

Hepta-(tribenzoylgalloyl)-*p*-jodphenyl-maltosazon.

Gewicht des Lösungsmittels: 47.72 g.

Angewandte Substanz	0.6236	1.3894	2.1800
Depression	0.050	0.127	0.187
Molekulargewicht	3737	3278	3493

Mittelwert: 3503. Ber. 4021.

Schließlich ist es uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Burkhard Helferich, der die hochmolekularen Stoffe bearbeitet hat, für seine vortreffliche Hilfe besten Dank zu sagen.

139. Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer:
Über die Carbomethoxy-Derivate der Phenol-carbonsäuren
und ihre Verwendung für Synthesen. VIII. Derivate der
Orsellinsäure und α -Resorcylsäure.

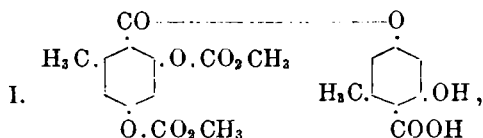
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. März 1913.)

Die Orsellinsäure läßt sich leicht vollständig carbomethoxylieren, aber der Versuch, aus der Dicarbomethoxy-Verbindung ein krystallisiertes Säurechlorid herzustellen, ist früher resultatlos geblieben¹⁾. Bei seiner Wiederholung ist es uns nun mit einiger Mühe gelungen, dieses Ziel zu erreichen, und dadurch wurde es auch möglich, Depside der Orsellinsäure zu gewinnen.

Wir haben das Chlorid zunächst mit *p*-Oxy-benzoesäure gekuppelt und durch nachträgliche Verseifung das Didepsid erhalten, dessen Struktur durch die Synthese eindeutig bestimmt ist, und das wir Orsellinoyl-*p*-oxybenzoesäure nennen.

Bei der Kupplung des Chlorids mit der Orsellinsäure selbst können zwei esterartige Produkte entstehen, je nachdem das *para*- oder das *ortho*-ständige Hydroxyl der Orsellinsäure in Reaktion tritt. Wir haben bisher nur einen Körper in reinem Zustande isoliert und auch diesen nur in einer Ausbeute von etwa 30 % der Theorie. Wir halten ihn für die Paraester-Verbindung von folgender Struktur:

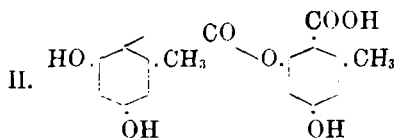


¹⁾ E. Fischer und K. Hoesch, A. 391, 366 [1912].

denn er gibt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine starke Rotviolett-färbung, ähnlich der Orsellinsäure selbst. Da aber bei letzterer die Färbung verschwindet, sobald das *o*-Hydroxyl methyliert ist¹⁾, so darf man wohl annehmen, daß auch die Veresterung dieses Hydroxyls bei der Kuppelung mit Dicarbomethoxy-orsellinsäure die gleiche aufhebende Wirkung haben würde.

Durch gemäßigte Verseifung entsteht aus der Dicarbomethoxyverbindung das entsprechende Dipepsid, eine Diorsellinsäure, die sich als identisch mit der natürlichen Lecanorsäure erwiesen hat. Damit ist die totale Synthese der letzteren verwirklicht, nachdem für die Orsellinsäure selbst das Gleiche durch die Versuche von K. Hoesch²⁾ erreicht wurde. Die Lecanorsäure ist der bekannteste Vertreter der ziemlich zahlreichen Dipeptide, die von Schunck, Stenhouse, O. Hesse, Zopf u. a. aus verschiedenen Flechten isoliert wurden, und durch unser Resultat ist also auch diese Gruppe natürlicher Substanzen der Synthese zugänglich gemacht. Aus obiger Formel der Dicarbomethoxyverbindung folgt für die Lecanorsäure selbst die Struktur einer *p*-Diorsellinsäure, was O. Hesse schon vermutet hat, ohne aber den Beweis dafür liefern zu können.

Durch Abänderung der synthetischen Bedingungen darf man wohl hoffen, auch die mit der Lecanorsäure isomere *o*-Diorsellinsäure,



zu gewinnen, und diese wird sich vielleicht als identisch erweisen mit der ebenfalls in verschiedenen Flechten vorkommenden Gyrophorsäure, die nach O. Hesse³⁾ auch als Diorsellinsäure aufzufassen ist.

Unsere Versuche sind zuerst mit natürlicher Orsellinsäure aus Flechten, später mit der synthetischen Dicarbomethoxy-orsellinsäure, die sich nach dem schönen Verfahren von K. Hoesch⁴⁾ aus käuflichem Orcin leicht herstellen läßt, ausgeführt worden.

Die zweite Versuchsreihe bezieht sich auf die α -Resorcylsäure (3,5-Dioxy-benzol-1-carbonsäure), von der uns die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen eine größere Menge freundlichst zur Verfügung gestellt hat.

¹⁾ E. Fischer und K. Hoesch, A. **391**, 372 [1912].

²⁾ K. Hoesch, B. **46**, 886 [1913].

³⁾ O. Hesse, J. pr. [2] **58**, 475.

⁴⁾ loc. cit.

Die Bereitung des Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure-chlorids gelingt leicht und seine Kupplung mit *p*-Oxy-benzoesäure geht ziemlich glatt von statten. Größere Schwierigkeiten zeigten sich bei der Umwandlung der Dicarbomethoxy-Verbindung in das Didepsid.

Wir haben ferner das Chlorid noch mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt und durch nachträgliche Verseifung des Kondensationsprodukts das bisher unbekannte 3.5-Dioxy-benzophenon hergestellt.

Dicarbomethoxy-orsellinsäure-chlorid,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{CO Cl}.$

30 g Dicarbomethoxy-orsellinsäure werden in 60 ccm sorgfältig getrocknetem Chloroform suspendiert und unter mäßiger Kühlung mit 27.5 g Phosphorpentachlorid ($1\frac{1}{4}$ Mol.) geschüttelt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die klare Lösung wird von einer geringen Menge unverbrauchten Pentachlorids abgegossen und an der Wasserstrahlpumpe, zuletzt bei 40–50°, möglichst vollständig abdestilliert. Das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte, zähe Öl löst sich leicht in 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Versetzt man bei Zimmertemperatur mit 35 ccm Petroläther bis zur beginnenden Trübung, so fällt das Chlorid im Laufe von einigen Stunden in schön ausgebildeten Krystallen aus, die für die Analyse im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd längere Zeit aufbewahrt wurden.

0.1565 g Sbst.: 0.2713 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.2034 g Sbst.: 0.0933 g AgCl.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Cl}$ (302.55). Ber. C 47.59, H 3.67, Cl 11.72.
 Gef. » 47.28, » 3.71, » 11.42.

Das Chlorid schmilzt bei 53–54°. Es löst sich sehr leicht in Aceton, Chloroform, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht in heißem Ligroin, woraus es in der Kälte erst ölig ausfällt, aber beim Impfen rasch krystallisiert. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 27 g oder 85% der Theorie.

Löst man das Chlorid in Alkohol unter gelinder Erwärmung, so findet bei genügender Konzentration eine lebhaftete Reaktion statt, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein krystallinisches, in Natriumcarbonatlösung unlösliches Produkt, wahrscheinlich der Äthylester der Dicarbomethoxy-orsellinsäure, aus.

Dicarbomethoxy-orsellinoyl-*p*-oxybenzoesäure,
 $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{O})_2 \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO OH}.$

1.8 g trockne *p*-Oxy-benzoesäure (1 Mol.) werden in 26.5 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) und dem gleichen Volumen Aceton gelöst, auf –15° abgekühlt und eine Lösung von 4 g Dicarbomethoxy-orsellinoylechlorid (1 Mol.) in 26 ccm trockenem Aceton unter kräftigem Schütteln in mehreren

Portionen zugegeben. Man läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur 20 Minuten stehen, bis es sich auf etwa 15° erwärmt hat, übersättigt mit Salzsäure, wobei ein starker Niederschlag entsteht und verdünnt mit etwa 300 ccm Wasser. Der Niederschlag wird sofort abgesaugt und einmal aus 70 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert, wodurch das Präparat analysenrein erhalten wird. Ausbeute 52% der Theorie.

Zur Analyse war bei 78° und 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei ein nicht unbeträchtlicher Gewichtsverlust eintrat.

0.1586 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0550 g H₂O.

C₁₉H₁₆O₁₀ (404.13). Ber. C 56.42, H 3.99.

Gef. » 56.21, » 3.88.

Die Substanz sintert von etwa 190° ab und schmilzt bei 200—202° (korr. 203—205°) unter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser fast unlöslich und auch in kaltem Alkohol recht schwer löslich, wodurch sie sich von der Dicarbomethoxy-orsellinsäure scharf unterscheidet, ziemlich leicht wird sie von Aceton und heißem Essigester aufgenommen. Ihre alkoholisch-wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Alkalisalze wird sie nur von verdünnter Bicarbonatlösung, am besten unter gelinder Erwärmung, aufgenommen.

Orsellinoyl-*p*-oxybenzoesäure,
 (OH)₃C₆H₂(CH₃).CO.O.C₆H₄.COOH.

Die Abspaltung der Carbomethoxy-Gruppen haben wir hier mit Ammoniak ausgeführt.

1.5 g Dicarbomethoxy-Verbindung wurden in 18.6 ccm *n*-Ammoniak (5 Mol.) gelöst und in einer Wasserstoffatmosphäre 3½ Stunden bei 20° aufbewahrt. Auf Zusatz von 18.6 ccm *n*-Salzsäure fiel ein voluminöser farbloser Niederschlag, der abgesaugt und zur Entfernung von etwa beigemengter Orsellinsäure mit viel heißem Wasser ausgelaugt wurde. Die Krystallisation des amorphen Produktes hat anfangs Schwierigkeiten gemacht, bis wir fanden, daß das Didepsid ein in kaltem Wasser schwer lösliches, leicht krystallisierendes Pyridinsalz liefert. Aus dem letzteren wiedergewonnenes Didepsid krystallisierte dann ebenfalls, und durch Impfen konnten wir nun aus dem Rohprodukt ohne den Umweg über das Pyridinsalz leicht ein krystallines Präparat herstellen. Zu dem Zwecke wurde das Rohprodukt in einem Gemisch von 1 Raumteil Aceton und 2 Raumteilen Wasser warm gelöst, gempft und langsam abgekühlt, wobei mikroskopische farblose Nadeln ausfielen. Die Ausbeute an ganz reinem Präparat betrug 0.41 g oder etwa 40% der Theorie. Sie war aber noch immer besser, als bei der Abspaltung der Carbomethoxy-Gruppen durch Alkali.

Das lufttrockne Präparat enthielt 1 Mol. Wasser, das auch bei 12-stündigem Stehen im Vakuumexsiccator nicht entwich. Es wurde durch Trocknen bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd bestimmt:

0.1966 g Sbst. verloren 0.0112 g.

Ber. H_2O 5.89. Gef. H_2O 5.70.

0.1854 g getrocknete Sbst.: 0.4244 g CO_2 , 0.0712 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (288.1). Ber. C 62.48, H 4.20.

Gef. » 62.48, » 4.30.

Das Didepsid beginnt bei raschem Erhitzen gegen 180° zu sintern und schmilzt gegen 206° (korr. 209°) unter starker Gasentwicklung und geringer Dunkelfärbung, doch ist der Schmelzpunkt stark von der Art des Erhitzens abhängig. Es ist sehr schwer löslich in heißem Wasser (Unterschied von den Komponenten), leicht löslich in Aceton und Alkohol. Es löst sich leicht in Alkalien und auch in Alkalibicarbonat, besonders in gelinder Wärme. Die Lösung in verdünntem Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote, schwach ins Bräunliche spielende Farbe, ähnlich der Farbe der *p*-Oxy-benzoesäure. (Unterschied von der Orsellinsäure und Lecanorsäure.)

Dicarbomethoxy-orsellinoyl-orsellinsäure (Formel I).

4.9 g wasserhaltige Orsellinsäure werden in 53 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) und 50 ccm Aceton gelöst, auf -15° abgekühlt und unter Umschütteln mit einer Lösung von 8 g Dicarbomethoxy-orsellinoylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm trockenem Aceton in mehreren Portionen versetzt. Man läßt dann die klare Mischung 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, übersättigt mit verdünnter Salzsäure und verdünnt mit ca. 400 ccm Wasser. Das abgeschiedene, schwach gelbe Öl wird beim Durchkneten mit der Mutterlauge ziemlich bald fest (6.3 g). Es wird im Vakuumexsiccator getrocknet und aus möglichst wenig heißem Alkohol zweimal umkrystallisiert. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug durchschnittlich 3.5 g oder 30 % der Theorie.

0.1614 g Sbst. (bei 78° und 15 mm über P_2O_5 getrocknet): 0.3254 g CO_2 , 0.0606 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_{11}$ (434.14). Ber. C 55.28, H 4.18.

Gef. » 54.99, » 4.20.

Schmilzt gegen $183\text{--}185^\circ$ (korr. $185\text{--}187^\circ$) unter Gasentwicklung. Löst sich leicht in heißem Alkohol und krystallisiert daraus beim Erkalten ziemlich rasch in feinen Nadelchen. In Aceton leicht löslich, dagegen in Wasser äußerst schwer. Löst sich in verdünntem Kaliumbicarbonat, besonders leicht bei gelindem Erwärmen.

Die alkoholisch-wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine sehr starke Rotviolett-färbung, ähnlich wie die Orsellinsäure.

Durch wiederholte Behandlung der Verbindung mit Chlorkohlensäure-methylester und Alkali in aceton-wäßriger Lösung entsteht ein krystallines Produkt, das keine Färbung mit Eisenchlorid mehr gibt. Aber es ist ein Gemisch von einer in Kaliumbicarbonat löslichen Säure, wahrscheinlich Tricarbomethoxy-lecanorsäure, und einem unlöslichen Körper, deren Untersuchung noch nicht beendet ist.

Lecanorsäure (*p*-Diorsellinsäure).

Ihre Bereitung aus der synthetischen Dicarbomethoxy-Verbindung hat uns anfänglich Schwierigkeiten gemacht, weil die Abspaltung der Carbomethoxy-Gruppen verhältnismäßig langsam erfolgt. Da aber glücklicherweise die Lecanorsäure selbst gegen Alkali beständiger ist, als die meisten anderen Didepside, so läßt sich zur Entfernung der Carbomethoxy-Gruppen überschüssiges Alkali verwenden. Dem entspricht folgende Vorschrift.

3 g Dicarbomethoxy-diorsellinsäure werden in 55 cem *n*-Natronlauge (8 Mol.) in einer Wasserstoffatmosphäre gelöst und 2 Stunden bei 20° aufbewahrt. Man lügt dann 55 cem *n*-Salzsäure zu, wobei die Lecanorsäure sofort als farbloser, amorpher Niederschlag gefällt wird. Löst man ihn in wenig heißem Aceton und versetzt mit viel heißem Wasser, so krystallisieren feine, farblose, biegsame Nadelchen, die heiß filtriert und mit heißem Wasser gewaschen werden. Ausbeute 1.8 g oder 78 % der Theorie. Die lufttrockne Substanz enthielt 1 Mol. Wasser.

0.2136 g Subst. verloren bei 100° und 15 mm über P₂O₅ 0.0113 g.

C₁₆H₁₄O₇ + H₂O. Ber. H₂O 5.35. Gef. H₂O 5.29.

0.1431 g trockne Subst.: 0.3154 g CO₂, 0.0568 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₇ (318.11). Ber. C 60.36, H 4.44.

Gef. » 60.11, » 4.44.

Die Säure hat keinen konstanten Schmelzpunkt, weil sie sich unter Gasentwicklung zersetzt. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr begann sie gegen 170° zu sintern und schmolz vollständig bis 175° unter lebhafter Gasentwicklung. In Wasser ist sie selbst in der Hitze außerordentlich schwer löslich und unterscheidet sich dadurch von der sonst sehr ähnlichen Orsellinsäure.

Die verdünnte, alkoholisch-wäßrige Lösung gibt mit wenig Eisenchlorid eine rotviolette, mit Chlorkalk eine blutrote Färbung, die aber durch überschüssigen Chlorkalk rasch zerstört wird. In Bicarbonat ist die Substanz leicht löslich.

Vergleich der synthetischen und der natürlichen Lecanorsäure.

Der Güte des Hrn. O. Hesse verdanken wir mehrere Gramm natürlicher Lecanorsäure aus Flechten; wir waren deshalb in der glücklichen Lage, eine vergleichende Untersuchung mit unserem Präparat ausführen zu können.

Die Zusammensetzung der wasserhaltigen und der trocknen natürlichen Säure ist von O. Hesse¹⁾ festgestellt worden und entspricht ganz unseren Beobachtungen am künstlichen Produkt; dasselbe gilt

¹⁾ O. Hesse, J. pr. [2] 57, 264.

für die Färbungen mit Eisenchlorid und mit Chlorkalk, für die Löslichkeit in Bicarbonat und die sehr geringe Löslichkeit in heißem Wasser. Den Schmelzpunkt hat Hesse für die trockne Säure bei 166° gefunden und man kann diesen Punkt auch leicht bei langsamem Erhitzen wiederfinden. Aber, wie oben bemerkt, ist der Schmelzpunkt wegen der Zersetzung nicht konstant. Als wir beim gleichen Versuch natürliches und synthetisches Produkt, beide in sorgfältig getrocknetem Zustand, der Schmelzprobe unterwarfen, zeigte sich völlige Übereinstimmung.

Wir haben ferner die Löslichkeit in Äther für das natürliche Produkt bestimmt, weil darüber in der alten Literatur verschiedene Angaben gemacht sind:

Natürliche und synthetische Lecanorsäure wurden neben einander in getrocknetem, fein gepulvertem Zustande mit reinem, über Natrium destillierten Äther 5 Stunden bei 25° konstant geschüttelt.

Die Löslichkeit betrug bei der natürlichen Lecanorsäure 1:26 und 1:31, bei der künstlichen 1:33 und 1:38. Die Bestimmungen sind mit sehr kleinen Mengen (0.2 g) ausgeführt; daher wohl die Abweichungen. Jedenfalls ist der Unterschied zwischen natürlichem und künstlichem Präparat auch hier so gering, daß man ihm keine Bedeutung beilegen kann. Unser Resultat kommt den Angaben von Hesse (1:24) am nächsten.

Wir erwähnen ferner, daß wir in Bezug auf die Form der Krystalle und die Art des Krystallisierens keinerlei Unterschied beobachteten.

Endlich haben wir noch die Lecanorsäure durch Diazomethan völlig methyliert. Hierbei entsteht der

Methylester der Trimethyläther-lecanorsäure.

0.5 g natürlicher bzw. synthetischer Lecanorsäure wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 4.5 ccm Nitroso-methylurethan) übergossen und 14 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Unter Stickstoffentwicklung fand Lösung statt. Die Flüssigkeit wurde zum Schluß filtriert, der Äther verdunstet und der krystallinische Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

- I. Synthetisches Präparat: 0.1476 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0801 g H₂O.
- II. Aus natürlichem Produkt: 0.1603 g Sbst.: 0.3757 g CO₂, 0.0861 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₇ (374.18). Ber. C 64.14, H 5.93.

Gef. I. » 64.01, » 6.07.

» II. » 63.92, » 6.01.

Das Präparat aus synthetischer Lecanorsäure schmolz konstant bei 146—147° (korr. 147—148°) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrte. Es war fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und kaltem Aceton. Es krystallisierte aus Alkohol in langen, dünnen, öfters büschelförmig angeordneten Prismen und gab in alkoholisch-wäßriger Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung.

Das Präparat aus natürlicher Lecanorsäure zeigte die gleichen Eigenschaften. Nur im Schmelzpunkt war eine ganz kleine Differenz vorhanden. Es fing oberhalb 140° an schwach zu sintern und schmolz völlig bei 145—146° (korr. 146—147°).

Die Mischung gleicher Mengen beider Präparate fing bei 145° an zu schmelzen und war bei 146.5° ganz flüssig. Diese Beobachtungen dürften genügen, um die Identität zu beweisen.

Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure, $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$.

20 g α -Resorcylsäure wurden in 400 ccm *n*-Natronlauge (3 Mol.) gelöst, bis zum Gefrieren abgekühlt und nach Zusatz von 24.8 g chlorkohlensaurem Methyl (2 Mol.) 15 Minuten kräftig geschüttelt. Um die Reaktion ganz sicher zu Ende zu führen, haben wir die schwach rotgefärbte Lösung wieder stark abgekühlt, nochmals mit 66 ccm 2-*n*. Natronlauge (1 Mol.) und 12.4 g chlorkohlensaurem Methyl (1 Mol.) versetzt und abermals 15 Minuten geschüttelt. Nun wurde mit Wasser (etwa 3 l) verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, der voluminöse Niederschlag abgesaugt, in heißem Aceton gelöst und diese Lösung mit warmem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten schied sich die Substanz als krystalline Masse ab, die man makroskopisch für Nadeln halten konnte, die aber mikroskopisch sehr unregelmäßig, öfters wie Pilzmycel aussahen. Nach mehrstündigem Stehen betrug ihre Menge 30.5 g oder 87% der Theorie. Das Präparat war sofort rein.

0.1571 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.2815 g CO_2 , 0.0530 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_8$ (270.08). Ber. C 48.87, H 3.73.

Gef. » 48.87, » 3.77.

Die Substanz schmilzt bei 161—164° (korr.) nach geringem Sintern und erstarrt beim Abkühlen wieder krystallinisch. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, schwerer in kaltem und krystallisiert daraus in ziemlich derben, flächenreichen Krystallen von wenig charakteristischem Aussehen. Sehr leicht löslich ist sie in warmem Aceton und krystallisiert aus der sehr konzentrierten Lösung in kleinen Tafeln oder auch flächenreicheren Formen. In Chloroform ist sie in der Wärme ziemlich leicht löslich, erheblich schwerer in Äther, woraus sie bei raschem Verdunsten in feinen Nadeln oder auch dickeren, flächenreicheren Formen krystallisiert. Äußerst schwer löslich ist die Säure in kaltem Wasser, in heißem löst sie sich verhältnismäßig leicht

und krystallisiert daraus beim Erkalten sofort in langen, verbogenen Nadeln. In einer verdünnten kalten Lösung von Alkalibicarbonat löst sie sich beim Schütteln vollständig und ziemlich rasch.

Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid,
 $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO.Cl}$.

30 g Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure werden mit der gleichen Menge gepulverten Phosphorpentachlorids ($1\frac{1}{4}$ Mol.) in einem Fraktionierkolben durch Schütteln gemischt und auf dem Wasserbade erwärmt. Unter Salzsäureentwicklung verwandelt sich die Masse in ein gelbes Öl, das schon bei geringer Abkühlung erstarrt. Nachdem das Phosphoroxychlorid an der Wasserstrahlpumpe aus einem Bade von 50–60° größtenteils verjagt ist, wird der krystallinische Rückstand gepulvert, in 500 ccm heißem Ligroin (Sdp. 110–120°) gelöst und rasch filtriert. Beim Erkalten fällt der größte Teil des Chlorids in feinen farblosen Nadeln aus, die mit Petroläther gewaschen werden. Die Ausbeute an reinem Präparat beträgt 85–90% der Theorie.

Zur Chlorbestimmung wurde die im Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxyd getrocknete Substanz mit überschüssiger alkoholisch-wässriger Natronlauge, die aus Natrium frisch hergestellt war, auf dem Wasserbade zersetzt und das Chlor titrimetrisch bestimmt.

0.1831 g Sbst.: 6.2 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_7\text{Cl}$ (288.53). Ber. Cl 12.29. Gef. Cl 12.01.

Das Chlorid schmilzt nach ganz geringem Sintern bei 109–110° (korr.). Es löst sich in der etwa vierfachen Menge Acetons von 20°. In heißem Tetrachlorkohlenstoff ist es leicht löslich und fällt daraus beim Erkalten in schönen Nadeln. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und zersetzt sich damit relativ langsam. In kleinen Mengen kann es ohne starke Zersetzung destilliert werden.

Dicarbomethoxy- α -resorcy-*p*-oxy-benzoesäure,
 $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C.O})_2\text{C}_6\text{H}_3.\text{CO.O.C}_6\text{H}_4.\text{COOH}$.

Zu einer Lösung von 3 g *p*-Oxy-benzoesäure (wasserfrei) in 21.6 ccm 2-n. Natronlauge (2 Mol.) und 9 ccm Aceton, die auf –10° abgekühlt ist, fügt man eine Lösung von 6.3 g Dicarbomethoxy- α -resorcychlorid in 45 ccm Aceton. Nach 5 Minuten wird mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure übersättigt. Dabei entsteht ein voluminöser Niederschlag, der abgesaugt und aus etwa 50 ccm heißem Alkohol krystallisiert wird. Ausbeute 7 g oder 82% der Theorie.

0.1317 g Sbst. (bei 98° und 15 mm Druck über Phosphor-pentoxyd getr.): 0.2670 g CO₂, 0.0418 g H₂O.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ (390.11). Ber. C 55.37, H 3.62.

Gef. » 55.29, » 3.55.

Die Substanz schmilzt bei 161–163° (korr.), also bei derselben Temperatur, wie die Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure, von der sie sich

aber durch die geringere Löslichkeit in kaltem Alkohol unterscheidet. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in feinen Nadelchen, die meist kugelig angeordnet sind. In kaltem Aceton und warmem Chloroform leicht löslich. In Äther recht schwer löslich und krystallisiert daraus in feinen biegsamen Nadeln, die öfters kugelig verwachsen sind. In heißem Wasser viel schwerer löslich, als die Dicarbomethoxy- α -resorcylsäure; in Alkalibicarbonat leicht löslich.

Über die Verseifung zum freien Didepsid hoffen wir später berichten zu können.

3.5-Dioxy-benzophenon, $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

10 g Dicarbomethoxy- α -resorcylsäurechlorid wurden in 50 cm warmem trockenem, thiophenfreiem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen 10 g gepulvertes, frisch sublimiertes Aluminiumchlorid zugegeben. Das Gemisch erwärmte sich schwach. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde 1 Stunde auf 70–75° und weitere 45 Minuten auf 75–80° am Rückflußkühler erwärmt. Dann war die Salzsäure-Entwicklung sehr schwach geworden. Die abgekühlte Reaktionsmasse wurde nun auf Eis gegossen und mit starker Salzsäure verrieben, um die Aluminiumverbindungen zu lösen. Es wurde ausgeäthert, die Äther-Benzollösung verdampft, das zurückbleibende hellgelbe Öl mit 7 g Ätznatron gelöst in 125 cm 96-prozentigem Alkohol 20 Minuten über freier Flamme gekocht, dann mit Wasser versetzt, schwach angesäuert und im Vakuum stark eingeeengt, wobei sich ein großer Teil des Dioxy-benzophenons ausschied. Ohne Rücksicht darauf wurde ausgeäthert, die Ätherlösung mit überschüssiger Natriumbicarbonat-Lösung durchgeschüttelt, der Äther verdampft und der Rückstand aus viel kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle krystallisiert. Ausbeute 3 g oder 37% der Theorie.

Man erhält so feine, glänzende Blättchen, die ein Mol. Wasser enthalten.

0.4579 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 100° und 15 mm über Phosphor-pentoxyd 0.0353 g.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 7.76. Gef. H_2O 7.71.

0.1335 g trockne Sbst.: 0.3560 g CO_2 , 0.0563 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (214.08). Ber. C 72.87, H 4.71.

Gef. » 72.73, » 4.72.

Das trockne 3.5-Dioxy-benzophenon schmilzt nach geringem Sintern bei 160–162° (korr.) und läßt sich in kleiner Menge ohne starke Zersetzung destillieren. In heißem Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in kaltem recht schwer. Aus heißer starker Salzsäure krystallisiert es nicht in den wasserhaltigen Blättchen, sondern in wasserfreien kleinen Prismen. In kaltem Alkohol, Äther und Aceton ist es sehr leicht löslich, in Chloroform und Benzol selbst in der Hitze ziemlich schwer. Aus beiden krystallisiert es in Nadelchen. In Alkalien löst es sich sofort mit dunkelgelber Farbe. Leitet man in die alkalische Lösung Kohlendioxyd ein, so wird die Farbe erst hellgelb,

und bald scheidet sich das Dioxy-benzophenon in mikroskopischen, meist sechsseitigen Blättchen aus.

Tränkt man einen Fichtenspan mit der heißen, wäßrigen Lösung des Dioxy-benzophenons, so färbt er sich mit Salzsäure stark grün (malachitgrün), während Resorcin unter denselben Umständen eine blauviolette Farbe gibt.

Bei der oben geschilderten Synthese läßt sich ein chlorhaltiges Zwischenprodukt isolieren, wenn man das Gemisch von Dicarbo-methoxy- α -resorcylsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid nicht auf 70–80° erhitzt, sondern 5 Stunden auf 40–45° hält, wobei keine Salzsäure entweicht. Wird die schwach braun gefärbte Masse mit Eiswasser unter Zugabe von konzentrierter Salzsäure zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die Äther-Benzollösung mit verdünnter Kalium-bicarbonatlösung rasch durchgeschüttelt und unter geringem Druck bei 30–35° verdampft, so hinterbleibt ein schwach gelb gefärbtes Öl, das auf Zusatz von Ligroin langsam zu einer farblosen, krystallinen Masse erstarrt. Ihre Menge betrug 90 % des angewandten Dicarbo-methoxy- α -resorcylsäurechlorids.

Wir haben das Produkt nicht ganz rein unter Händen gehabt, der Chlorgehalt schwankte und betrug im Höchstfalle 9 %. Wir haben uns aber überzeugt, daß es noch die Carbo-methoxy-Gruppen enthält und daß es durch Verseifung mit überschüssigem Alkali in aceton-wäßriger Lösung auch schon in der Kälte in 3.5-Dioxy-benzophenon verwandelt wird.

Man kann vermuten, daß dieser Körper durch Addition von Dicarbo-methoxy- α -resorcylsäure und Benzol entsteht, und vielleicht ist sein weiteres Studium geeignet, neue Gesichtspunkte für den Verlauf der Synthese zu gewinnen.

140. Jakob Meisenheimer: Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine.

{Aus dem Chem. Laboratorium d. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin.}

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Die ersten Angaben über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf tertiäre Amine rühren von R. Willstätter und F. Iglauer¹⁾ her. Sie beobachteten, daß in heftiger Reaktion Dialkyl-chloramine gebildet werden:



¹⁾ B. 33, 1636 [1900].