

## Untersuchungen über Flechtenstoffe. XCVII. Über ein neues Tridepsid „Hiascinsäure“.

Von Yasuhiko ASAHINA und Tunaharu KUSAKA.

(Eingegangen am 15. Januar 1942.)

Das Markgewebe der Flechte *Cetraria hiascens* Th. Fr. färbt sich sowohl mit Chlorkalk als auch mit Kalilauge purpurrot. Auf Grund ersterer Farbreaktion könnte man darin das Vorkommen eines Stoffs erwarten, welcher in seinem Molekül orcinähnlichen Kern besitzt. Beim Extrahieren der genannten Flechte aus Japan mit Aceton erhielten wir tatsächlich ein krystallinisches Produkt, welches jedoch nach der Mikro-Methode<sup>(1)</sup> geprüft, als Gemisch von wenigstens zwei Substanzen erkannt wurde. Durch den Krystall-Habitus unter Mikroskop wurde Gyrophor-

---

(1) Fortschritt der Chemie Organischer Naturstoffe, Bd. II, s. 53 (1939).

säure sicher nachgewiesen. Infolge wenig ausgeprägter Krystallform konnten wir aber den Rest mit keinem bekannten Flechtenstoff identifizieren.

Da das Krystallgemisch gegen Alkalien dem Oxyhydrochinon eigentlichen Farbreaktion aufweist, so lässt es sich schliessen, dass der zweite Bestandteil zum Oxyhydrochinon-Derivat gehört.

Dann haben wir das Depsid-Gemisch acetyliert und das Acetat-Gemisch aus Alkohol umgelöst, wobei wir im schwerlöslichen Anteil Tetraacetyl-gyrophorsäure und im leichterlöslichen Pentaacetyl-Derivat eines Tridepsids, welches um ein Sauerstoffatom mehr als Gyrophorsäure enthält, rein isolieren konnten. Wir nennen das neue Tridepsid „Hiascinsäure“; es ist nicht nur aus der Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}O_{11}$ , sondern auch durch die Konstitutionsaufklärung der Zersetzungsprodukte als eine Oxy-gyrophorsäure anzusprechen. Die Trennung der freien Säuren lässt sich durch wiederholtes Umlösen aus Aceton bewerkstelligen, wobei sich die Hiascinsäure in der leichter löslichen Fraktion ansammelt.

Bei der Methanolyse nach Asahina und Akagi<sup>(2)</sup> liefert die Hiascinsäure 5-Oxy-orsellinsäure-methylester (I, Schmp. 205°), Orsellinsäure-methylester (II, Schmp. 142°) und Orsellinsäure (III, Schmp. 185°). Vor kurzem liess Hiraiwa<sup>(3)</sup> auf der von ihm zum erstenmal dargestellten 5-Oxyorsellinsäure Diazomethan nur kurze Zeit einwirken und hielt das so erhaltene Produkt vom Schmp. 154° für 5-Oxy-orsellinsäure-methylester von der Konstitution (I). Dies beruht auf einem Irrtum. Gegen Diazomethan ist die (4)-Hydroxylgruppe der 5-Oxyorsellinsäure fast ebenso reaktionsfähig wie Carboxylgruppe. Tatsächlich hat Hiraiwa 4-Methyläther-5-oxyorsellinsäuremethylester in Händen gehabt, was wir durch Synthese bewiesen haben.

Durch Einwirkung vom Ueberschuss Diazomethan nimmt Hiascinsäure fünf Methyle (statt sechs) auf und geht nur bis zum Tetramethyläthermethylester über. Das noch unangegriffen bleibende Hydroxyl widersteht den üblichen Methylierungsmitteln hartnäckig. Weder durch Jodmethyl und Kaliumcarbonat noch durch Jodmethyl und Silbercarbonat liess es sich methylieren. Bei der Hydrolyse des Tetramethylätherhiascinsäure-methylesters entstehen 2.4-Dimethyläther-5-oxy-orsellinsäure (IV, Schmp. 149°), Isoeverninsäure (V, Schmp. 149°) und Isoeverninsäure-methylester (VI, Schmp. 114°).

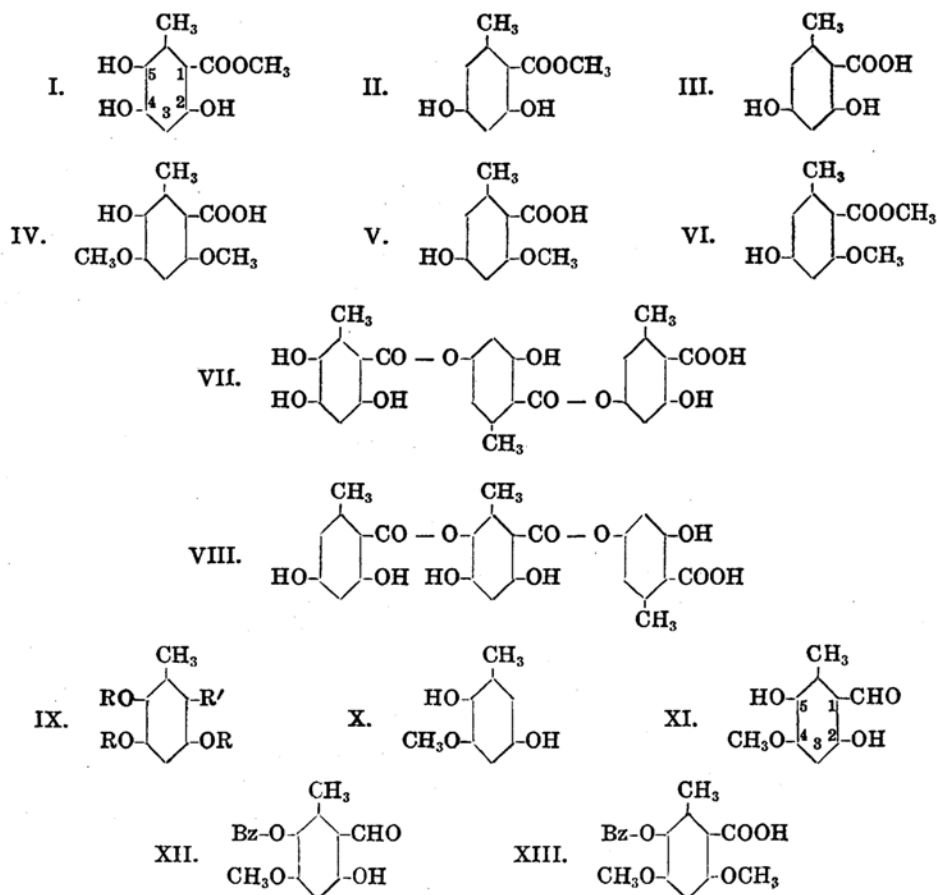
Hieraus folgt, dass sich die Hiascinsäure durch die Konstitution VII ausdrücken lässt. Eine alternative Formel VIII ist deshalb auszuschliessen, weil erstens die Hiascinsäure durch Barytlösung eine dem Oxyhydrochinon eigentümliche Farbenreaktion zeigt, zweitens der Tetramethyläther-methylester bei der Hydrolyse weder Dimethyläther-orsellinsäure noch Everninsäure liefert, welche sich aus VIII erwarten lassen.

Neulich hat der eine (Kusaka) von uns die Pentaacetyl- und Penta-carbäthoxy-hiascinsäure synthetisch dargestellt und die Konstitution VII für Hiascinsäure experimentell bewiesen.<sup>(4)</sup>

(2) *Ber.* **68** (1935), 1130.

(3) *J. Pharmaceut. Soc. Japan*, **60** (1940), 578.

(4) *J. Pharmaceut. Soc. Japan*, **61** (1941), 355.



Zur Synthese des 5-Oxy-orsellinsäure-methylesters (I) haben wir zunächst 5-Oxy-orsellinaldehyd (IX, R=H, R'=CHO) acetyliert, den so erhaltenen Triacetyl-oxy-orsellinaldehyd (IX, R=CH<sub>3</sub>·CO, R'=CHO) zu Säure oxydiert und nach Veresterung mittels Diazomethans entacetyliert. Man kann auch die Hydroxyl-Gruppen des 5-Oxy-orsellinaldehyds mit Carbäthoxyl-Gruppen schützen, wobei aber die Ausbeute an Endprodukt weniger ausfällt. Anderseits um 2,4-Dimethyläther-5-Oxy-orsellinsäure darzustellen haben wir zunächst 3-Methyläther-2.3.5-trioxyl-1-methylbenzol (X) nach Gattermann-Adams zum 4-Methyläther-5-oxy-orsellinaldehyd (XI) übergeführt. Wird nun der letztere nach dem Schützen der Hydroxyl-Gruppen oxydiert, so geht er in 4-Methyläther-5-oxy-orsellinsäure über, deren Methylester bei 154° schmilzt und mit dem von Hiraiwa<sup>(3)</sup> für Methylester der 5-Oxyorsellinsäure gehaltenen identisch ist. Beim Benzoylieren geht der Aldehyd (XI) zum 5-Benzoyl-Derivat (XII) über, welches nach dem Methylieren und Oxydieren die Säure XIII liefert. Der Methylester der letzteren wird durch Entbenzoylieren in den Methylester der IV umgewandelt.

**Extrahieren der Bestandteile von *Cetraria hiascens* Th. Fr.** Beim Extrahieren von *Cetraria hiascens* gesammelt in Hokkaido: Daisetu-

Gebirge, mit Aceton wird ein krystallinisches Produkt erhalten. Ausbeute ca 4% bezogen auf Ausgangsmaterial. Löst man die Roh-Substanz unter Deckglas aus Glycerin-Eisessig um, so bemerkt man winzige Krystallwarzen, die in Gegenwart der Gyrophorsäure zum Vorschein kommen.

Wird das Krystall-Gemisch in Alkohol gelöst und mit einem kleinsten Tropfen Barytlösung versetzt, so färbt sich die Lösung rosarot, bei weiterem, vorsichtigem Zusatz von Barytlösung fällt einen grünen Niederschlag, der beim Umschwenken zu einer purpurroten Lösung aufgelöst wird.

Beim wiederholten Umlösen des Gemisches aus Aceton wurden zwei Hauptfraktionen erhalten.

**Gyrophorsäure.** Die in Aceton schwerer lösliche Fraktion besteht, nach der Mikro-Methode geprüft, aus Gyrophorsäure und einer anderen, noch unbekannten Substanz. Nun haben wir die Fraktion mittels Acetanhydrids unter Zusatz von Pyridin acetyliert und das Roh-Acetat wiederholt aus heissem Alkohol umgelöst. Das in Alkohol schwerer lösliche Acetat bildet, bei nochmaligem Umlösen aus Aceton farblose, feine Krystalle, die gleich wie Tetraacetyl-gyrophorsäure bei 228° unter Zersetzung schmelzen. Bei der Veresterung mittels Diazomethans in Aceton liefert das Acetat farblose Prismen vom Schmp. 202°. Eine Mischprobe mit dem Tetraacetylgyrophorsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression. ( $C_{33}H_{30}O_{14}$ . Ber. C 60.88, H 4.65. Gef. C 60.97, H 4.81.)

In der von Tetraacetyl-gyrophorsäure befreiten, alkoholischen Mutterlauge verbleibt das Acetat der Hiascinsäure (s. u.).

**Hiascinsäure.** Die in Aceton leichter lösliche Fraktion des Krystallgemisches wurde so oft aus Aceton unter Wegschaffen des zuerst abzuschheidenden Anteils umgelöst, bis eine Probe unter Deckglas auf dem Objektträger aus Glycerin-Eisessig umkrystallisiert, keine Krystall-Aggregate der Gyrophorsäure mehr zeigte. Aus Alkohol umgelöst bildet die so gereinigte Substanz farblose, winzige Prismen, die bei 190.5° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Aether, Benzol und Chloroform auch in der Wärme sehr schwer löslich, in Aceton und Alkohol in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett, durch Spuren Kalilauge rot gefärbt. Die oben citierte Reaktion durch Barytlösung wird mit derselben Lösung ausgeprägt hervorgerufen. Auch färbt sie sich mit Chlorkalk schön rot. ( $C_{24}H_{20}O_{11}$ . Ber. C 59.48 H 4.16. Gef. C 59.79, 59.40 H 4.54, 4.33.)

**Methylester.** Dargestellt durch Hinzufügen von berechneter Menge Diazomethan zur eiskalten Lösung von Hiascinsäure in Aceton-Aether und darauffolgendes Schütteln mit Bicarbonatlösung. Farblose Prismen vom Schmp. 144°. Die Farbenreaktion durch Alkalien sind dieselbe wie die freie Säure. ( $C_{25}H_{22}O_{11}$ . Ber. C 60.21 H 4.45  $CH_3O$  6.22. Gef. C 59.96 H 4.76  $CH_3O$  6.11.)

**Pentaacetyl-hiascinsäure.** Dargestellt durch Behandlung mit Acetonhydrid und Pyridin bei Zimmertemperatur. Farblose Prismen vom Schmp. 176–178° (u. Zers.) (aus Alkohol). ( $C_{34}H_{30}O_{16}$ . Ber. C 58.76 H 4.42. Gef. C 58.95 H 4.34. Mol. Gew.-Bestimmung nach Titrimethode. Ber. 694.2. Gef. 685.6, 702.5.)

*Methylester der Pentaacetyl-hiascinsäure.* Dargestellt durch Behandlung der acetylierten Säure mittels Diazomethans in Aceton. Farblose Prismen von Schmp. 213–214° (aus Alkohol). ( $C_{35}H_{32}O_{16}$ . Ber. C 59.28 H 4.55. Gef. C 59.38 H 4.59. Acetylbestimmung nach Pregl: Ber. 30.57. Gef. 30.68. Methoxyl-Bestimmung nach Mikro-Zeisel: Ber. 4.38. Gef. 3.97.)

*Pentacarbäthoxy-hiascinsäure.* Dargestellt durch Behandlung der Hiascinsäure mit Chlorkohlensäureäthylester in Aceton unter Pyridin-Zusatz. Farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 137° (aus Methanol); schwerlöslich in kaltem Aether, leicht löslich in Aceton und Benzol. ( $C_{39}H_{40}O_{21}$ . Ber. C 55.42 H 4.77. Gef. C 55.13 H 4.66.) Der Methylester bildet farblose, rhombische Tafeln vom Schmp. 175° (aus wasserhaltigem Aceton).

*Tetramethyläther-hiascinsäure-methylester.* Zunächst lässt man auf Hiascinsäure gelöst in Aceton Ueberschuss Diazomethan solange einwirken, bis sich eine Probe in Alkohol mit Eisenchlorid nicht färbt. Dann erhitzt man das Produkt gelöst in Aceton unter Zusatz von Jodmethyl und Kaliumcarbonat mehrere Stunden. Die so erhaltene Substanz bildet farblose, lange Tafeln vom Schmp. 212–213° (aus Alkohol). ( $C_{29}H_{30}O_{11}$ . Ber. C 62.78 H 5.45  $CH_3O$  27.98. Gef. C 63.02, 62.58 H 5.23, 5.28  $CH_3O$  28.31.)

**Methanolyse der Hiascinsäure.** Man löst 1.5 g Hiascinsäure in der Wasserstoffatmosphäre in 30 ccm 5 proz. methanolischer Kalilauge, lässt 2 Stdn. bei 40° stehen, säuert dann an und äthert aus. Man schüttelt den Aetherauszug mit Bicarbonatlösung und säuert die letztere sofort an, wobei sich eine Substanz (A) ausscheidet. Ausb. 0.5. Beim Verdampfen der entsäuerten, ätherischen Lösung bleibt ein nichtsaurer Bestandteil zurück (B). Ausb. 0.9 g.

*Orsellinsäure* (III): Das Spaltungsprodukt (A) bildet beim Umlösen aus verd. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 184–185° (u. Zers.). Der Methylester bildet farblose Prismen vom Schmp. 142°, der gemischt mit reinem Orsellinsäure-methylester keine Schmp.-Depression zeigte.

*Orsellinsäure-methylester* (II): Der nichtsaure Bestandteil (B) wurde in 30 ccm warmem Benzol eingetragen und kurze Zeit digeriert, wobei ein Teil (C) ungelöst zurückblieb. Das benzolische Filtrat hinterliess beim Verdampfen einen Rückstand, der aus Methanol umgelöst farblose Prismen vom Schmp. 142° bildet und sich durch Misch-Schmp.-Bestimmung als Orsellinsäure-methylester erwies.

*5-Oxy-orsellinsäure-methylester* (I). Das in Benzol schwerlösliche Produkt (C) bildet beim Umlösen aus verdünntem Methanol farblose, hexagonale Tafeln vom Schmp. 205°. Die alkoholische Lösung entfärbt zunächst Eisenchloridlösung, färbt sich aber bei weiterem Zusatz der letzteren dunkelbraun. Bei vorsichtigem Zusatz von Barytlösung färbt dieselbe Lösung zunächst hellrot, fällt dann einen grünen Niederschlag, der beim Umschwenken zu einer roten Lösung aufgelöst wird. ( $C_9H_{10}O_5$ . Ber. C 54.55 H 5.05. Gef. C 54.31 H 4.95.)

Durch Vergleich wurde die Identität des Produktes (C) mit dem synthetischen 5-Oxy-orsellinsäure-methylester festgestellt. Das Triacetat des 5-Oxy-orsellinsäure-methylesters bildet farblose Prismen vom Schmp. 146–147° (aus Methanol). ( $C_{15}H_{16}O_8$ . Ber. C 55.56 H 4.97. Gef. C 55.63 H 4.91.)

**Hydrolyse des Tetramethyläther-hiascinsäure-methylesters.** 0.8 g Tetramethyläther-hiascinsäure-methylester werden in 10 g eiskalter, konz. Schwefelsäure gelöst, nach 1/4 stündigem Stehen mit Eiswasser übergossen und ausgeäthert. Der Aetherauszug wird mit Bicarbonatlösung geschüttelt, die Lösung angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdampfen des letzteren Aetherextrakts verbleibt 0.52 g krystalliner Rückstand, der durch Digerieren mit 10 ccm warmem Benzol in zwei Bestandteilen getrennt. Ausb. des darin schwerlöslichen (B) 0.25 g, des leichterlöslichen (C) 0.18 g.

Der entsäuerte, primäre Aetherauszug hinterlässt beim Verdampfen einen Rückstand (A). Ausb. 0.25 g.

**Isoeverninsäure-methylester (VI).** Das Spaltungsprodukt (A) bildet beim Umlösen aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 114°. Eine Mischprobe mit reinem Isoeverninsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression. ( $C_{10}H_{12}O_4$ : Ber. C 61.19 H 6.17. Gef. C 61.14 H 6.17.)

**Isoeverninsäure (V).** Das Spaltungsprodukt (C) bildet beim Umlösen aus Essigester+Ligroin farblose Prismen vom Schmp. 175° (u. Zers.). ( $C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.31 H 5.53. Gef. C 59.14 H 5.66.) Der daraus dargestellte Methylester schmolz bei 114°. Eine Mischprobe mit dem Isoeverninsäure-methylester zeigte keine Schmp.-Depression.

**2,4-Dimethyläther-5-oxy-orsellinsäure (IV).** Das in Benzol schwerlösliche Spaltungsprodukt (B) bildet bei wiederholtem Umlösen aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 147–149° (u. Zers.). In Alkohol und Aceton leicht, in heissem Benzol ziemlich löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. ( $C_{10}H_{12}O_5$ . Ber. C 56.57 H 5.73. Gef. C 56.60 H 6.00.) Der Methylester (dargestellt durch Behandeln von (IV) mit Diazomethan) bildet farblose, lange Prismen vom Schmp. 114–115°. Er löst sich in Sodalösung nicht, wohl aber in Alkalilauge. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. ( $C_{11}H_{14}O_5$ . Ber. C 58.37 H 6.24. Gef. C 58.28 H 6.16.)

**Trimethyläther-5-oxy-orsellinsäure-methylester.** Beim Digerieren von (IV) in Aceton unter Zusatz von Jodmethyl und Kaliumcarbonat wird erst das noch intakt gebliebene Hydroxyl methyliert. Farblose Blättchen vom Schmp. 69–71° (aus Petroläther). In Alkohol, Aether, Aceton und Benzol leicht löslich, in kalter Kalilauge unlöslich. ( $C_{12}H_{16}O_5$ . Ber. C 59.96 H 6.71. Gef. C 60.03 H 6.59.)

**Synthese der Derivate von 5-Oxy-orsellinsäure.** *Trimethyläther-5-oxy-orsellinaldehyd* (IX,  $R=CH_3$ ,  $R'=CHO$ ): 3 g 2,4,5-Trioxy-6-methylbenzaldehyd. (1)<sup>(5)</sup> werden in 15 ccm Methanol gelöst und in der Wasserstoffatmosphäre 13 g Dimethylsulfat und 24 ccm 20 proz. Natronlauge abwechselnd hinzugefügt. Das so ausgeschiedene Permethylyat (3 g)

(5) Hiraiwa, J. Pharmaceut. Soc. Japan, 60 (1940), 577.

bildet farblose Prismen vom Schmp.  $104^{\circ}$  (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. ( $C_{11}H_{14}O_4$ . Ber. C 62.85 H 6.66. Gef. C 62.89 H 6.58.)

*Trimethyläther-5-oxy-orsellinsäure* (IX,  $R=CH_3$ ,  $R'=COOH$ ): Dargestellt durch Oxydieren von zugehörigen Aldehyd (s. o.) mittels Kaliumpermanganats in Aceton. Farblose, hexagonale Tafeln vom Schmp.  $147-149^{\circ}$  (aus Benzol). Ziemlich schwerlöslich in Aether. ( $C_{11}H_{14}O_5$ . Ber. C 58.37 H 6.24. Gef. C 58.11 H 6.58.)

Der Methylester bildet farblose Blättchen vom Schmp.  $69-71^{\circ}$  (aus Petroläther). Eine Mischprobe mit dem aus Tetramethyläther-hiascinsäure-methylester dargestellten zeigte keine Schmp.-Depression. ( $C_{12}H_{16}O_5$ . Ber. C 59.96 H 6.71  $CH_3O$  51.67. Gef. C 59.91 H 6.52  $CH_3O$  51.40.)

*4-Methyläther-5-oxy-orsellinaldehyd* (XI). 2.5 g 2-Methoxy-6-methylhydrochinon<sup>(6)</sup> (X) werden in 30 ccm abs. Aether gelöst und unter Zusatz von 10 g Zinkcyanid mit trockner Salzsäuregas gesättigt. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd krystallinisch aus. Ausb. 2.4 g. Gelbe Prismen vom Schmp.  $162^{\circ}$  (aus Wasser oder Methanol). Ziemlich schwerlöslich in heissem Wasser. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün. ( $C_9H_{10}O_4$ . Ber. C 59.31 H 5.53. Gef. C 59.26 H 5.59.)

*4-Methyläther-5-benzoyloxy-orsellinaldehyd* (XII). 0.5 g Aldehyd (XI) werden in 5 ccm Aceton gelöst und unter Zusatz von 15 ccm n-NaOH und 0.5 g Benzoylchlorid (gelöst in 5 ccm Aceton) in der Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Man säuert die Lösung an, äthert aus und verdampft den mit Sodalösung gewaschenen Aether-auszug. Ausb. 0.5 g. Farblose Prismen vom Schmp.  $142-143^{\circ}$  (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. ( $C_{16}H_{14}O_5$ . Ber. C 67.07 H 4.93. Gef. C 66.08 H 4.85.)

*2,4-Dimethyläther-5-benzoyloxy-orsellinaldehyd*. Dargestellt aus (XII) durch Behandlung mit Jodmethyl und Silberoxyd in Aceton. Farblose Prismen vom Schmp.  $163-164^{\circ}$  (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht. Die Krystalle sind stark phototropisch, färben sich am Sonnenlicht gelb. ( $C_{17}H_{16}O_5$ . Ber. C 67.97 H 5.37. Gef. C 68.22 H 5.55.)

*2,4-Dimethyläther-5-benzoyloxy-orsellinsäure* (XIII). Dargestellt aus dem oben erhaltenen Aldehyd durch Oxydieren mit Permanganat in Acetonlösung. Farblose Prismen vom Schmp.  $216^{\circ}$  (aus Methanol). ( $C_{17}H_{16}O_6$ . Ber. C 64.53 H 5.11. Gef. C 64.41 H 5.44.) Der zugehörige Methylester bildet farblose, hexagonale Tafeln vom Schmp.  $156-157^{\circ}$ . ( $C_{18}H_{18}O_6$ . Ber. C 65.42 H 5.49. Gef. C 65.42 H 5.51.)

*2,4-Dimethyläther-5-oxy-orsellinsäure-methylester* (Methylester von IV). Man löst XIII in konz. Schwefelsäure, lässt bei  $0^{\circ}$   $1\frac{1}{2}$  Stunde stehen und giesst die Lösung ins Eiswasser. Farblose Prismen vom Schmp.  $114-115^{\circ}$  (aus Ligroin). Identisch mit dem aus Tetramethyläther-hiascinsäure-methylester erhaltenen. ( $C_{11}H_{14}O_5$ . Ber. C 58.37 H 6.24. Gef. C 58.77 H 6.09.)

(6) Henrich, Nachtigall, Ber. 36 (1903), 894.

*2.5-Diacetat des 4-Methyläther-5-oxy-orsellinaldehyds* (1-Methyl-2.5-diacetoxy-benzol-1-aldehyd). Dargestellt durch Behandeln von (XI) mit Acetanhydrid und Pyridin. Farblose Prismen vom Schmp. 130–131° (aus Ligroin). ( $C_{13}H_{14}O_6$ . Ber. C 58.62 H 5.30. Gef. C 58.63 H 5.49.)

*2.5-Diacetat der 4-Methyläther-5-oxy-orsellinsäure*. Dargestellt durch Oxydieren von oben erhaltenem Aldehyd mit Permanganat in Aceton. Farblose Prismen vom Schmp. 160–161° (u. Zers.) (aus Benzol). ( $C_{13}H_{14}O_7$ . Ber. C 55.29 H 5.00. Gef. C 54.76, H 5.33.)

*2.5-Diacetat des 4-Methyläther-5-oxy-orsellinsäure-methylesters*. Dargestellt aus dem oben erhaltenen mittels Diazomethans. Farblose Blättchen vom Schmp. 170° (aus Methanol). ( $C_{14}H_{16}O_7$ . Ber. C 56.73 H 5.44. Gef. C 56.39 H 5.64.)

*4-Methyläther-5-oxy-orsellinsäure-methylester*. Man löst das oben erhaltene Diacetat des Methylesters in konz. Schwefelsäure, lässt bei 0° 20 Minuten stehen und giesst die Lösung ins Eiswasser ein. Farblose Prismen vom Schmp. 154° (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün. ( $C_{10}H_{12}O_5$ . Ber. C 56.57 H 5.70  $CH_3O$  29.26. Gef. C 56.30 H 5.97  $CH_3O$  29.24.)

*Triacetat des 5-Oxy-orsellinaldehyds*. Dargestellt durch Behandeln von 5-Oxy-orsellinaldehyd mit Acetanhydrid und Pyridin. Farblose Blättchen vom Schmp. 109–110° (aus Benzol [2 Vol.] + Ligroin [1 Vol.]). Phototropisch, färbt sich am Licht gelb. ( $C_{14}H_{14}O_7$ . Ber. C 57.12 H 4.79. Gef. C 57.33 H 4.91.)

*Triacetat der 5-Oxy-orsellinsäure*. Dargestellt durch Oxydieren von oben erhaltenem Aldehyd mittels Permanganat in Aceton. Farblose Prismen vom Schmp. 146–147°. ( $C_{14}H_{14}O_8$ . Ber. C 54.17 H 4.54. Gef. C 54.41 H 4.39.)

*Triacetat des 5-Oxy-orsellinsäure-methylesters*. Dargestellt durch Einwirkung von Diazomethan auf dem oben erhaltenen Säure. Farblose Prismen vom Schmp. 146–147°. ( $C_{15}H_{16}O_8$ . Ber. C 55.56 H 4.97. Gef. C 55.24 H 5.17.)

*5-Oxy-orsellinsäure-methylester* (I). Man löst das oben erhaltene Triacetat des Methylesters in konz. Schwefelsäure, lässt bei 0° 30 Minuten stehen und giesst die Lösung ins Eiswasser ein. Farblose, hexagonale Tafeln vom Schmp. 205°. Die alkoholische Lösung färbt sich mit viel Eisenchlorid dunkelbraun, mit Spuren Barytwasser hellrot, fällt bei weiterem Zusatz des letzteren einen grünen Niederschlag, welcher beim Umschwenken zu einer roten Lösung aufgelöst wird. Eine Mischprobe mit dem aus der Hiascinsäure durch Methanolyse erhaltenen zeigte keine Schmp.-Depression. ( $C_9H_{10}O_5$ . Ber. C 54.55 H 5.05  $CH_3O$  15.66. Gef. C 54.36 H 5.20  $CH_3O$  15.87.)