhält und bei der Oxydation mit Permanganat *n*-Capronsäure liefert, kommt für sie vor allem die Konstitution als 1-Amyl-3,5-dioxy-benzol in Betracht. Um das letztere synthetisch darzustellen, haben wir nach der Methode von Koller und Krakauer³⁾ *n*-Caproyl-essigester mit Aceton-dicarbonsäure-ester kondensiert und den so gebildeten 1-*n*-Amyl-3,5-dioxy-benzol-2,4-dicarbonsäure-ester ohne weiteres mit Kali verschmolzen. Das aus der Schmelze in geeigneter Weise isolierte 1-*n*-Amyl-3,5-dioxy-benzol (I) erwies sich als vollkommen identisch mit Olivetol.

Die Verbindung $C_{14}H_{16}O_4$, die wir Olivetonid nennen, ist in Bicarbonat unlöslich, aber leicht löslich in Alkalilauge. Mit Diazo-methan liefert sie einen Dimethyläther und bei der Kalischmelze Orcin und *n*-Capronsäure. Weder Olivetonid, noch dessen Dimethyläther reagiert mit Hydroxylamin in der Kälte. Wenn man aber den Dimethyläther mit heißer Alkalilauge digeriert und dann ansäuert, so erhält man eine Säure (Dimethyläther-olivetonsäure), die sich mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims kondensiert. Hiernach kann man das Olivetonid als Enol-lacton einer in freiem Zustande unbekannten Keto-säure (Olivetonsäure) $C_{14}H_{18}O_5$ betrachten. Als ungesättigte Verbindung entfärbt der Olivetonid-dimethyläther rasch Brom in Eisessig; merkwürdigerweise ist er aber recht beständig gegen Permanganat in Aceton. Dasselbe Verhalten konnten wir auch bei anderen Enol-lactonen konstatieren: Das Iso-benzal-phthalid (3-Phenyl-isocumarin) ist sehr beständig gegen Permanganat in kaltem Aceton und entfärbt Brom in Eisessig sehr träge; auch das Dihydro-anemonin (Diangelicalacton) entfärbt Permanganat in Aceton nicht sogleich, absorbiert aber Brom in Eisessig-Lösung. Beim Oxydieren mit Permanganat liefert der Olivetonid-dimethyläther glatt *n*-Capronsäure und 3,5-Dimethoxy-phthalsäure; hiernach lassen sich Olivetonid und Olivetonsäure durch die Formeln II und III ausdrücken.

Nach diesen Ergebnissen ist wohl anzunehmen, daß die Olivetorsäure ein Depsid ist, das sich durch Veresterung von Olivetonsäure und Olivetol-carbonsäure gebildet hat. Hierbei muß man aber noch andere Reaktionen berücksichtigen: Beim Stehenlassen eines Gemisches von Olivetorsäure und Semicarbazid-Acetate in kaltem verd. Alkohol entstehen quantitativ das Olivetonsäure-semicarbazon-anhydrid (VI) und die Olivetol-carbonsäure. Daß die Olivetol-carbonsäure die Formel IV besitzt und nicht etwa der Formel V entspricht, ist daraus ersichtlich, daß sie, wie Orsellinsäure, eine violettblaue Eisenchlorid-Reaktion gibt, während die synthetisch dargestellte isomere Verbindung V, genau so wie *p*-Orsellinsäure, eine rein blaue Eisenchlorid-Reaktion zeigt. Läßt man überschüssiges Diazo-methan auf Olivetorsäure einwirken, so erhält man den

³⁾ Monatsh. Chem. 53/54, 931.

Olivetolid-dimethyläther und ein Methylierungsprodukt der Olivetol-carbonsäure. Hydroxylamin-Acetat wirkt auf Olivetorsäure in der Kälte auch bei mehrtägigem Stehen nicht ein; erst beim Kochen werden Olivetonsäure-oxim-anhydrid (VII), Olivetol und eine Spur Olivetol-carbonsäure gebildet. Hieraus ist ersichtlich, daß die Bindung der beiden Komponenten Olivetolid (resp. Olivetonsäure) und Olivetol-carbonsäure viel schwächer als in den bisher bekannten Depsiden ist und die Carbonylgruppe der Olivetonsäure nicht präexistiert, sondern erst im Moment der Spaltung als solche fungiert. In neuerer Zeit wurde von Qudrat-i-Khuda⁴⁾ hervorgehoben, daß aliphatische δ -Keton-säuren unter gewissen Bedingungen in einer Lactol-Modifikation auftreten können. In Anlehnung an denselben Gedanken nehmen wir an, daß sich die Olivetonsäure im Olivetorsäure-Molekül in der Lactol-Form befindet, die in freiem Zustande sehr unbeständig ist und sofort unter Wasser-Abspaltung in das Isocumarin-Derivat Olivetolid übergeht. Auf Grund dieser Erwägungen wollen wir für die Olivetorsäure die Konstitution VIII aufstellen.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung der Olivetorsäure aus *Alectoria divergens*.

Die Flechte *Alectoria divergens* Nyl. wächst gewöhnlich gemischt mit *A. osteina* Nyl. und *A. jubata* Ach. Die weißliche *A. osteina* läßt sich leicht beseitigen, während es fast unmöglich ist, die kastanienbraunen Thalli der *A. divergens* von den braunen der *A. jubata* zu befreien. Wie wir aber durch besonderen Versuch festgestellt haben, enthält *A. jubata* keine nennenswerten Mengen einer in Äther löslichen Substanz, so daß bei der Äther-Extraktion eine etwaige Beimengung der letzteren Flechte nicht in Betracht kommt.

Die zerschnittenen Thalli von *A. divergens*, die mehr oder weniger *A. jubata* enthalten, werden mit Äther bei Zimmer-Temperatur extrahiert. Beim Verdampfen des

⁴⁾ Journ. Indian chem. Soc. 8, 215.

ätherischen Auszuges bleibt ein grünlich-gelbbrauner Rückstand zurück, der beim Stehen krystallinisch erstarrt. Nach gründlichem Waschen mit kaltem Benzol wird er in Äther gelöst und diese Lösung dann eingedampft. Die so erhaltene Substanz bildet ein fast farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. $146-147^{\circ}$. Die Ausbeute beträgt höchstens 0.5 %.

Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus kochendem Benzol bildet die bitter schmeckende Olivetorsäure farblose Nadeln vom Schmp. 151° . Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol, fast gar nicht in Ligroin. Ihre alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett, durch Chlorkalk blutrot gefärbt. Wirft man einige Körnchen der Substanz in Barytwasser, so werden sie langsam (innerhalb 10–15 Min.) citronengelb, dann spangrün und verfärben sich allmählich. Die Verbindung löst sich leicht in Bicarbonat; die Lösung schäumt ziemlich stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Kalilauge unter Zusatz von Chloroform wird eine blutrote Lösung erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser grünlich fluoresciert. Die Säure enthält keine Methoxylgruppe.

0.0511 g Sbst.: 0.1234 g CO_2 , 0.0292 g H_2O . — 0.0553 g Sbst.: 0.1334 g CO_2 , 0.0324 g H_2O . — 0.0516 g Sbst.: 0.1252 g CO_2 , 0.0308 g H_2O . — 0.0458 g Sbst. neutralisiert. 0.98 ccn $n/_{10}$ -KOH (Brommethylblau).

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_8$. Ber. C 66.07, H 6.82, Molgew. 472.
Gef. „ 65.86, 65.79, 66.17, „ 6.55, 6.56, 6.68, „ 467.

Spaltung der Olivetorsäure: (1) 1 g Säure wird in 10 ccm Ameisensäure (95-proz.) gelöst und 5 Stdn. gekocht, dann mit Wasser verdünnt. Die hierbei ausgeschiedene Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Benzol farblose, lange Nadeln vom Schmp. 110° (Olivetolid). Ausbeute 0.4 g. Die wäßrig-ameisensaure Lösung wird mit Bicarbonat neutralisiert und dann ausgeäthert. Die mit Äther extrahierte Substanz stellt nach dem Umkrystallisieren aus schwefligsäure-haltigem Wasser farblose, dünne Blättchen vom Schmp. $40-41^{\circ}$ dar (Olivetol). Ausbeute 0.3 g. — (2) 1 g Olivetorsäure wird mit 5 ccm Methanol im zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf $150-200^{\circ}$ erhitzt. Der Röhren-Inhalt wird eingedampft und der Rückstand im Eisschrank stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedene, krystallinische Substanz bildet farblose Krystalle (aus Benzol) vom Schmp. 110° (Olivetolid). Die ölige Mutterlauge wird mit heißem Wasser extrahiert und die Lösung ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers wird Olivetol krystallisiert erhalten. Wegen der gleichzeitigen Bildung öligere Stoffe ist die Ausbeute an Spaltungsprodukt viel schlechter als bei (1).

Olivetol.

Das aus Wasser umkrystallisierte Olivetol bildet derbe Prismen vom Schmp. $40-41^{\circ}$, enthält 1 Mol. Krystallwasser und bräunt sich allmählich an der Luft. Beim Aufbewahren im Exsiccator wird die Substanz zunächst unter Abgabe von Wasser flüssig und erstarrt dann zu einem Glas, das gegen 50° schmilzt. Die Verbindung schmeckt etwas kratzend (wie Divarin). Sie ist in Wasser wenig, in den meisten organischen Solvenzien aber leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht, mit Chlorkalk vorübergehend rot, mit Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd dauernd rot, mit Vanillin-Salzsäure tiefrot. Beim Erhitzen mit Kalilauge unter Zusatz

von Chloroform entsteht eine blutrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser grünlich fluoresciert.

0.0529 g Sbst. (wasserfrei): 0.1425 g CO₂, 0.0426 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.29, H 8.96. Gef. C 73.46, H 9.01.

Oxydation des Olivetols: Eine Lösung von 0.3 g Olivetol in wenig Natronlauge wird mit Wasser auf 50 ccm verdünnt; dann werden 200 ccm 1-proz. Permanganat-Lösung in kleinen Portionen hinzugefügt. Nach etwa 10 Min. langem Erwärmen auf 50° wird der Überschuß des Permanganats durch Zusatz von Natriumbisulfit beseitigt und das Filtrat nach starkem Ansäuern mit Wasserdampf destilliert. Beim Ausäthern des ausgesalzenen Destillats erhält man eine stark nach *n*-Capronsäure riechende, ölige Substanz. Ausbeute 0.1 g.

Wird das Oxydationsprodukt mit 0.2 ccm Anilin im Rohr 3 Stdn. auf 210–220° erhitzt, so erhält man ein Anilid, das, aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 95° bildet und sich durch Bestimmung des Misch-Schmp. mit *n*-Capronsäure-anilid identisch erwies.

Synthese des 3.5-Dioxy-1-*n*-amyl-benzols.

Zu einem Gemisch von 3.7 g *n*-Caproyl-essigester und 4 g Acetondicarbonsäure-ester werden 0.46 g Natrium zugefügt. Anfangs wird die Reaktion durch Kühlung gemäßigt, später wird aber das Natrium durch Erwärmen auf dem Wasserbade zur vollständigen Auflösung gebracht. Dann wird das Gemisch im Ölbad 10 Min. auf 140–150° erhitzt und das erkaltete Produkt mit 30 g Kalihydrat und 3 ccm Wasser in einer Nickelschale 20 Min. auf 250° erwärmt. Die Schmelze wird schließlich in 3-proz. Natriumsulfit-Lösung aufgenommen, die Lösung mit Kohlensäure gesättigt und ausgeäthert. Der beim Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, dünne Blättchen vom Schmp. 40–41°. Eine Mischprobe mit Olivetol schmolz ebenfalls bei 40–41°.

0.0505 g Sbst. (wasserfrei): 0.1358 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.29, H 8.96. Gef. C 73.34, H 9.31.

Olivetomid.

Das Olivetomid ist in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin). Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid purpurviolett, durch Chlorkalk blutrot gefärbt. Das Olivetomid löst sich nicht in Bicarbonat, wohl aber in Soda und Alkalilauge; die Lösung schäumt stark beim Schütteln. Durch Vanillin-Salzsäure wird die Substanz nicht gefärbt. Eine ammoniakalische Lösung färbt sich mit Diazobenzolchlorid-Lösung orangerot. Beim Erhitzen mit Kali und Chloroform entsteht eine rote Lösung, die aber nicht fluoresciert. Bei der katalytischen Reduktion (mit Platinoxid als Katalysator) absorbiert das Olivetomid keinen Wasserstoff. Weder Hydroxylamin, noch Semicarbazid wirken in neutraler Lösung ein.

0.0502 g Sbst.: 0.1246 g CO₂, 0.0302 g H₂O. — 0.0484 g Sbst.: 0.1208 g CO₂, 0.0282 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₄. Ber. C 67.71, H 6.50. Gef. C 67.70, 68.07, H 6.73, 6.52.

Olivetomid-dimethyläther: Läßt man Diazo-methan (aus 5 ccm Nitroso-methylurethan) auf 1 g Olivetonid in Äther-Lösung bei Zimmer-Temperatur einwirken, so verschwindet die Eisenchlorid-Reaktion erst nach 3 Tagen. Die so erhaltene Substanz bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 94° . Ausbeute 0.8 g. Die Eisessig-Lösung entfärbt sofort Brom, die Aceton-Lösung ist aber gegen Permanganat in der Kälte beständig. Weder Hydroxylamin-Acetat, noch Semicarbazid liefert ein Kondensationsprodukt.

0.0498 g Sbst.: 0.1274 g CO_2 , 0.0312 g H_2O . — 0.0317 g Sbst.: 0.0536 g AgJ (nach Zeisel). — 0.0089 g Sbst., gelöst in 0.0971 g Campher: $\Delta = 14^{\circ}$ (nach Rastl).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (OCH_3)₂. Ber. C 69.52, H 7.30, OCH_3 22.47, Molgew. 276.
Gef. „ 69.77, „ 7.01, „ 22.32, „ 262.

Dimethyläther-olivetonensäure.

Werden 0.5 g Olivetonid-dimethyläther in 10 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 0.2 g Kalihydrat zunächst auf dem Wasserbade 10 Min. erhitzt und dann eingedampft, so löst sich der Rückstand in Wasser klar auf. Die beim Ansäuern abgeschiedene Substanz bildet, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 93° . Sie löst sich leicht in Bicarbonat. Wird die Säure mit einem Überschuß an Ameisensäure (95-proz.) oder Essigsäure-anhydrid einige Zeit erhitzt, so wird sie wieder in Olivetonid-dimethyläther vom Schmp. 94° umgewandelt.

0.0626 g Sbst.: 0.1493 g CO_2 , 0.0407 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Ber. C 65.26, H 7.55. Gef. C 65.05, H 7.28.

Oxim: 0.1 g des Verseifungsproduktes wird mit 0.1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid und 0.2 g Natriumacetat in 5 ccm Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade 2 Stdn. erhitzt. Durch Verdünnen mit 30 ccm Wasser (keine Fällung) und Extrahieren mit Äther wird das Oxim erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 120° bildet.

0.0622 g Sbst.: 0.1412 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1002 g Sbst.: 4.2 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 62.10, H 7.50, N 4.53. Gef. C 61.91, H 7.41, N 4.81.

Oxydation der Dimethyläther-olivetonensäure: Das aus 1 g Olivetonid-dimethyläther erhaltene Kaliumsalz der Säure wird in 50 ccm Wasser aufgenommen und allmählich mit 1.3 g Kaliumpermanganat, gelöst in 50 ccm Wasser, versetzt. Nach Auflösen des Manganschlammes durch Zusatz von Bisulfit wird vom Ungelösten abfiltriert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt dann ein mit Öl durchsetzter, krystallinischer Rückstand, der durch Waschen mit Petroläther vom Öl befreit wird. Die in Petroläther lösliche Substanz riecht stark nach Capronsäure und liefert ein Anilid vom Schmp. 95° (Misch-Schmp. mit *n*-Capronanilid 95°).

Das in Petroläther unlösliche Oxydationsprodukt bildet nach dem Umkrystallisieren aus Wasser farblose Prismen. Wird eine Probe mit Resorcin und Oxalsäure geschmolzen und dann alkalisiert, so fluoresciert die Lösung stark grün.

0.0558 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1083 g CO_2 , 0.0233 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 53.07, H 4.46. Gef. C 52.93, H 4.67.

Beim Erhitzen im Capillarrohr bläht sich die Säure allmählich auf und sublimiert in Nadeln. Dieses Sublimat löst sich nicht in Soda und schmilzt

bei 149°. Eine Mischprobe mit 3.5-Dimethoxy-phthalsäure-anhydrid⁵⁾ zeigt keine Schmp.-Depression.

Kalischmelze des Olivetonids: 1 g Olivetonid wird mit 30 g Kalihydrat und 3 ccm Wasser 5 Min. bei 200° zusammengeschmolzen; die Schmelze wird in 3-proz. Bisulfit-Lösung aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und dann mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird ausgeäthert; die in Äther aufgelöste, stark nach Capronsäure riechende Substanz gab ein bei 94° schmelzendes Anilid, das auch, gemischt mit reinem Capronsäure-anilid, bei 94° schmolz. Die saure Lösung, die eine mit Wasserdampf nicht flüchtige Substanz enthält, wird ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt eine krystallinische Substanz zurück, die nach dem Umlösen aus Wasser farblose Prismen vom Schmp. 58° bildet. Diese zeigen alle Farbenreaktion des Orcins, und auch eine Mischprobe mit reinem Orcin schmilzt bei derselben Temperatur.

Einwirkung von Semicarbazid auf Olivetorsäure: 0.8 g Olivetorsäure, 1 g Semicarbazid-Hydrochlorid und 1.3 g Natriumacetat werden in 15 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser gelöst und nach dem Filtrieren über Nacht bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Die hierbei ausgeschiedene, in farblosen Nadeln krystallisierte Substanz wird, da sie in manchen Lösungsmitteln schwer löslich ist, scharf abgesaugt, gründlich mit verd. Alkohol gewaschen und schließlich getrocknet. Ausbeute 0.5 g. Die Nadeln schmelzen bei 266°; ihre alkohol. Lösung wird durch Spuren Eisenchlorid violett, durch mehr FeCl₃ tief blau gefärbt.

0.0562 g Sbst.: 0.1211 g CO₂, 0.0307 g H₂O. — 0.0665 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 766 mm).

C₁₅H₁₉O₄N₃. Ber. C 58.98, H 6.28, N 13.77. Gef. C 58.77, H 6.11, N 13.87.

Diese Zahlen stimmen, wie ersichtlich, mit denen eines Olivetonsäure-semicarbazon-anhydrids.

Die Mutterlauge des Semicarbazon-anhydrids wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, mit Bicarbonat alkalisch gemacht und dann filtriert. Das klare Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Das beim Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende Produkt bildet, aus Benzol umkrystallisiert, sternförmig gruppierte Krystallaggregate vom Schmp. 143°. Es ist in Äther und Alkohol leicht, in Benzol schwerer, in Wasser sehr schwer, in Bicarbonat leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk kirschrot. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Substanz unter Kohlensäure-Abspaltung und wandelt sich in ein Öl um, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dieses Zersetzungsprodukt schmilzt, wie eine Mischprobe mit Olivetol, bei 41°.

0.0714 g Sbst.: 0.1680 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₄. Ber. C 64.26, H 7.20. Gef. C 64.17, H 7.15.

3.5-Dioxy-1-*n*-amyl-benzol-carbonsäure-(4): 0.5 g Olivetol werden mit 5 g Kaliumbicarbonat in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohr 5 Stdn. auf 130° erhitzt. Dann wird der hellbraune Inhalt in Wasser gelöst und — um das unveränderte Olivetol zu beseitigen — mit Äther geschüttelt. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt ein krystallinischer Niederschlag

⁵⁾ A. 296, 351.

aus, der, aus verd. Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 127° bildet. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid tief blau, mit Chlorkalk nicht.

0.0508 g Sbst.: 0.1194 g CO_2 , 0.0331 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$. Ber. C 64.26, H 7.20. Gef. C 64.10, H 7.29.

Einwirkung von Diazo-methan auf Olivetorsäure: Die Lösung von 1 g Olivetorsäure in 50 ccm Aceton wird, unter Zusatz einiger Tropfen Methanol, mit ätherischem Diazo-methan (aus 10 ccm Nitroso-methylurethan) versetzt. Nach 3 Tagen wird wieder dieselbe Menge Diazo-methan hinzugefügt und 2 Tage stehen gelassen, wobei die Eisenchlorid-Reaktion vollständig verschwindet. Beim Verdampfen des Äthers hinterbleibt ein sirupöser Rückstand, der, nach dem Waschen mit Petroläther aus Alkohol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 94° bildet; eine Mischprobe mit Dimethyl-olivetonid zeigt keine Depression des Schmelzpunktes. Roh-ausbeute 0.5 g. Die Petroläther-Lösung hinterläßt beim Verdampfen einen öligen Rückstand, der beim Destillieren fast konstant bei 175° (5 mm) siedet und sich als identisch mit dem Dimethyläther-oliveton-carbonsäure-methylester erweist.

0.0552 g Sbst.: 0.1372 g CO_2 , 0.0418 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_4$. Ber. C 67.62, H 8.33. Gef. C 67.79, H 8.47.

95. H. Hopff: Über Friedel-Craftssche Synthesen in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe.

[Aus d. Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 13. Februar 1932.)

Vor kurzem¹⁾ konnten wir zeigen, daß die Friedel-Craftsschen Keton-Synthesen, die bisher als ein Monopol der aromatischen Verbindungen galten, fast ebenso leicht auch in der aliphatischen und hydro-aromatischen Reihe durchführbar sind. Die diesbezüglichen Versuche liegen mehrere Jahre zurück und sind bereits vor längerer Zeit in verschiedenen Patentschriften²⁾ veröffentlicht worden. Nun haben kürzlich Nenitzescu und Jonescu³⁾, denen die erwähnten Patentschriften entgangen waren, eine Arbeit veröffentlicht, die sich in einigen Punkten mit unserer Arbeit überschneidet. Da die Ergebnisse der erwähnten Forscher teilweise von den unsrigen abweichen, möchten wir hierzu Stellung nehmen.

Wir hatten seinerzeit das Einwirkungsprodukt von Acetylchlorid auf Cyclohexan bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid als Cyclohexyl-methyl-keton angesprochen. Als solches hätte diese Verbindung bei der Oxydation Hexahydro-benzoesäure liefern müssen. Wie Nenitzescu und Jonescu zeigen konnten, entsteht dabei aber 2-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1). Wir haben die Versuche der beiden Autoren an unseren Präparaten nachgeprüft und bestätigt gefunden. Es tritt also bei der Reaktion des Acetylchlorids mit dem Cyclohexan eine Ringverengung ein. Dieses Ergebnis ist überraschend, da wir in Übereinstimmung mit Nenitzescu und Jonescu feststellten, daß Cyclohexan mit Alu-

¹⁾ B. 64, 2739 [1931].

²⁾ Engl. Pat. 310438; Engl. Pat. 327411; Dtsch. Reichs-Pat. 512718, eing. 5. 11. 1927; Dtsch. Reichs-Pat. 520154, eing. 30. 11. 1927.

³⁾ A. 491, 206 [1931].