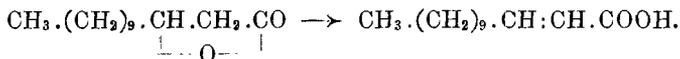


wenn auch nicht vollständig, unter Übergang in den Ausgangskörper statt. Der Siedepunkt lag wie vorher bei 175—185° unter 16 mm Druck. Die Analysenzahlen ergaben keine Werte, die auf eine reine Verbindung $C_{13}H_{24}O_2$ hinwiesen. Nach seiner Entstehung und in Anbetracht der leichten Aufspaltbarkeit zur Säure scheint das Lacton folgende Konstitution zu besitzen:



Die Fraktionen 2, 1a, 1b, 1c sind ebenfalls untersucht worden es hat sich daraus aber keine einheitliche Säure isolieren lassen, die Gemische sind zu groß. Nach Analyse, spez. Gewicht und Siedepunkt (220—223°) und Geruch ist in Fraktion 1a und zum Teil in 1b Önanthylsäure enthalten, dem steht aber entgegen, daß die Fraktion bei niedriger Temperatur nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bei der vorliegenden Untersuchung wurde ich von meinen früheren Schülern, HHrn. Dr. Reinhold Haarmann und Dr. Hans Adam, unterstützt, denen ich für ihre freundliche Hilfe herzlich danke.

Charlottenburg, Chem.-technolog. Inst. der Techn. Hochschule

11. Emil Fischer und A. Refik Kadisadé: Verwendung der acetylierten Phenol-carbonsäuren für die Synthese von Depsiden.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 11. November 1918).

Nachdem für die Synthese der Digallussäure¹⁾ die Tricarbo-methoxyverbindungen durch die Acetylderivate ersetzt waren, durfte man erwarten, daß auch für die Bereitung der einfacheren Depside die acetylierten Phenol-carbonsäuren den gleichen Dienst leisten würden. Das ist in der Tat der Fall, wie die nachfolgenden Beobachtungen bei den Derivaten der *p*-Oxy-benzoesäure beweisen. Die Synthese verläuft ganz nach dem alten Schema, und die Zwischenprodukte haben sogar mit den früher beschriebenen Carbomethoxykörpern auch äußerlich große Ähnlichkeit. So erhebliche Vorteile wie bei der Bereitung der Digallussäure bieten aber die Acetylkörper hier nicht.

¹⁾ Vergl. B. 51, 45 [1918].

Das als Ausgangsmaterial dienende Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$, ist zwar schon in einem Patent der Firma J. D. Riedel¹⁾ erwähnt (Schmp. 30°, Sdp.₁₂ 161—162°), aber so kurz, daß eine Ergänzung der Angaben zweckmäßig erscheint.

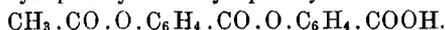
Fügt man zur Aufschlammung von 50 g gepulverter Acetyl-*p*-oxybenzoesäure²⁾ in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff 57 g (fast 1 Mol.) frisches gepulvertes Phosphorpentachlorid, so tritt bei dauerndem Schütteln bald farblose Lösung ein. Nach dem Verdampfen von Lösungsmittel und Oxychlorid geht das Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid unter 11—12 mm Druck fast ohne Rückstand und konstant nicht bei 161°, sondern bei 145—146° (Quecksilber ganz im Dampf) als farblose Flüssigkeit über, die rasch in zentimeterlangen, farblosen Nadeln oder Prismen vom Schmp. 29° erstarrt. Ausbeute fast theoretisch.

0.2192 g Sbst.: 0.1560 g Ag Cl.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{Cl}$ (198.56). Ber. Cl 17.86. Gef. Cl 17.61.

Das Chlorid löst sich leicht in Äther, Essigäther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Acetyl-*p*-oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure,



Zur Lösung von 3.6 g Krystallwasser-haltiger *p*-Oxy-benzoesäure in 24 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) und 10 ccm Wasser fügt man nach guter Kühlung und unter dauerndem starken Schütteln im Laufe von $\frac{1}{2}$ Stunde eine Lösung von 5.2 g Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid (1.1 Mol.) in 50 ccm trockenem Äther und 23 ccm *n*-Natronlauge abwechselnd in je fünf Portionen. Dabei scheidet sich sehr bald ein starker krystallinischer Niederschlag ab, der zum großen Teil aus dem Natriumsalz des Kuppelungsproduktes besteht. Er wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und dann zur Zerlegung des Natriumsalzes auf der Maschine einige Zeit mit Salzsäure geschüttelt. Nach dem Absaugen beträgt seine Menge etwa 6.3 g. Er wird am besten direkt auf das freie Didepsid verarbeitet. Will man aber daraus den reinen Acetylkörper gewinnen, so kocht man die getrocknete Masse mit Essigäther aus und konzentriert den Auszug, wobei sich die Acetyl-*p*-oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure in farblosen, mikroskopischen Nadeln abscheidet. Ihre Menge betrug aber nur etwa 2.5 g.

0.1532 g Sbst. (bei 100° und 15 mm getr.): 0.3610 g CO_2 , 0.0582 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6$ (300.18). Ber. C 63.99, H 4.03.

Gef. » 64.28, » 4.25.

Aus der wäßrigen Mutterlauge des oben erwähnten Natriumsalzes erhält man durch Ansäuern noch 0.8 g Acetylkörper, der nach einmaliger Krystallisation aus Essigäther rein ist.

¹⁾ C. 1910, II 516.

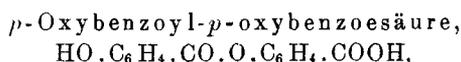
²⁾ Klepl, J. pr. [2], 28, 211 [1883].

0.1592 g Sbst.: 0.3786 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

Gef. C 64.02, H 4.19.

Die Acetylverbindung schmilzt bei raschem Erhitzen nach vorheriger Sinterung bei 221—223° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie bildet mikroskopische flache Nadeln oder längliche Krystallblätter. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Äther und besonders in warmem Essigäther. Sie ist offenbar identisch mit dem Acetylderivat, das Klepl¹⁾ aus dem Didepsid durch Essigsäure-anhydrid erhielt und für das er Schmp. 216.5 angibt.

Für die Umwandlung in die



ist es nicht notwendig, von reinem Acetylkörper auszugehen. Vielmehr kann man das Gemisch direkt verarbeiten, das bei Einwirkung von Salzsäure auf die bei der Kuppelung abgeschiedenen schwer löslichen Produkte entsteht.

3 g davon werden gut gepulvert, in 110 ccm warmem Aceton suspendiert, auf 15° abgekühlt, mit 30 ccm *n*-Ammoniak versetzt und der entstehende starke Niederschlag durch Zusatz von etwa 30 ccm Wasser wieder in Lösung gebracht. Man bewahrt 4—5 Stunden bei 18° auf, verdünnt dann mit viel Wasser und übersättigt mit Salzsäure. Die Menge des farblosen voluminösen Niederschlages beträgt 2.36 g. Verarbeitet man die ganzen bei der Darstellung des Acetylkörpers erhaltenen Produkte in dieser Weise, so erhält man etwa 5.5 g Depsid, entsprechend 92% der Theorie.

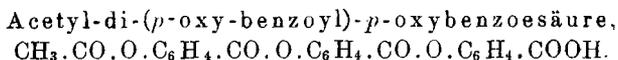
Das Depsid wurde in der früher angegebenen Weise gereinigt.

0.1550 g Sbst. (bei 100° und 11 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3703 g CO₂, 0.0530 g H₂O.

C₁₄H₁₀O₅ (258.15). Ber. C 65.10, H 3.90.

Gef. » 65.17, » 3.83.

Zersetzungspunkt gegen 270° (unkorr.) Auch die übrigen Eigenschaften entsprechen den früheren Angaben²⁾.



Wird die stark gekühlte Lösung von 5 g *p*-Oxybenzoyl-*p*-oxybenzoesäure in 77 ccm $\frac{1}{2}$ -Natronlauge mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von 4 g Acetyl-*p*-oxybenzoylchlorid (1 Mol.) in 50 ccm

¹⁾ J. pr. [2] 28, 210 [1883].

²⁾ E. Fischer, B. 42, 217 [1909] und Klepl, J. pr. [2], 28, 208 [1883].

trockenem Äther kräftig geschüttelt, so scheidet sich bald das Kupplungsprodukt als Natriumverbindung ab und zum Schluß ist die Flüssigkeit in einen Brei verwandelt. Nach $\frac{3}{4}$ Stunden wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und mit verdünnter Salzsäure gründlich verrieben, um das Natriumsalz zu zerlegen. Ausbeute 7.1 g oder 87% der Theorie. Die Substanz ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in der Hitze sehr schwer löslich. Recht geeignet zum Umlösen ist warmer Malonester, von dem man etwa die 25-fache Menge braucht. Daraus scheidet sich die Verbindung beim raschen Abkühlen in Nadeln, beim langsamen Erkalten in hübschen mikroskopischen, langgestreckten, schiefen Platten ab, die nach dem Absaugen, Waschen mit Alkohol und Trocknen im Exsiccator folgende Zahlen gaben:

0.1518 g Sbst.: 0.3674 g CO₂, 0.0519 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₃ (420.25). Ber. C 65.70, H 3.84.

Gef. » 66.03, » 3.83.

Schmelzpunkt beim raschen Erhitzen gegen 247—248° (korr. 253—254°) unter Zersetzung. Die Substanz ist schon von Klepl¹⁾ aus dem Tridepsid durch Essigsäure-anhydrid dargestellt worden. Er gibt als Schmp. 230° an, hat aber offenbar sehr langsam erhitzt, denn Fischer und Freudenberg²⁾, die seinen Versuch wiederholten, fanden 250° (korr. 256°) als Schmelz- und Zersetzungspunkt.

Der Körper ist schwer löslich in heißem Alkohol und Essigäther, etwas leichter in heißem Aceton und in Eisessig, aus dem er sich beim langsamen Erkalten in Nadelchen oder langen mikroskopischen Blättern abscheidet. Viel leichter löst er sich in heißem Amylalkohol, Amylacetat, Isobornylacetat, vor allem aber in heißem Malonester und Diäthyl-malonester.

Die Verwandlung des Acetylkörpers in das freie Tridepsid, die

Di-(*p*-oxy-benzoyl)-*p*-oxybenzoesäure,

HO.C₆H₄.CO.O.C₆H₄.CO.O.C₆H₄.COOH,

läßt sich auf dieselbe Art wie bei der Carboäthoxyverbindung³⁾ ausführen.

Man löst 2 g Acetylkörper in 40 ccm Pyridin, fügt dazu erst 80 ccm Aceton und dann eine Lösung von 2 $\frac{1}{2}$ ccm wäßrigem Ammoniak von 25% Gehalt in 80 ccm Aceton. Der hierbei entstehende Niederschlag verschwindet auf Zusatz von 80 ccm Wasser nach kurzer Zeit völlig. Man bewahrt noch 1 $\frac{1}{2}$ Stunden bei Zimmertemperatur

¹⁾ J. pr. [2] 28, 208 [1883].

²⁾ A. 372, 39 [1910].

³⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, A. 372, 38 [1910].

auf, verdünnt dann mit viel Wasser und säuert mit Essigsäure an. Der ausfallende flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 100° und 11 mm in 250 ccm kochendem Aceton gelöst. Beim Kühlen in Kältemischung entsteht rasch eine starke Krystallisation farbloser mikroskopischer Nadeln. Ausbeute 1.2 g oder 66% der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Aceton krystallisiert und bei 100° und 15 mm getrocknet.

0.1512 g Sbst.: 0.3703 g CO₂, 0.0511 g H₂O.

C₂₁H₁₄O₇ (378.22). Ber. C 66.65, H 3.73.

Gef. » 66.81, » 3.78.

Schmelzpunkt wie früher angegeben¹⁾ bei raschem Erhitzen gegen 300° (korr.), nachdem schon vorher die Zersetzung begonnen hat.

Triacetyl-galloyl-*p*-oxybenzoesäure,
(CH₃.CO.O)₃C₆H₂.CO.O.C₆H₄.COOH.

Zur gut gekühlten Lösung von 2.5 g Krystallwasser-haltiger *p*-Oxy-benzoesäure in 16 ccm *n*-Natronlauge (1 Mol.) und 5 ccm Wasser gibt man während ³/₄ Stunden abwechselnd in je 5 Portionen die Lösung von 5.5 g Triacetyl-gallussäurechlorid (1.1 Mol.) in 200 ccm trockenem Äther und 17 ccm *n*-Natronlauge unter beständigem kräftigen Schütteln. Die wäßrige Schicht gibt schließlich auf Zusatz von verdünnter Salzsäure einen öligen Niederschlag, der bald krystallinisch erstarrt. Nach dem Waschen mit Wasser beträgt seine Menge etwa 5.1 g. Man löst in der gleichen Menge warmem Alkohol und kühlt rasch wieder in Kältemischung. Ausbeute 3.9 g oder 58% der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus Alkohol krystallisiert und bei 100° und 11 mm über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1609 g Sbst.: 0.3388 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.1101 g Sbst. eines anderen Präparates: 0.2318 g CO₂, 0.0410 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₁₀ (416.23). Ber. C 57.68, H 3.88.

Gef. » 57.44, 57.44, » 3.98, 4.17.

Die Säure bildet mikroskopische, vielfach übereinander gelagerte Blättchen, die nach geringem Sintern bei 172—173° (korr.) schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Essigäther, Aceton und warmem Alkohol, viel schwerer in Benzol und Äther und fast garnicht in Wasser.

Die Überführung des Acetylkörpers in

Galloyl-*p*-oxybenzoesäure, (HO)₃C₆H₂.CO.O.C₆H₄.COOH, kann sowohl durch Ammoniak in der Kälte, als auch durch Erwärmen mit Eisessig-Salzsäure vorgenommen werden. Da die ammoniakalische

¹⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, A. 372, 39 [1910].

Verseifung ganz ähnlich verläuft, wie es früher für die Carbomethoxyverbindung beschrieben wurde¹⁾, soll hier nur die saure Aufspaltung beschrieben werden.

Zur Lösung von 2 g Acetylkörper in 5 ccm warmem Eisessig werden unter Erwärmen auf dem lebhaft siedenden Wasserbad 4 ccm 5 n. Salzsäure in mehreren Portionen innerhalb weniger Minuten zugefügt. Bei weiterem Erhitzen erfolgt nach etwa 15 Minuten starke Krystallisation mikroskopischer, dünner, ganz farbloser Nadeln. Nach weiteren 15 Minuten kühlt man in Eis und filtriert, nachdem noch 5 ccm Wasser zugefügt sind. Ausbeute 1.03 g, entsprechend 74% der Theorie.

Zur Analyse wurde aus einem Gemisch von 2 Tln. Aceton und 3 Tln. Wasser krystallisiert. Beim Stehen schieden sich 1—2 mm lange, schräg abgeschnittene Tafeln ab, deren Zersetzungspunkt (260° korr.) und andere Eigenschaften ganz den früheren Angaben entsprachen. Sie enthielten Krystallwasser. Eine Probe ergab bei 110° und 15 mm einen Verlust von 7.42%, also etwas niedriger als früher gefunden war (8.3—9.1%).

0.1616 g Sbst.: 0.3423 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

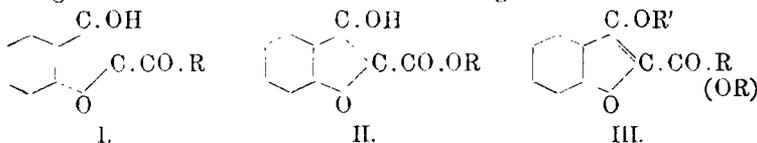
C₁₄H₁₀O₇ (290.15). Ber. C 57.92, H 3.47,

Gef. » 57.79, » 3.41.

12. K. v. Auwers und H. Schütte: Über alkylierte Cumarone, insbesondere das 1.1.4-Trimethyl-cumaranon.

(Eingegangen am 21. September 1918.)

Die von den Cumaronen sich ableitenden, in der Enolform bestehenden Ketone und Säureester der allgemeinen Formeln I und



II liefern, wie früher²⁾ gezeigt wurde, bei der Alkylierung mit Dialkylsulfaten fast ausschließlich *O*-Äther vom Schema III, während sie durch Natrium und Halogenalkyle überwiegend in die isomeren *C*-Derivate IV verwandelt werden.

Es sollte geprüft werden, ob auch die Stammsubstanzen, die Cumaranone, beider Arten von Alkylierung fähig sind. Gleich-

¹⁾ E. Fischer, B. 41, 2888 [1908].

²⁾ Auwers, B. 45, 980, 994 [1912]; A. 393, 338 [1912].