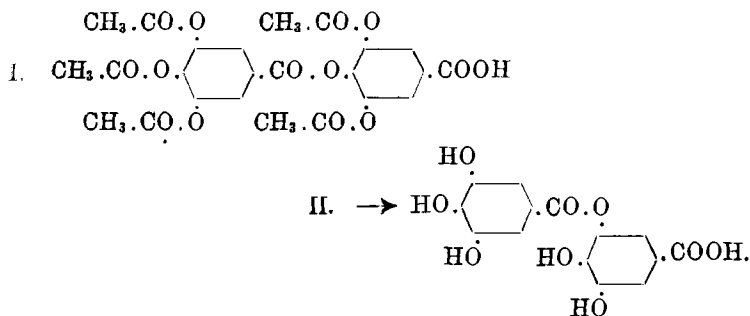


**54. Eugen Pacsu: Über die E. Fischersche Acyl-Wanderung bei Phenol-carbonsäuren. Synthese der *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure und *p*-Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure.**

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Budapest.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1922.)

Bei dem Versuch, die unbekannte *p*-Digallussäure darzustellen, sind E. Fischer und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> auf die überraschende Entdeckung gekommen, daß sich aus der Pentacetylverbindung (I) durch saure oder alkalische Hydrolyse nicht nur die Acetylgruppen ablösen, sondern gleichzeitig die an dem *para*-ständigen Phenol-Hydroxyl gebundene Galloylgruppe zu dem *m*-Hydroxyl wandert und *m*-Digallussäure entsteht (II):



Diese neue intramolekulare Umlagerung, bei welcher es sich um die Verschiebung des Acyls zwischen zwei sonst gleichwertigen, nur in der relativen Stellung zum Carboxyl verschiedenen Phenolgruppen handelt, wurde noch bei der teilweisen Verseifung der 4-Benzoyl-3,5-diacetyl-gallussäure und 4-Benzoyl-3-acetyl-protocatechusäure festgestellt. In beiden Fällen haben sich die Reaktionsprodukte als 3-Benzoyl-gallussäure bzw. 3-Benzoyl-protocatechusäure erwiesen, deren Konstitution die aus ihr durch Methylierung und nachfolgende doppelte Verseifung erhaltenen Methylderivate bestätigen.

<sup>1)</sup> E. Fischer, M. Bergmann und W. Lipschitz, B. **51**, 45 [1918].

Wenn auch diese Entdeckung die Struktur der Digallussäure, welche nun als *meta*-Verbindung anzusehen ist, sicherstellte, machte sie einerseits die Neuformulierung einiger früher synthetisierten Didepside nötig, anderseits wurde dadurch die Konstitution mancher Didepside, z. B. die der Di- $\beta$ -resorcylsäure und Digentisinsäure erschüttert. Zwar hatte E. Fischer die Vermutung ausgesprochen, daß die Wanderung des aromatischen Acyls von einer Phenolgruppe zu der anderen von der *ortho*-Stellung der Phenolgruppen abhängig ist, dies wurde jedoch wahrscheinlich erst nach den Untersuchungen von M. Bergmann und P. Dangschat<sup>1)</sup>, welche sich auf die Darstellung beider möglichen Benzoylverbindungen der  $\beta$ -Resorcy- bzw. Gentisinsäure beziehen. Genannte Forscher erhielten aus 2-Acetyl- $\beta$ -resorcylsäure und 4-Carbomethoxy- $\beta$ -resorcylsäure durch Verkuppelung mit Benzoylchlorid die betreffenden Benzoylverbindungen, welche sie durch milde Hydrolyse in die entsprechende 4- und 2-Benzoyl- $\beta$ -resorcylsäure verwandelten. Auf die gleiche Art wurde auch die 5- und 2-Benzoyl-gentisinsäure gewonnen. Da alle vier Säuren stabile Substanzen waren, und da bei der teilweisen Verseifung der 4-Benzoyl-2-acetyl- $\beta$ -resorcylsäure und 5-Benzoyl-2-acetyl-gentisinsäure die Wanderung der Benzoylgruppe ausblieb, konnte man mit erhöhter Sicherheit annehmen, daß die Struktur der Di- $\beta$ -resorcylsäure und Digentisinsäure den von E. Fischer und K. Freudenberg<sup>2)</sup> aufgestellten Formeln entspricht, d. h. beide Verbindungen als *o*-Didepside betrachtet werden müssen.

Man dürfte außerdem als eine allgemeine Regel für die Acylwanderung bei Polyphenol-carbonsäuren voraussetzen, daß in solchem Falle, wo die Phenolgruppen zueinander benachbart stehen, die Verschiebung des Acyls bei der Hydrolyse eintritt, in allen anderen Fällen hingegen ausbleibt.

Zur endgültigen Bestätigung der Konstitution beider Didepside dürfte die Darstellung der noch fehlenden *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure und *m*-Digentisinsäure einen unzweifelhaften Beweis liefern. Es sollte dadurch nicht nur die Konstitution der vier isomeren Didepside entschieden werden, sondern die Ergebnisse der Untersuchungen von M. Bergmann und P. Dangschat, wonach die Wanderung des Benzoyls zwischen den zueinander nicht benachbart stehenden Phenolgruppen ausbleibt, könnten auch auf die Depside ausgedehnt werden.

Ich versuchte, von beiden Depsiden die eine, die *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure, nach der von E. Fischer ausgearbeiteten Methode, über ihr Acetylderivat zu bereiten, und habe die Synthese, wie folgt, ausgeführt: Aus Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure erhielt ich nach dem Verfahren von Bergmann und Dangschat die zu der Synthese nötige 2-Acetyl-

1) B. 52, 371 [1919].

2) A. 384, 225 [1911].

$\beta$ -resorcylsäure, deren Konstitution durch Methylierung mit Diazomethan und nachherige totale Verseifung zur *p*-Methoxy-salicylsäure bewiesen ist. Zu der Kuppelung notwendiges Chlorid der Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure läßt sich aus der Säure entweder mit Phosphorpentachlorid oder mit Thionylchlorid bereiten. In beiden Fällen gewann ich es als ein hygroskopisches, dickflüssiges Öl, das auch nach der Destillation unter vermindertem Druck nicht zum Erstarren zu bringen war. Allerdings lieferte es mit Anilin ein schön krystallisierendes Anilid, welches einen scharfen Schmp. von  $126^{\circ}$  besitzt und daher zu seiner Charakterisierung geeignet ist.

Bei der Verkuppelung der 2-Acetyl- $\beta$ -resorcylsäure mit dem Chlorid durch Alkali bei  $-18^{\circ}$  entstand die Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure, welche in reinem Zustande isoliert werden konnte. Wird sie vorsichtig mit kaltem verd. Ammoniak oder mit heißer verd. Salzsäure in essigsaurer Lösung verseift, so werden die Acetylgruppen abgelöst und es entsteht ein Produkt, welches aus verd. Essigsäure schön krystallisiert und fast denselben Zersetzungspunkt und der Analyse nach dieselbe Zusammensetzung zeigt wie die von E. Fischer und K. Freudenberg synthetisierte *o*-Di- $\beta$ -resorcylsäure. Ein Unterschied besteht jedoch in der fast vollkommenen Unlöslichkeit des neuen Dipepsids in kaltem, sowie in heißem Wasser, von welchem die *ortho*-Verbindung in beträchtlicher Menge aufgenommen wird. Da außerdem die Substanz mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und Pyridin wieder in die bei der Kuppelung erhaltene Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure übergeführt werden konnte, kann sie nur als die isomere *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure betrachtet werden. Mit Diazomethan behandelt, entsteht aus ihr je nach den Versuchsbedingungen der Methylester der 4'-Monomethyläther- oder Trimethyläther-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure.

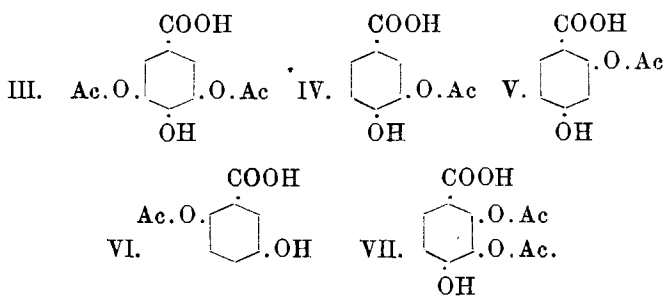
Es ist mithin endgültig bestätigt worden, daß die Wanderung des aromatischen Acyls bei den zu dem  $\beta$ -Resorcylsäure-Typus gehörigen Phenol-carbonsäuren nicht stattfindet, und man ist berechtigt, dies auch bei den zu dem Gentsinsäure-Typus gehörigen mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen.

Da E. Fischer diese neue intramolekulare Umlagerung nicht nur bei den Derivaten der freien Gallus- und Protocatechusäuren, sondern auch bei den Estern derselben aufgefunden hat, unterwarf ich der Analogie halber auch den aus 4-Benzoyl-2-acetyl- $\beta$ -resorcylsäure mit Diazomethan bereiteten Methylester einer mit verdünntem und einer mit stärkerem Ammoniak ausgeführten Hydrolyse, um die Ablösung der Acetylgruppe zu bewerkstelligen. Es hat sich aber herausgestellt, daß in diesem Falle die Abspaltung des Acyls mit der des Benzoyls verbunden ist, und ich erhielt als Reaktionsprodukt den Methylester der  $\beta$ -Resorcylsäure.

Die hier angeführten Resultate scheinen also die Regel zu bestätigen, daß die Wanderung des aromatischen Acyls bei den Polyphenol-carbonsäuren nur durch die benachbarte Stellung der

Phenolgruppen bedingt ist. Allein daß dies nicht als eine allgemein gültige Regel aufgestellt werden kann, folgt aus meinen weiteren, unten beschriebenen Untersuchungen, welche sich auf das *p*-Benzoyl-Derivat der Pyrrogallol-carbonsäure beziehen.

Wenn man nach den Ursachen dieser interessanten Erscheinung der Wanderung des Acyls bei den Phenol-carbonsäuren sucht, bemerkt man, daß bei der teilweisen Verseifung des höchsten Acetyl-Derivats aller bisher untersuchten Säuren die Abspaltung des ersten Acetyls immer bei der *para*-ständigen Phenol-Gruppe erfolgt, und erst wenn keine solche vorhanden ist (z. B. bei der Diacetyl-gentisinsäure), kommt die an den *m*-Kohlenstoff gebundene an die Reihe.



Da diese Erscheinung durchaus nicht als eine zufällige aufgefaßt werden kann, habe ich angenommen, daß sie von einer gewissen auflockernden Wirkung des Carboxyls verursacht wird. Diese Wirkung des Carboxyls äußert sich in der Tendenz, die ihm gegenüberstehende Hydroxylgruppe frei zu behalten, d. h. jedwede Esterifizierung derselben zu verhindern.

Esterifiziert man nun die frei gewordene *para*-ständige Phenolgruppe der Gallus- und Protocatechusäure (III und IV) mit einem aromatischen Acyl, so gelangt man zu solchen Verbindungen, welche ihre Beständigkeit nur dem Umstande verdanken, daß die benachbart stehenden Phenolgruppen esterartig abgeschlossen sind. Unterwirft man aber diese Verbindungen einer milden Hydrolyse, so werden die letzteren frei, die Wirkung des Carboxyls gelangt zur Geltung, und das im *para*-ständigen Hydroxyl befindliche, aromatische Acyl wandert zu der benachbarten, in *meta*-Stellung zum Carboxyl stehenden Phenolgruppe, auf welche das Carboxyl hier nach nur eine ganz schwache Wirkung auszuüben scheint. Diese Verschiebung des Acyls könnte man entweder durch direkte Abspaltung und nachfolgende neue Verkuppelung desselben oder durch Umlagerung der zuerst gebildeten Zwischenprodukte deuten. Allerdings konnte die Bildung intermediärer Produkte in den bisher untersuchten Fällen nicht beobachtet werden.

Um ferner das Ausbleiben der Acylwanderung bei den zum  $\beta$ -Resorcyl- und Gentisinsäure-Typus gehörigen Verbindungen zu erklären, habe ich angenommen, daß durch die Anwesenheit einer stark negativen Phenolgruppe in seiner unmittelbaren Nähe die lockernde Wirkung des Carboxyls so geschwächt wird, daß auch die *p*- bzw. *m*-Aryl-Derivate dieser Säuren existenzfähig und isolierbar werden. Daß auch in solchen Fällen die Wirkung des Carboxyls nicht vollkommen aufgehoben ist, geht aus der Tatsache hervor, daß bei der partiellen Verseifung der Diacetyl-Derivate zuerst wieder die *para*- bzw. bei der Diacetyl-gentisinsäure die *meta*-ständige Acetylgruppe entfernt wird (V und VI). Allerdings erfolgt die Ablösung des Acetyls verhältnismäßig nicht so einheitlich, wie es bei den anderen beiden Phenol-carbonsäuren der Fall ist.

Man sieht die Schwächung der Carboxyl-Wirkung noch besser, wenn statt der freien Säuren mit deren Ester gearbeitet wird. So konnte E. Fischer die Wanderung des Acyls auch bei dem Methylester der Gallus- und Protocatechusäure konstatieren, was auf die noch immer starke Wirkung des durch die Methylgruppe abgestumpften Carboxyls hinweist. Meine Bemühung jedoch, bei dem Methylester der 4-Benzoyl-2-acetyl- $\beta$ -resorcylsäure die Abspaltung des Acetyls durch eine teilweise Verseifung zu erzielen, blieb, wie oben erwähnt, erfolglos. Dies ist aber leicht verständlich, wenn man bedenkt, daß durch die Anwesenheit einer benachbart stehenden Phenolgruppe die schon ohnehin verminderte Wirkung des esterifizierten Carboxyls aufgehoben sein muß. In solchem Falle liegt ja gar kein Grund mehr vor, welcher die eine oder die andere Phenolgruppe veranlassen sollte, den an sie gebundenen Acylrest zuerst loszulassen.

Zur Bestätigung meiner Annahme, daß die Acylwanderung nicht von der *ortho*-Stellung der phenolischen Hydroxyle, sondern von einer lockernden Wirkung des Carboxyls abhängt, und daß ihr Ausbleiben von der Schwächung dieser Wirkung durch ein benachbartes, negatives Phenol-Hydroxyl bedingt wird, habe ich auch die Pyrogallol-carbonsäure in den Kreis meiner Untersuchungen herangezogen. Diese Säure trägt ihre drei Phenol-Hydroxyle bekanntlich in vicinaler Stellung zueinander, welche Anordnung, den bisherigen Erfahrungen gemäß, die Wanderung des Acyls verursachen müßte; andererseits steht ihr Carboxyl einem der negativen Hydroxyle benachbart, welcher Umstand meiner Annahme nach das Ausbleiben der Acylwanderung zur Folge haben sollte. Als aromatische Acylgruppe habe ich die einfache Benzoylgruppe gewählt und die Synthese, wie folgt, ausgeführt:

Zunächst wurde die Pyrogallol-carbonsäure mit Hilfe von Chlorzink und Essigsäure-anhydrid in ihre Triacetylverbindung übergeführt, aus der durch vorsichtige Verseifung mit Natronlauge bei 0° *o*-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure entstand. Um in ihr die Stellung der freien Phenolgruppe zu bestimmen, habe ich die bewährte Methode der Methylierung angewendet. Bei der Behandlung mit Diazomethan wurden zwei Methylgruppen, und zwar eine von dem Phenol-Hydroxyl, die andere von dem Carboxyl, aufgenommen. Nach der totalen Verseifung des gewonnenen Esters mit Alkali gelangte ich zu einer Säure, welche sich mit der von J. Herzig und J. Pollak<sup>1)</sup> beschriebenen 4-Methyläther-pyrogallol-carbonsäure identisch erwies. Um dafür einen unzweifelhaften Beweis zu erbringen, habe ich aus dieser Säure das Carboxyl durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt abgespalten, die Schmelze mit Essigsäure-anhydrid acetyliert und das erhaltene Produkt als 1-Methyläther-2,3-diacetyl-pyrogallol identifiziert. Es ist damit einwandfrei bestätigt worden, daß bei der teilweisen Verseifung der Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure, wie in allen bisher untersuchten Fällen, wieder zuerst die in *para*-Stellung befindliche Acetylgruppe abgelöst wird und das Verseifungsprodukt die Konstitution einer 2,3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure hat (VII).

Die Verkuppelung dieser Säure mit Benzoylchlorid wurde nach dem allgemeinen Verfahren von Schotten-Baumann in alkalischer Lösung bei -18° durchgeführt. Als das Kondensationsprodukt, welches der Synthese nach nur die 4-Benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallol-carbonsäure sein kann, in essigsaurer Lösung mit verd. Salzsäure vorsichtig verseift wurde, entstand die Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure, eine schön krystallisierende, stabile Substanz, die ihre Benzoylgruppe in dem *para*-ständigen Phenol-Hydroxyl trug. Daß bei der Verseifung eine Wanderung des Benzoyls nicht stattgefunden hat, geht aus der Tatsache hervor, daß aus ihr durch Reacetylierung mit Essigsäure-anhydrid sich wieder 4-Benzoyl-2,3-diacetyl-pyrogallol-carbonsäure bildete.

Die *p*-Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure wurde außerdem in acetonischer Lösung der Wirkung von Diazomethan auf längere Zeit ausgesetzt, der gebildete Ester mit Alkali verseift und auf diese Weise in ein bisher unbekanntes Dimethyl-Derivat der Pyrogallol-carbonsäure verwandelt, welchem, wie es aus seiner Synthese hervorgeht, nur die Formel von 2,3-Dimethyläther-pyrogallol-carbonsäure zugeschrieben werden kann.

Die Tatsache, daß bei der Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure die Wanderung des Benzoyls und sehr wahrscheinlich ganz allgemein aller aromatischen Acyle nicht stattfindet, scheint meine bereits angedeutete Annahme zu bestätigen, daß die Verschiebung des Acyls nicht als eine notwendige Folge der *ortho*-Stellung der Phenol-Hydroxyle aufzufassen ist. Sie ist vielmehr als Folge einer gewissen lockernden oder dirigierenden Wirkung des Carboxyls anzusehen, eine Erscheinung, welche durch die, in ihrem Wesen noch unbekannten, im Inneren des Moleküls wirkenden Kräfte bedingt wird.

Die Frage, ob diese Wirkung nicht vielleicht auch anderen Gruppen (Aldehyd usw.) zukommt, und ob eventuell bei

<sup>1)</sup> M. 25, 506 [1901].

den Polyphenolen selbst eine ähnliche Acylwanderung eintritt, könnte nur auf Grund weiterer Untersuchungen hinreichend beantwortet werden.

### Beschreibung der Versuche.

Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$ .

50 g wasserfreie  $\beta$ -Resorcylsäure werden mit 100 g Essigsäure-anhydrid übergossen und unter Eiskühlung mit 90 g trockenem Pyridin versetzt. Die entstandene klare Lösung wird 18 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann in eiskalte Schwefelsäure gegossen. Das ausgeschiedene dicke Öl behandelt man nach dem Erstarren mit Kaliumbicarbonat-Lösung, von welcher es bis auf wenig unlösliche, harzige Verunreinigung leicht aufgenommen wird. Beim Ansäuern der filtrierten Lösung mit verd. Salzsäure erhält man die Diacetylverbindung als einen reinen, amorphen Niederschlag, welcher aus heißem Methylalkohol nach Zugabe von etwas Wasser in kleinen Prismen krystallisiert. Die Ausbeute beträgt 70 g oder 91% der Theorie. Die Substanz erwies sich identisch mit dem von Bergmann und Dangschat aus Chlorzink und Essigsäure-anhydrid gewonnenen Präparat. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2.4-Diacetyl- $\beta$ -resorcoylchlorid,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO.Cl}$ .

15 g fein gepulverte, trockne Säure werden mit 30 ccm Chloroform versetzt und, 15 g ( $1\frac{1}{10}$  Mol) Phosphorpentachlorid zugegeben. Unter geringer Erwärmung geht der größte Teil der Substanz in Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit wird durch Destillation unter vermindertem Druck vom Chloroform und gebildeten Phosphoroxychlorid befreit. Das zurückgebliebene, schwach gelbe Öl erstarrt bei  $-20^\circ$ , taut jedoch bei Zimmertemperatur wieder auf. Seine Reinigung geschieht am zweckmäßigsten durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Petroläther. Das Chlorid ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich, seine Reinigung muß daher möglichst rasch durchgeführt werden.

Dasselbe Produkt entsteht, wenn man die Diacetylverbindung mit der 5-fachen Menge Thionylchlorid auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und nach beendeter Reaktion die klare Flüssigkeit unter vermindertem Druck verdampft. Ausbeute nach beiden Verfahren fast quantitativ.

0.2106 g Sbst. verbrauchten 8.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$ -Lösung.

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_5\text{Cl}$  (256.53). Ber. Cl 13.82. Gef. Cl 14.14.

Das Chlorid siedet unter teilweiser Zersetzung unter 12 mm Druck bei  $170^\circ$ . In Wasser getropft, verwandelt es sich nach heftiger Reaktion und unter Erwärmung in Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure.

2,4-Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure-anilid,  $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO.NH.C}_6\text{H}_5$ .

Diese Verbindung entsteht in amorphem Zustande beim Zusammen gießen ätherischer Chlorid- und Anilin-Lösungen. Um das überschüssige Anilin und sein Hydrochlorid zu entfernen, wird die nach Verdampfen des Äthers zurückgebliebene Masse öfter mit ganz verd. Salzsäure, schließlich mit kaltem Wasser gewaschen. Aus viel heißem Wasser krystallisiert das Anilid in feinen, seidenglänzenden Nadeln, welche im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

0.1404 g Sbst.: 0.3358 g  $\text{CO}_2$ , 0.0614 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2173 g Sbst.: 8.95 ccm N (21°, 752 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$  (313.13). Ber. C 65.15, H 4.83, N 4.47.

Gef. » 65.09, » 4.88, » 4.61.

Das Anilid schmilzt bei 126–127° zu einer klaren Flüssigkeit. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform. In heißem Wasser und Ligroin ist es schwer löslich, fast unlöslich in Äther und Petroläther.

Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure,  
 $(\text{CH}_3\text{CO.O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_3(\text{O.CO.CH}_3).\text{COOH}$ .

Die zur Kuppelung nötige 2-Acetyl- $\beta$ -resorcylsäure wurde aus der Diacetylverbindung nach dem Verfahren von Bergmann und Dangschat mit dem Unterschied dargestellt, daß die berechnete Menge Alkali nicht in die wäßrige Suspension der Säure, sondern in eine wäßrige Lösung ihres Kaliumsalzes allmählich getropft wurde.

In einer Reagensflasche werden 4.9 g (1 Mol) 2-Acetyl- $\beta$ -resorcylsäure in 25 ccm trockenem Aceton aufgelöst, mit Eis-Kochsalz-Mischung auf –15° abgekühlt und 25 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol) allmählich zugetropft. Sobald die Temperatur wieder auf –15° gesunken ist, fügt man der klaren Flüssigkeit weitere 25 ccm stark gekühlter *n*-Natronlauge und gleichzeitig 6.42 g Diacetyl- $\beta$ -resorcylochlorid in 10 ccm Aceton zu. Diese Operation ist in 3 Portionen und möglichst rasch durchzuführen. Zum Schluß ist die Temperatur der klaren Flüssigkeit über 0° gestiegen und reagiert neutral. Die mit Wasser stark verdünnte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, wobei zuerst eine ölige Ausscheidung stattfindet, welche jedoch nach 12-stündigem Stehen im Eis in festen Zustand übergeht. Das Rohprodukt enthält zwar eine acetylärmere Beimengung, kann aber trotzdem direkt zur weiteren Verarbeitung benutzt werden.

Um die Triacetylverbindung in reinem Zustande zu isolieren, wird sie in wenig Eisessig gelöst, mit kaltem Wasser bis zur Trübung versetzt und dann solange Aceton zugefügt, bis wieder eine klare Lösung entsteht. Nach langsamem Verdunsten des Acetons krystallisiert die Substanz in schlecht ausgebildeten, kleinen Prismen. Die Krystallisation wird noch 3-mal auf dieselbe Weise wiederholt. Zum Schluß wird sie noch einmal aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 4.5 g oder 43% der Theorie.

0.1477 g Sbst. (bei 90° und 1 mm über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet): 0.3109 g  $\text{CO}_2$ , 0.0534 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 1.0024 g Sbst. verbrauchten nach alkalischer Verseifung zur Neutralisation der abdestillierten Essigsäure 71.8 ccm  $\text{N}/_{10}\text{-NaOH}$ .



$C_{20}H_{16}O_{10}$  (416,13). Ber. C 57,67, H 3,87, Acetyl 31,02.  
Gef. » 57,41, » 4,04, » 30,89.

Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt die Säure von etwa  $146^{\circ}$  an zu sintern und schmilzt bei  $151-153^{\circ}$  zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aceton, sowie in Essigester, Eisessig und Chloroform, etwas schwerer in Äther und Essigsäure-anhydrid. In warmem Benzol ist sie leicht löslich, fast gar nicht aber in Wasser und Petroläther. Ihre Lösung in verd. Alkohol wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

*p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure,  $(HO)_2C_6H_3.CO.O.C_6H_3(OH).COOH$ .

I. 2 g der Triacetylverbindung werden in 5 ccm Eisessig auf dem siedenden Wasserbade gelöst und mit 8 ccm 5-n. Natronlauge versetzt. Nach einigen Minuten beginnt sich die klare Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen amorphen Reaktionsprodukt zu trüben. Nach  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen wird die Ausscheidung durch Abkühlung auf  $0^{\circ}$  vervollständigt, dann die schwer filtrierbare Substanz mit Wasser ausgewaschen und bei  $100^{\circ}$  unter 1 mm Druck vollkommen getrocknet. Ausbeute 0,8 g oder 57% der Theorie.

II. Zu einer Suspension von 5 g Triacetylverbindung in 20 ccm Wasser werden unter Kühlung in mehreren Portionen 20 ccm 5-n. Ammoniak (6 Mol) gegeben. Nach 2-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wird die dunkle Lösung mit verd. Salzsäure schwach angesäuert und der gallertige Niederschlag nach gründlichem Waschen mit Wasser wie oben getrocknet. Ausbeute 2,1 g oder 60% der Theorie.

Um das amorphe Didepsid krystallinisch zu erhalten, werden 2—3 g desselben in 200—300 ccm siedendes Wasser eingetragen und solange Eisessig zugefügt, bis eine klare Lösung entsteht. Nach langsamer Abkühlung krystallisiert das Didepsid in mikroskopischen, prismatischen Nadeln, welche sternförmig angeordnet sind. Bei etwas schnellerer Abkühlung scheiden sich feine, verfilzte Nadeln aus, die in Haufen zusammenstehen.

Zur Analyse wird noch 2-mal auf dieselbe Weise umkrystallisiert und das rein weiße Produkt bei  $100^{\circ}$  und 1 mm Druck über  $P_2O_5$  getrocknet.

0,1190 g Sbst.: 0,2523 g  $CO_2$ , 0,0383 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_7$  (290,08). Ber. C 57,91, H 3,47.

Gef. » 57,82, » 3,60.

Das Didepsid zersetzt sich unter heftigem Aufschäumen bei  $206^{\circ}$  (korr.  $211^{\circ}$ ). Es ist leicht löslich in Aceton, Methylalkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. Es löst sich in verd. Kaliumbicarbonat-Lösung auf und fällt beim Ansäuern mit Salzsäure als ein gallertiger Niederschlag wieder aus. Seine methylalkoholische Lösung wird durch Ferrichlorid ähnlich rotviolett gefärbt, wie die der  $\beta$ -Resorcylsäure selbst.

Die *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure unterscheidet sich von der isomeren *ortho*-Verbindung, welche E. Fischer und K. Freudenberg durch die Verseifung von Dicarbomethoxy-di- $\beta$ -resorecylsäure darstellten, hauptsächlich

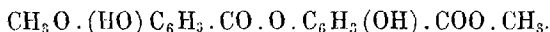
durch ihre Unlöslichkeit in kaltem sowie in heißem Wasser, von welchem letzterem die *ortho*-Verbindung leicht aufgenommen wird. Wegen dieser Unlöslichkeit konnte ihr Verhalten gegen eine wäßrige Lösung von Leim oder Chininacetat nicht geprüft werden.

Die Reacetylierung des Didepsids mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin führt wieder zu der Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure.

Gibt man zu einer Aufschlämmung von 1 g trockenem Didepsid in 5 ccm Chloroform zuerst 1.1 g Essigsäure-anhydrid, dann tropfenweise und unter Kühlung 1.5 g Pyridin, so entsteht eine klare Lösung, welche 18 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt wird. Zur Entfernung des Pyridins schüttelt man die rotbraune Lösung im Scheidetrichter mit stark verd. Salzsäure. Nach Auswaschen mit Wasser wird das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand in 10 ccm Aceton gelöst und mit einer wäßrigen Kaliumbicarbonat-Lösung so lange geschüttelt, bis nach Zugabe von Wasser nur eine ganz schwache Trübung entsteht. Beim Ansäuern mit verd. Salzsäure fällt das Produkt ölig aus, erstarrt aber nach einigen Stunden krystallinisch. Die über  $P_2O_5$  getrocknete Substanz wog 1.1 g, 76% der Theorie entsprechend.

Sie schmilzt nach 2-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton bei  $152^\circ$  und zeigt die Eigenschaften der Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure. Eine Mischung beider Substanzen schmolz ohne Depression bei  $152$ — $153^\circ$ .

#### 4'-Methyläther-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure-methylester,



Eine ätherische Suspension von 1.5 g fein gepulvertem Didepsid wird mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung aus 3 ccm Nitroso-methyl-urethan unter Kühlung versetzt und die schwach gelbe Flüssigkeit nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck verdampft. Der weiße, krystallinische Rückstand löst sich leicht in 10 ccm Aceton auf. Nach Zugabe von wenig Wasser erfolgt rasch eine Ausscheidung feiner, seideglänzender Nadeln, die das ganze Gefäß breiartig ausfüllen. Sie werden bei  $90^\circ$  und 1 mm Druck über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

0.1171 g Sbst.: 0.2596 g  $CO_2$ , 0.0462 g  $H_2O$ . — 0.1140 g Sbst. (anderes Präparat): 0.2527 g  $CO_2$ , 0.0458 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}O_7$  (318.11). Ber. C 60.36, H 4.43.  
Gef. » 60.46, 60.45, » 4.41, 4.49.

Der Ester schmilzt im Capillarrohr bei  $144$ — $145^\circ$ . Er löst sich leicht in Aceton, Essigester, Benzol und Chloroform, etwas schwerer in heißem Methylalkohol und Ligroin. In Wasser und Petroläther ist er unlöslich.

Seine Zusammensetzung entspricht der Analyse nach der Formel  $C_{16}H_{14}O_7$ , enthält also nur zwei Methylgruppen. Bei der Methylierung von Phenol-carbonsäuren mit Diazo-methan wird be-

kanntlich<sup>1)</sup> zuerst das Carboxyl esterifiziert, dann nehmen die Phenol-Hydroxyle, von welchen am leichtesten die *para*-ständige, am schwierigsten die *ortho*-ständige methyliert wird, die Methylgruppen auf. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß in diesem Falle die Methylierung nur beim Carboxyl und bei dem *para*-ständigen Phenol-Hydroxyl stattgefunden hat. Dies folgt aus der Analyse und der Tatsache, daß die Substanz, ihren freien Phenolgruppen entsprechend, in verd. Alkalien leicht löslich ist, dagegen als Ester von Bicarbonat-Lösung nicht aufgenommen wird. Die starke Rotfärbung durch Eisenchlorid zeigt auch die Anwesenheit freier phenolischer Hydroxyle.

Man kann übrigens die *p*-Di- $\beta$ -resorcylsäure mit Diazo-methan auch vollständig methylieren, wenn sie in acetonischer Lösung 24 Stdn. der Wirkung eines großen Überschusses desselben bei Zimmertemperatur ausgesetzt wird. Das Rohprodukt löst sich weder in Bicarbonat-Lösung noch in Alkalien, auch mit Eisenchlorid gibt sie keine charakteristische Färbung. Diese Substanz ist höchstwahrscheinlich der vollkommen methylierte Trimethyläther-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure-methylester, welcher aber, wegen Mangels an Material, nicht weiter gereinigt werden konnte.

2-Acetyl-4-benzoyl- $\beta$ -resorcylsäure-methylester,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot OC \cdot CH_3) \cdot COO \cdot CH_3$ .

Die zur Darstellung des Esters nötige 2-Acetyl-4-benzoyl- $\beta$ -resorcylsäure wird aus ihren Komponenten nach derselben Methode hergestellt, wie sie bei der Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure beschrieben ist. Das erhaltene Produkt besitzt denselben Schmelzpunkt und Eigenschaften, wie die von Bergmann und Dangschat mit Pyridin und Benzoylchlorid gewonnene Säure; nur die Ausbeute ist erheblich besser, da sie 93% der Theorie (statt 65%) beträgt.

Die Lösung von 1.5 g Säure in 10 ccm trockenem Aceton wird mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung aus 2 ccm Nitroso-methyl-urethan versetzt und 2 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand aus heißem Methylalkohol 2-mal umkrystallisiert und in Form schön ausgebildeter, hexagonaler Prismen erhalten. Ausbeute 1.3 g.

0.1201 g Sbst.: 0.2857 g  $CO_2$ , 0.0478 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{14}O_6$  (314.11). Ber. C 64.95, H 4.49.

Gef. » 64.88, » 4.45.

Der Ester schmilzt bei 99—100°. Er ist in Essigester, Chloroform und Benzol leicht, in Methylalkohol, Ligroin und Äther etwas schwerer löslich, in Petroläther fast unlöslich.

<sup>1)</sup> Ilzerzig und Pollak, M. 25, 505 [1901].

$\beta$ -Resorcylsäure-methylester,  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{.COO.CH}_3$ .

Als 3 g 2-Acetyl-4-benzoyl- $\beta$ -resorcylsäure-methylester in 80 ccm Aceton gelöst und mit 25 ccm 1.5-n. Ammoniak 20 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt wurden, gab die entnommene Probe, mit Wasser versetzt, eine starke Trübung. Dies ist ein Zeichen, daß die Ablösung des Acetyls nicht stattgefunden hat. Verwendet man aber stärkeres, etwa 5-n. Ammoniak, so entsteht nach einigen Stdn. beim Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung. Wird sie mit verd. Salzsäure neutralisiert und unter geringem Druck stark eingeeengt, so fällt ein dickes Öl aus, das bei 0° rasch erstarrt. Es wird mit verd. Bicarbonat-Lösung behandelt, dann mit Wasser gewaschen und aus heißem Methylalkohol nach Zugabe von etwas Wasser 2-mal umkrystallisiert. Die ausgeschiedenen weißen Nadeln werden unter 1 mm Druck über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Ausbeute: 1.2 g.

0.1593 g Sbst.: 0.3331 g  $\text{CO}_2$ , 0.0686 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$  (168.06). Ber. C 57.12, H 4.79.

Gef. » 57.04, » 4.81.

Der Ester schmilzt bei 121—122° und löst sich in Methylalkohol, Aceton und Essigester leicht auf. Er ist ziemlich löslich in heißem Benzol, schwerer in Ligroin und fast gar nicht in Petroläther.

Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure,  
 $(\text{CH}_3\text{.CO.O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{.COOH}$ .

100 g wasserfreie Pyrogallol-carbonsäure werden mit 500 g Essigsäure-anhydrid übergossen und allmählich mit 10 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade gießt man die abgekühlte klare Lösung in 2 l Wasser. Das Reaktionsprodukt scheidet sich als ein dickes Öl aus, beginnt aber nach einigen Stdn. zu erstarren. Es wird abgesaugt, dann so lange mit konz. Kaliumbicarbonat-Lösung versetzt, bis nichts mehr in Lösung geht. Die von den klebrigen Verunreinigungen abgesaugte Flüssigkeit wird mit verd. Salzsäure vorsichtig angesäuert und das ausgeschiedene Produkt auf dem Filter gründlich mit Wasser ausgewaschen. Zum Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Eisessig ist nur ein vollkommen säure-freies Rohprodukt geeignet, da sonst eine teilweise Verseifung des Acetyls erfolgt. Es krystallisiert in weißen Prismen, wenn man seine rasch aufgekochte, methylalkoholische Lösung nach Zugabe von wenig lauwarmem Wasser langsam abkühlen läßt. Ausbeute an reiner, im Vakuum-Exsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Substanz etwa 140 g oder 81% der Theorie.

0.1485 g Sbst.: 0.2864 g  $\text{CO}_2$ , 0.0545 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 2.2117 g Sbst. verbrauchten nach alkalischer Verseifung in einer Wasserstoff-Atmosphäre zur Neutralisation der abdestillierten Essigsäure 22.2 ccm n-Essigsäure.

$C_{13}H_{12}O_8$  (296.1). Ber. C 52.68, H 4.08, Acetyl 43.59.  
Gef. » 52.60, » 4.10, » 43.19.

Die Triacetyl-pyrogallol-carbonsäure schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei  $164^{\circ}$ . Sie löst sich leicht in Aceton, etwas schwerer in Methylalkohol, Eisessig, Essigester und Äther. Von heißem Chloroform wird sie ziemlich leicht gelöst, nicht aber von Benzol und Ligroin. Von heißem Wasser wird sie in beträchtlicher Menge aufgenommen, erleidet aber leicht eine teilweise Verseifung. Mit Methylalkohol  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht, konnten aus der Lösung 15 % der angewandten Substanz als reinste 2.3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure isoliert werden. Die vollkommen reine Triacetylverbindung gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung keine Färbung.

2.3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure,  
( $CH_3 \cdot CO \cdot O$ ) $_2$ (OH) $C_6H_2 \cdot COOH$ .

116 g Triacetylderivat werden mit 200 g Wasser übergossen und mit einer konz. wäßrigen Kaliumbicarbonat-Lösung so lange versetzt, bis die Säure sich eben gelöst hat. Zu der mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlten Flüssigkeit läßt man nun unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff und starkem Turbinieren im Laufe von  $\frac{1}{2}$  Stde. 235 ccm (1.2 Mol.) stark gekühlte 2-n. Natronlauge zufließen. Man bewahrt die schwach gelbe Flüssigkeit 45 Min. bei Zimmertemperatur auf, bis sich eine Probe mit Phenolphthalein kaum mehr rot färbt. Nun wird sie mit Salzsäure angesäuert und in Eis gestellt, wo das ausgeschiedene dicke Öl rasch erstarrt. Das abgesaugte Rohprodukt wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet (104 g). Die fein gepulverte Substanz kocht man in zwei Portionen mit je 600 ccm Benzol auf, wobei 48 g unveränderte Triacetylverbindung und wenig Monoacetylderivat ungelöst bleiben. Aus der benzolischen Lösung krystallisiert beim Abkühlen die schon recht reine Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure in weißen Nadeln aus. Zur völligen Reinigung wird sie in heißem Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von lauwarmem Wasser bei langsamem Abkühlen in prachtvollen, zentimeterlangen Nadeln erhalten. Ausbeute an wasserfreier, ganz reiner Diacetylverbindung 32 g oder 55 % der Theorie, wenn man das zurückgewonnene Ausgangsmaterial mit in Rechnung stellt. Die lufttrockne Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei  $80^{\circ}$  unter 1 mm Druck rasch entweicht.

0.1521 g getr. Subst.: 0.2908 g  $CO_2$ , 0.0554 g  $H_2O$ . — 2.0363 g getr. Subst. verbrauchten nach alkalischer Verseifung in einer Wasserstoff-Atmosphäre zur Neutralisation der abdestillierten Essigsäure 15.85 ccm n-Natronlauge.

$C_{11}H_{10}O_7$  (254.08). Ber. C 51.95, H 3.97, Acetyl 33.87.  
Gef. » 52.14, » 4.07, » 33.50.

Die wasserfreie Substanz schmilzt nach geringem Sintern bei 157°. Sie löst sich leicht in Methylalkohol, Aceton und Chloroform, sowie in heißem Wasser und Benzol, nicht aber in Ligroin. Ihre wäßrige alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

Die 2,3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure krystallisiert aus heißem Wasser in besonders schönen, langen Nadeln, erleidet aber leicht eine teilweise Verseifung. So werden aus 5 g Substanz nach Umkrystallisieren aus kochendem Wasser nur 3.2 g unverändert zurückgewonnen. Durch Extrahieren der Mutterlauge mit Äther und nach Verdampfen des letzteren blieb ein weißer Rückstand zurück (1.6 g), der wahrscheinlich die 2-Acetyl-pyrogallol-carbonsäure  $(CH_3.CO.O)(OH)_2C_6H_2.COOH$  ist. Ihre acetonische Lösung wird mit Chloroform versetzt und so in Form von schmalen Säulen erhalten, welche sich bei 192° unter heftigem Aufschäumen zersetzen.

0.1723 g Subst. (bei 100° und 1 mm über  $P_2O_5$  getr.): 0.3221 g  $CO_2$ , 0.0606 g  $H_2O$ .

$C_9H_8O_6$  (212.6). Ber. C 50.93, H 3.80.  
Gef. » 50.98, » 3.93.

Leicht löslich ist sie in Aceton, Methylalkohol und heißem Essigester, unlöslich in Benzol und Chloroform. Von heißem Wasser wird sie leichter gelöst als die Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure, krystallisiert jedoch schwerer und unvollständig. Ihre alkoholische Lösung gibt mit  $FeCl_3$  ebenfalls eine Rotfärbung.

2,3-Diacetyl-4-methyläther-pyrogallol-carbonsäure-methylester,  $(CH_3O)(CH_3.CO.O)_2C_6H_2.COO.CH_3$ .

3 g Diacetylderivat werden in 20 ccm trockenem Aceton gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung aus 8 ccm Nitroso-methyl-urethan versetzt. Die gelbe Flüssigkeit wird nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck eingedampft und der weiße Rückstand aus Methylalkohol, nach Zugabe von wenig Wasser, bei 0° umkrystallisiert, wobei gut ausgebildete, rhombische Täfelchen ausfallen. Ausbeute 2.1 g.

0.1811 g Subst. (im Vakuum über  $P_2O_5$  getr.): 0.3675 g  $CO_2$ , 0.0739 g  $H_2O$   
 $C_{13}H_{14}O_7$  (282.11). Ber. C 55.30, H 5.00.  
Gef. » 55.34, » 4.93.

Der Ester schmilzt im Capillarrohr bei 108° und löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther. Ihre alkoholische Lösung gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung.

4-Methyläther-pyrogallol-carbonsäure,  
 $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$ .

3 g Ester werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff nach Zugabe von 40 ccm 2-n. Natronlauge 8 Stdn. bei 50° gehalten. Das beim Ansäuern mit Salzsäure ausgefallene Produkt (1.9 g) wird aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Es bildet prachtvolle, 2—3 cm lange, weiße Nadeln, die sich bei 207—208° unter heftigem Aufschäumen zersetzen. Die Substanz löst sich leicht in Aceton und Methylalkohol, sowie in heißem Wasser, Essigester und Eisessig, nicht dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroin. Ihre alkoholische Lösung gibt mit  $\text{FeCl}_3$  eine intensive Blaufärbung, ein Beweis, daß die zum Carboxyl *ortho*- und *meta*-ständigen Phenylgruppen frei sind, da die Brenzcatechin-*o*-carbonsäure, welche ähnlich konstruiert ist, mit  $\text{FeCl}_3$  ebenfalls eine Blaufärbung gibt.

Die 4-Methyläther-pyrogallol-carbonsäure wurde von J. Herzig und J. Pollak<sup>1)</sup> bei der teilweisen Methylierung von Pyrogallol-carbonsäure-methylester gewonnen und ihr Schmp. bei 204—206° gefunden.

Die genannten Forscher sind durch Abspalten der Carboxylgruppe dieser Säure zu dem 1-Methyläther-pyrogallol (Schmp. 37—40°) bzw. durch Acetylieren des letzteren zum 1-Methyläther-2,3-diacetyl-pyrogallol (Schmp. 90—92°) gelangt, und somit ist die Konstitution der Säure bewiesen. Um die Identität der von mir dargestellten Säure mit der von J. Herzig und J. Pollak gewonnenen sicherzustellen, wurden 2 g Säure im Metallbad  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 210—240° erhitzt und dadurch das Carboxyl unter heftiger Kohlendioxyd-Entwicklung abgespalten. Nach 2-stündigem Erwärmen des öligen Rückstandes mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid auf 105° wird die aufgehellte Lösung unter stark vermindertem Druck eingedampft und das zurückgebliebene, dicke Öl in Methylalkohol gelöst. Die Lösung wird mit Tierkohle entfärbt, filtriert und mit wenig Wasser versetzt. Nach mehrstündigem Stehen auf Eis scheidet sich das Produkt in weißen Blättchen aus, welche im Vakuum-Exsiccator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet werden. Die Substanz schmilzt bei 90—92° zu einer klaren Flüssigkeit. Sie ist in Benzol, Aceton, Essigester und Alkohol leicht löslich. Es besteht somit kein Zweifel, daß die erhaltene Verbindung mit dem 1-Methyläther-2,3-diacetyl-pyrogallol von J. Herzig und J. Pollak identisch ist, folglich muß auch die Säure der ihr zugeschriebenen Formel entsprechen.

2,3-Diacetyl-4-benzoyl-pyrogallol-carbonsäure,  
 $(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O})(\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$ .

Die Verkuppelung der 2,3-Diacetyl-pyrogallol-carbonsäure mit Benzoylchlorid wird ganz genau, wie es bei der Triacetyl-*p*-di- $\beta$ -resorcylsäure beschrieben ist, ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß wegen der Sauerstoff-Empfindlichkeit der

<sup>1)</sup> M. 25, 506 [1904].

Pyrogallol-carbonsäure in einer Wasserstoff-Atmosphäre zu arbeiten ist. Das aus 10.1 g Diacetylverbindung erhaltene, über  $P_2O_5$  getrocknete Rohprodukt wiegt 13.6 g. Es wird in Chloroform gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt. Dabei scheidet sich die reine Substanz in schneeweißen, aus feinen Nadelchen zusammengesetzten Kügelchen aus, welche in ihrem Umfang langsam zunehmen, um schließlich einen Haufen wie Schneeballen zu bilden. Zu Analysenzwecken wird noch 2-mal auf ähnliche Weise umkrystallisiert.

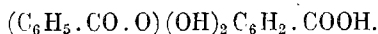
0.1566 g Sbst. (bei  $100^\circ$  und 2 mm getr.): 0.3456 g  $CO_2$ , 0.0546 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{14}O_8$  (358.11). Ber. C 60.32, H 3.94.

Gef. » 60.19, » 3.90.

Die Substanz schmilzt bei  $161$ — $162^\circ$  zu einer klaren Flüssigkeit. Leicht löslich in Chloroform, Methylalkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

#### 4-Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure,



10 g Diacetylverbindung werden auf dem kochenden Wasserbade in 25 ccm Eisessig gelöst und mit 25 ccm 5-n. Salzsäure versetzt. Nach 5—10 Min. beginnt die Abscheidung von glitzernden Krystallen, deren Menge bei weiterem Erhitzen langsam zunimmt. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wird das Reaktionsprodukt abgesaugt, mit 50-proz. kalter Essigsäure gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über festem KOH getrocknet. Ausbeute 5.6 g oder 73 % der Theorie. Zur völligen Reinigung wird in heißem Methylalkohol gelöst, mit wenig Wasser versetzt und bei  $0^\circ$  krystallisiert, wobei große, glänzende Blätter ausfallen.

0.1603 g Sbst. (bei  $100^\circ$  und 5 mm Druck über  $P_2O_5$  getr.): 0.3601 g  $CO_2$ , 0.0547 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_6$  (274.08). Ber. C 61.30, H 3.68.

Gef. » 61.26, » 3.81.

Die Substanz zersetzt sich unter heftigem Aufschäumen bei  $210$ — $211^\circ$ . Sie löst sich leicht in Aceton und in warmem Methylalkohol, nicht minder in heißem Eisessig und Essigester, dagegen ist sie unlöslich in Benzol und Chloroform. Ihre alkoholische Lösung wird von  $FeCl_3$  rot gefärbt.

Bei der Reacetylierung der 4-Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure mit Essigsäure-anhydrid entsteht wieder die oben beschriebene 2.3-Diacetyl-4-benzoyl-pyrogallol-carbonsäure.



2 g Benzoylderivat werden mit 15 g Essigsäure-anhydrid auf dem kochenden Wasserbade 2 Stdn. erwärmt und das überschüssige Essigsäure-anhydrid nach Abkühlung unter stark vermindertem Druck abdestilliert. Das zurückgebliebene dicke Öl wird in Aceton gelöst und mit einer konz. Kaliumbicarbonat-Lösung 20 Min. geschüttelt. Aus der mit Wasser verdünnten klaren Lösung wird das Aceton unter vermindertem Druck verjagt, mit Tierkohle entfärbt und nach Filtrieren mit Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Öl erstarrt bei 0° zu einer weißen Masse, welche nach Zerreiben und gründlichem Waschen mit Wasser über  $P_2O_5$  vollkommen getrocknet wird. Aus ihrer chloroformischen Lösung scheiden sich nach Zugabe von Ligroin die charakteristischen, Schneeballen ähnlichen Kugeln aus, welche bei 161–162° schmelzen. Eine Mischung der beiden Substanzen schmilzt ohne Depression bei 162°.

2.3-Dimethyläther-4-benzoyl-pyrogallol-carbonsäure-methylester,  $(C_6H_5.CO.O)(CH_3O)_2C_6H_2.COO.CH_3$ .

2.2 g 4-Benzoyl-pyrogallol-carbonsäure werden in Aceton gelöst und mit einer ätherischen Diazo-methan-Lösung aus 12 ccm Nitroso-methyl-urethan unter Kühlung versetzt. Die vom überschüssigen Diazo-methan stark gelb gefärbte Flüssigkeit wird in einem geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur 36 Stdn. aufbewahrt. Verdampft man sie nun unter geringem Druck, so bleibt ein wenig gelb gefärbtes dickes Öl zurück. Zur Gewinnung von Krystallen wird ein Tropfen des Öles mit einem Tropfen Methylalkohol vermischt und unter starkem Reiben auf –20° abgekühlt. Bei langsamem Erwärmen auf 0° scheiden sich weiße Krystalle aus, mit welchen die Hauptmasse geimpft rasch krystallisiert. Zu Analysenzwecken krystallisiert man den Ester aus Methylalkohol nach Zugabe von etwas Wasser bei 0°, wobei weiße, schlecht ausgebildete, derbe Krystalle ausfallen. Ausbeute 2 g oder 80% der Theorie.

0.1482 g Sbst. (im Vakuum über  $P_2O_5$  getr.): 0.3502 g  $CO_2$ , 0.0683 g  $H_2O$ .  
 $C_{17}H_{16}O_8$  (316.13). Ber. C 64.53, H 5.10.  
 Gef. » 64.45, » 5.15.

Der Ester schmilzt bei 79–80° zu einer klaren Flüssigkeit. Er löst sich leicht in Benzol, Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Methylalkohol, sehr schwer in heißem Ligroin. Er gibt mit  $FeCl_3$  keine Färbung.

2.3-Dimethyläther-pyrogallol-carbonsäure,  
 $(CH_3O)_2(OH)C_6H_2.COOH$ .

1.75 g Ester werden in 15 ccm Methylalkohol warm gelöst und nach Zugabe von 6 ccm 5-n. Natronlauge unter ständigem Durchleiten von Wasserstoff 6 Stdn. bei 45° aufbewahrt. Die abgekühlte,

schwach gelb gefärbte Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und unter stark vermindertem Druck zur Trockne eingedampft. Nun wird der Rückstand in Aceton gelöst, von dem unlöslich gebliebenen Kochsalz abgesaugt und das Aceton im Vakuum verjagt. Die zurückgebliebene, braun gefärbte Substanz ist eine Mischung von 2.3-Dimethyläther-pyrogallol-carbonsäure mit Benzoessäure. Zur Entfernung der letzteren wird die vollkommen getrocknete, fein gepulverte Substanz 2-mal mit je 15 ccm Benzin ausgekocht und heiß filtriert. Die Benzoessäure scheidet sich in der abgekühlten Lösung aus, während auf dem Filter das Pyrogallol-carbonsäure-Derivat ungelöst zurückbleibt. Es wird in wenig heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und langsam abgekühlt. Die Säure scheidet sich dann in mikroskopischen, weißen, rhombischen Tafeln aus, welche im Vakuum-Exsiccator über  $P_2O_5$  getrocknet werden.

0.1413 g Sbst.: 0.2826 g  $CO_2$ , 0.0619 g  $H_2O$ .

$C_9H_{10}O_6$  (198.08). Ber. C 54.52, H 5.09.

Gef. » 54.54, » 5.21.

Die Säure schmilzt nach geringem Sintern bei 154—155° zu einer klaren Flüssigkeit, in welcher einige Gasblasen erscheinen. Sie löst sich leicht in Aceton, Methylalkohol und Essigester, auch in Chloroform und heißem Benzol. Leicht löslich in heißem, nur schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Mit  $FeCl_3$  gibt sie eine braungelbe Färbung.