

0.1076 g Sbst.: 0.0876 g AgCl.

$C_{17}H_{22}O_2N_2Cl_2$. Ber. Cl 20.45. Gef. Cl 20.13.

Ebenfalls schwer löslich darin ist das Pikrat, das den Schmp. 204—205° zeigt, und der Analyse zufolge nur ein Mol. Pikrinsäure enthält.

0.0977 g Sbst.: 9.55 ccm N (19°, 753 mm.)

$C_{17}H_{20}O_2N_2$, $C_8H_3O_7N_3$. Ber. N 13.65.

$C_{17}H_{20}O_2N_2$, $2C_8H_3O_7N_3$. » » 15.1. Gef. N 13.87.

Bei der nunmehr festgestellten Analogie zwischen dem Hordenin und seinen Homologen in pharmakologischer Beziehung werden die anästhesierenden, eingangs erwähnten Eigenschaften des Aminobenzoyl-bordenins zweifellos auch bei Verlängerung der $(CH_2)_2$ -Kette erhalten bleiben.

73. Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer: Synthese der *o*-Diorsellinsäure und Struktur der Eivernsäure¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Februar 1914.)

Von der Orsellinsäure leiten sich zwei Didepside ab, je nachdem die Verkuppelung in der *para*- oder *ortho*-Stellung stattfindet. Bei der Einwirkung von Dicarbomethoxy-orsellinoylechlorid auf die alkalische Lösung von Orsellinsäure konnten wir früher²⁾ nur ein Produkt isolieren, das bei der Verseifung Lecanorsäure gab. Aus seinem Verhalten gegen Eisenchloridlösung haben wir ferner den Schluß gezogen, daß es wahrscheinlich die *para*-Verbindung sei, woraus für die Lecanorsäure die Struktur einer *p*-Diorsellinsäure zu folgern wäre. Um diesen Schluß außer Zweifel zu stellen, schien aber die Bereitung der isomeren *o*-Diorsellinsäure notwendig. Da ihre Isolierung bei obiger Synthese mißlang, so haben wir folgenden Umweg eingeschlagen, der wahrscheinlich auch in manchen anderen Fällen zur Bereitung von *o*-Didepsiden benutzt werden kann.

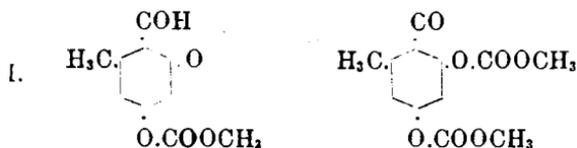
Der von K. Hoesch³⁾ beschriebene Monocarbomethoxy-orsylaldehyd, der nach seiner Entstehung und seinem Verhalten gegen Eisenchlorid die *para*-Verbindung ist, läßt sich mit Dicarbomethoxy-

¹⁾ Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden teilweise schon in den Sitzungsberichten der Berliner Akademie 1913, S. 507 veröffentlicht und sind auch in dem zusammenfassenden Vortrag »Synthese von Depsiden, Flechtensstoffen und Gerbstoffen«, B. 46, 3253 und 3269 [1913], verwertet.

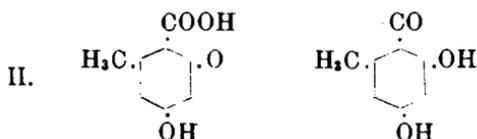
²⁾ B. 46, 1142 [1913].

³⁾ B. 46, 887 [1913].

orsellinoylchlorid in alkalischer Lösung leicht kuppeln, und es entsteht in guter Ausbeute ein Produkt, dem wir folgende Formel geben:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht daraus die entsprechende Säure, und diese wird durch Abspaltung der Carbomethoxygruppen mit verdünntem Ammoniak in die zugehörige *o*-Diorsellinsäure



verwandelt. Letztere unterscheidet sich von der Lecanorsäure durch die größere Löslichkeit, durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen Eisenchlorid, womit sie nicht die den *o*-Phenol-carbonsäuren eigentümliche Violettfärbung gibt. Ferner liefert sie bei der Behandlung mit Diazomethan den Methyl ester ihres Trimethyläther-Derivats, das von dem entsprechenden Derivat der Lecanorsäure verschieden ist.

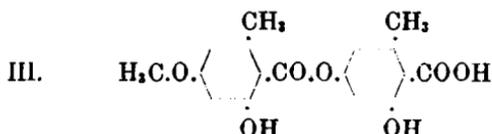
In manchen Flechten findet sich neben Lecanorsäure die ähnliche Gyrophorsäure, und O. Hesse hält beide Substanzen für isomer¹⁾. Unsere Vermutung, daß die Gyrophorsäure *o*-Diorsellinsäure sei, hat sich aber nicht bestätigt, denn das künstliche Produkt unterscheidet sich durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und Eisenchloridfärbung von der natürlichen Gyrophorsäure. Da nun nach der Theorie nur zwei Diorsellinsäuren anzunehmen sind, so ist die Auffassung der Gyrophorsäure als Didepsid der Orsellinsäure nicht mehr haltbar, und es bedarf einer neuen Untersuchung, um Sicherheit über ihre Struktur zu erhalten.

Entscheidendere Resultate erhielten wir bei der Evernsäure, die zuerst von Stenhouse in *Evernia prunastri* gefunden wurde²⁾, und aus der er durch Spaltung mit Alkali oder Baryt die Everninsäure erhielt. Letztere ist von O. Hesse als Methyl derivat der Orsellinsäure erkannt worden, ferner haben E. Fischer und K. Hoesch sie durch Methylierung der Orsellinsäure dargestellt und als ihr *p*-Methyläther-Derivat charakterisiert³⁾.

¹⁾ J. pr. [2] 62, 463 [1900]. ²⁾ A. 68, 83 [1848]. ³⁾ A. 391, 347 [1912].

Nach dem Resultat der Hydrolyse hat O. Hesse die Evernsäure bereits als Methylderivat der Lecanorsäure betrachtet¹⁾, aber der Beweis dafür fehlte noch, und über die Stellung des Methyls war man ganz auf Vermutungen angewiesen. Wir konnten die Frage auf einfache Weise durch Methylierung der Evernsäure lösen, nachdem uns Herr O. Hesse in freundlichster Weise eine Probe reinen Materials aus *Evernia prunastri* zur Verfügung gestellt hatte.

Bei der Behandlung mit Diazomethan liefert nämlich die Säure dasselbe Produkt, das aus Lecanorsäure entsteht, d. h. den Methyl-ester der Trimethyläther-lecanorsäure. Daraus geht hervor, daß Evernsäure Monomethyl-lecanorsäure ist, und da in der Evernsäure das Methyl sich in *para*-Stellung zum Carboxyl befindet, so kann die Evernsäure nur folgende Struktur haben:



Wir halten es deshalb für wahrscheinlich, daß auch ihre Synthese durch partielle Methylierung der Lecanorsäure ausgeführt werden kann, und wir werden den Versuch anstellen, sobald wir uns eine ausreichende Menge der letzteren verschafft haben.

Tricarbomethoxy-orsellinoyl-orcylaldehyd (Formel I).

Eine Lösung von 10 g Monocarbomethoxy-orcylaldehyd in 80 cm Aceton wird auf -15° abgekühlt und mit 47.6 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.), die ebenfalls auf -15° gebracht ist, versetzt. Hierzu gibt man auf einmal eine Lösung von 14.4 g krystallisiertem Dicarbomethoxy-orsellinoylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm trockenem Aceton und schüttelt um. Nach kurzer Zeit verschwindet die gelbe Farbe der alkalischen Lösung, die Flüssigkeit wird sauer und geseht zu einem Brei von feinen Krystallen. Diese werden nach 10 Minuten mit etwa 500 ccm Wasser kräftig durchgeschüttelt, scharf abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen, bis ihre alkoholische Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung mehr gibt. Ausbeute an reiner Substanz 16 g oder 70% der Theorie. Aus heißem Alkohol krystallisiert sie in äußerst feinen, biegsamen Nadelchen, die unter dem Mikroskop wie Pilzmycel aussehen.

Für die Analyse wurde bei 78° und 15 mm über Phosphorpenoxyd getrocknet, wobei aber die im Exsiccator getrocknete Substanz nur einen ganz geringen Gewichtsverlust erlitt.

¹⁾ Abderhaldens Biochem. Handlexikon Bd. VII, S. 73.

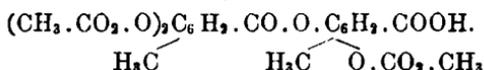
0.1596 g Sbst.: 0.3241 g CO₂, 0.0608 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₁₂ (476.16). Ber. C 55.44, H 4.23.

Gef. » 55.38, » 4.26.

Die Substanz ist in Wasser selbst in der Hitze nahezu unlöslich, auch in warmem Äther ziemlich schwer löslich, dagegen ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und warmem Benzol, in Essigäther leicht löslich, besonders in der Wärme, und ganz leicht löslich in kaltem Aceton. Aus heißem Benzol krystallisiert sie beim Abkühlen in sehr feinen, biegsamen Nadelchen, in der gleichen Gestalt scheidet sie sich aus der eingeeengten ätherischen Lösung aus. Sie schmilzt nach geringem Sintern bei 111–112° (korr. 112–113°). Bei hoher Temperatur tritt Zersetzung ein. Ihre alkoholische Lösung, der wenig Wasser zugesetzt ist, gibt mit Eisenchlorid keine besondere Färbung. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Alkali rasch gelb.

Tricarbomethoxy-*o*-diorsellinsäure.



Zu einer Lösung von 5 g der vorhergehenden Substanz in 80 ccm Aceton fügt man in kleinen Portionen unter starkem Turbinieren eine heiße Lösung von 3 g Kaliumpermanganat und 3 g krystallisiertem Magnesiumsulfat in 25 ccm Wasser. Die Temperatur soll 40–50° sein und die Operation etwa $\frac{3}{4}$ Stunden dauern. Das rasch verdampfende Aceton ist von Zeit zu Zeit zu ersetzen. Sobald das Kaliumpermanganat ganz reduziert ist, kühlt man ab, fügt starke, wäßrige, schweflige Säure hinzu, bis aller Braunstein zerstört ist und verdünnt schließlich mit Wasser. Das Reaktionsprodukt fällt ölig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Es wird abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Es besteht zum größten Teil aus der gesuchten Säure, enthält aber auch nichtsaure Stoffe. Um diese zu entfernen, löst man in wenig Aceton, fügt eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Kaliumbicarbonat im Überschuß hinzu und verdünnt allmählich mit viel Wasser, wobei die indifferenten Stoffe in filtrierbarer Form ausfallen. Die rasch filtrierte Lösung scheidet beim Übersättigen mit Salzsäure die gesuchte Säure aus. Nachdem der ölige Niederschlag fest geworden ist, wird er zerrieben, abgesaugt, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus etwa 15 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich kleine, meist sechseckige Täfelchen ab. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 2.6 g oder 50% der Theorie.

Das im Exsiccator getrocknete Präparat verlor bei 78° und 15 mm über Phosphorpentoxyd nur wenig an Gewicht und gab dann folgende Zahlen:

0.1493 g Sbst.: 0.2941 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₂₃H₂₀O₁₂ (492.16). Ber. C 53.64, H 4.10.

Gef. » 53.72, » 4.23.

Die Säure ist leicht löslich in kaltem Aceton und warmem Essigäther, ziemlich schwer in warmem Äther und heißem Benzol; aus

letzterem krystallisiert sie in der Kälte meist in Nadeln oder in sehr dünnen langen Prismen, die vielfach sternförmig verwachsen sind. In Wasser ist sie äußerst schwer löslich. Sie beginnt beim raschen Erhitzen im Capillarrohr gegen 150° zu sintern und schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung gegen 156° (korr. 158°). Mit Eisenchlorid gibt sie in wäßrig-alkoholischer Lösung keine charakteristische Färbung (nur die gewöhnliche Gelbfärbung). Löst man sie in wenig Aceton, fügt starke Kaliumbicarbonat-Lösung hinzu und verdünnt mit viel Wasser, so tritt klare Lösung ein. In wenig Ammoniak gelöst und mit Silbernitrat im Überschuß versetzt liefert sie einen amorphen, farblosen Niederschlag, der in der Hitze zu einem Harz zusammenschmilzt.

o-Diorsellinsäure (Formel II).

Eine Lösung von 2.5 g Tricarbomethoxy-*o*-diorsellinsäure in 35.6 ccm *n*-Ammoniak (7 Mol.) wird in einer Wasserstoff-Atmosphäre hergestellt und darin 3 Stunden bei 20° gehalten. Übersättigt man dann mit Salzsäure, so scheidet sich die Diorsellinsäure teils ölig, teils krystallinisch ab, erstarrt aber bald vollständig. Nach 15 Minuten wird abfiltriert. Die Menge des nur schwach gelb gefärbten Rohproduktes beträgt 1.5 g oder 93 % der Theorie. Versetzt man seine wäßrig-alkoholische Lösung mit einer Spur Eisenchlorid, so tritt im ersten Moment eine Rotfärbung auf, die ganz schwach ins Violette spielt, sobald man aber etwas mehr Eisenchlorid hinzugibt, schlägt die Färbung in Bräunlichrot um.

Zur weiteren Reinigung löst man in ziemlich viel Aceton, fügt etwas Wasser hinzu, schüttelt etwa 10 Minuten mit Tierkohle, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, filtriert und konzentriert das Filtrat durch Eindampfen im Vakuum bei Zimmertemperatur. Dabei scheidet sich die Diorsellinsäure als farbloses, krystallinisches Pulver ab, das unter dem Mikroskop als wenig ausgebildete, vielfach verwachsene, kleine Nadelchen erscheint.

Die lufttrockne Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser:

0.1462 g Sbst. verloren bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd
0.0083 g H_2O . — 0.1569 g Sbst. verloren 0.0085 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_7 + H_2O$ (336.12). Ber. H_2O 5.35. Gef. H_2O 5.68, 5.42.

Die getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

0.1379 g Sbst.: 0.3051 g CO_2 , 0.0577 g H_2O . — 0.1484 g Sbst.: 0.3273 g
 CO_2 , 0.0627 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_7$ (318.11). Ber. C 60.36, H 4.44.
Gef. » 60.34, 60.15, » 4.68, 4.73.

Die Säure ist in reinem Zustand farblos, meist aber hat das Präparat einen ganz schwachen Stich ins Gelbe. Die getrocknete Säure schmilzt im Capillarrohr beim raschen Erhitzen unter Kohlensäure-

entwicklung gegen $120-125^{\circ}$, wird wieder fest und gegen $180-185^{\circ}$ tritt von neuem Schmelzung und Gasentwicklung ein. Sie löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Äther und Essigäther und wird aus der ätherischen Lösung durch Petroläther gefällt. In Benzol ist sie auch in der Hitze recht schwer löslich; dasselbe gilt für kaltes Wasser. Jedoch genügt die Löslichkeit darin, um mit Chlorkalk die später beschriebene Färbung zu erzeugen. Von heißem Wasser wird sie in erheblicher Menge aufgenommen, aber dabei findet schon teilweise Zersetzung statt, denn die Flüssigkeit zeigt dann nach dem Abkühlen mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Dementsprechend läßt sich auch beim Kochen der Lösung schon nach kurzer Zeit durch vorgelegtes Barytwasser die Bildung von Kohlensäure nachweisen. Aus der Lösung, die einige Zeit gekocht ist, krystallisiert ein Produkt, das bei $180-185^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmilzt.

In alkoholisch-wäßriger Lösung zeigt auch die reine *o*-Diorsellinsäure dasselbe Verhalten gegen Eisenchlorid, wie es oben für das Rohprodukt geschildert wurde. Beim Erhitzen der Lösung geht aber die braunrote Farbe bald in Blauviolett über, was wiederum auf Zersetzung hinweist. Die wäßrige Lösung der Diorsellinsäure oder ihre Suspension in kaltem Wasser gibt, genau wie die Orsellinsäure, mit verdünnter Chlorkalklösung eine starke blutrote Farbe, die durch überschüssigen Chlorkalk ziemlich bald zerstört wird. Die Diorsellinsäure löst sich auch ohne Zugabe von Aceton ziemlich rasch in einer kalten Lösung von Kaliumbicarbonat.

Endlich gibt die warm bereitete und dann rasch abgekühlte, wäßrige Lösung der Säure mit Leimlösung eine milchige Trübung, die sich beim stärkeren Abkühlen und Schütteln zusammenballt und in der Wärme leicht löst. Obschon die Reaktion wegen der geringen Löslichkeit der Diorsellinsäure nicht so charakteristisch ist wie in andren Fällen, so kann sie doch zur Unterscheidung von der Orsellinsäure dienen, denn diese gibt unter den gleichen Bedingungen mit Leimlösung keine milchige Ausscheidung. Wir bemerken übrigens, daß die Leimfällung auch bei der *o*-Diorsellinsäure ausbleibt, wenn man ihre Lösung nur durch Schütteln mit Wasser von $20-25^{\circ}$ herstellt, offenbar weil unter diesen Umständen zu wenig in Lösung geht.

Methylester der Trimethyläther-*o*-diorsellinsäure.

0.5 g *o*-Diorsellinsäure wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 3 ccm Nitroso-methylurethan) übergossen und 18 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Verdampfen der filtrierten ätherischen Lösung blieb ein öliges Rückstand, der in wenig Methylalkohol gelöst wurde. Die bald ausfallenden Krystalle schmolzen bei $104-105^{\circ}$ (korr.) zu einer wasserhellen Flüssigkeit.

0.1206 g Sbst. (bei 78° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.2839 g CO₂,
0.0646 g H₂O.

C₂₀H₃₂O₇ (374.18). Ber. C 64.14, H 5.93.
Gef. » 64.20, » 5.99.

Der Ester schmilzt auf kochendem Wasser und löst sich darin nur spurenweise. In heißem Methylalkohol ist er leicht löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten meist in mikroskopischen, dicken, kurzen Prismen, die verschiedene Endflächen haben und vielfach verwachsen sind. In Äther ist er etwas schwerer löslich und krystallisiert daraus in mikroskopischen, ziemlich dicken, flächenreichen Formen. Von heißem Ligroin (Sdp. 90—100°) wird er in erheblicher Menge aufgenommen. Beim Erkalten scheidet er sich zuerst meist als Öl ab, erstarrt aber bald zu mikroskopischen, feinen Blättchen, die vielfach wie Rhomboeder aussehen und zu Büscheln oder Drusen verwachsen sind. Die alkoholisch-wäßrige Lösung gibt weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalk eine charakteristische Färbung.

Von dem isomeren Methylester der Trimethyläther-lecanorsäure unterscheidet er sich sowohl durch die Form der Krystalle, wie durch den 43° niedrigeren Schmelzpunkt und die größere Löslichkeit in organischen Solvenzien.

Methylierung der Everssäure.

Für den Versuch diente ein Präparat aus *Evernia prunastri*, das wir Hrn. O. Hesse verdanken. Von der Abwesenheit der Lecanorsäure haben wir uns überzeugt durch die Probe mit Chlorkalk in alkoholisch-wäßriger Lösung, wobei keine rote Farbe entstand.

0.5 g des im Vakuumexsiccator getrockneten Präparats wurden mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 4.5 ccm Nitroso-methylurethan) übergossen und 16 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung blieb ein krystallinischer Rückstand, der beim Umlösen aus 15 ccm warmem Methylalkohol lange, meist konzentrisch gruppierte Nadeln von der Formel C₂₀H₃₂O₇ gab.

0.1334 g Sbst. (bei 78° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3129 g CO₂,
0.0712 g H₂O.

C₂₀H₃₂O₇ (374.14). Ber. C 64.14, H 5.93.
Gef. » 63.97, » 5.97.

Das Präparat war in Wasser kaum löslich und schmolz beim Kochen damit nicht. Es löste sich in heißem Methylalkohol noch ziemlich leicht, aber doch erheblich schwerer, wie das zuvor beschriebene *ortho*-Derivat. Es krystallisierte aus warmem Methyl- oder Äthylalkohol in langen, sehr dünnen Prismen, die vielfach stern- oder büschelförmig verwachsen waren. In alkoholisch-wäßriger Lösung gab es mit Eisenchlorid keine Färbung.

In allen diesen Eigenschaften gleicht es durchaus dem früher beschriebenen Methylester der Trimethyläther-lecanorsäure¹⁾, wie uns ein direkter Vergleich zeigte. Nur im Schmelzpunkt haben wir eine kleine Differenz beobachtet. Das Präparat aus synthetischer Lecanorsäure schmolz nämlich bei 147.5—148.5° (korr.), nachdem kurz zuvor schwaches Sintern eingetreten war. Dagegen schmolz das Präparat aus Evernsäure scharf bei 149.5—150° (korr.). Da aber eine Mischung gleicher Teile von beiden Präparaten bei 148.5—149° (korr.) schmolz, also kaum eine Depression zeigte, so können wir dem geringen Unterschied in den Schmelzpunkten keine Bedeutung beimessen und halten es mithin für nicht zweifelhaft, daß beide Produkte identisch sind.

74. S. V. Hintikka: Überführung von Oxy-camphenilansäure (Camphenylsäure) in Camphen-campfersäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 4. Januar 1914.)

Nachdem ich zur weiteren Untersuchung der von Komppa und mir²⁾ als tricyclisch bewiesenen Dehydro-camphenylsäure bedeutende Mengen von Oxy-camphenilansäure zur Verfügung hatte, schien es mir interessant zu untersuchen, wie das Bleisalz der Oxy-camphenilansäure bei der Trockendestillation sich verhalten würde, weil bei der Destillation der freien Säure neben Camphenylen und Dehydro-camphenylsäure etwas von einer gelben Substanz entsteht, die schon Moycho und Zienkowski³⁾ beobachtet hatten. Wallach⁴⁾ hat ja aus dem Bleisalz der mit Oxy-camphenilansäure homologen α -Fenchocarbonsäure ein Diketon (Carbo-fenchonon) erhalten.

Wird nun das Bleisalz der Oxy-camphenilansäure trocken destilliert, so entsteht ein gelbes Diketon, $C_{10}H_{14}O_2$, welches ich Carbo-camphenilonon nenne. Man erhält das Diketon zuerst als gelbes, dünnflüssiges Öl, welches jedoch schnell erstarrt. Es wird auf Ton gestrichen, mit verdünnter, kalter Natronlauge gewaschen und aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise harte, citronengelbe Prismen, Schmp. 58—59°.

0.1176 g Subst.: 0.3098 g CO_2 , 0.0900 g H_2O .

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.22, H 8.51.

Gef. » 71.84, » 8.50.

¹⁾ B. 46, 1144 [1913].

²⁾ B. 41, 2747 [1908].

³⁾ A. 340, 53 [1905].

⁴⁾ A. 300, 300 [1898]; 315, 275 [1901].