

des synthetisch, wie auch des aus dem Guajac-Harz gewonnenen 2.3-Dimethyl-naphthalins fand. Hierbei fiel mir die Identität der Schmelzpunkte der letztgenannten Körper mit dem meines aus dem Steinkohlenteer isolierten Kohlenwasserstoffs auf. Ich bat Hrn. Prof. Schroeter, an Hand einiger mir noch zur Verfügung stehenden Kryställchen meinen Kohlenwasserstoff mit dem 2.3 Dimethyl-naphthalin zu vergleichen, und er hat in dankenswerter Weise meiner Bitte entsprochen, wobei er mir mitteilen konnte, daß seine Untersuchung die unzweifelhafte Identität der beiden Körper ergeben hat. Hr. Prof. Schroeter stellte fest, daß sowohl die Schmelzpunkte der Körper selbst, als auch die ihrer Pikrate miteinander übereinstimmen und auch im Gemisch eine Depression des Schmelzpunktes nicht ergeben.

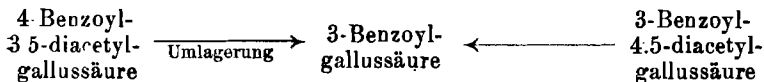
Es kann somit keinem Zweifel unterliegen, daß auch das 2.3-Dimethyl-naphthalin im Steinkohlenteer enthalten ist. Einer späteren Bearbeitung, die ich mir vorbehalten möchte, muß es überlassen bleiben, die Bedingungen aufzufinden, unter denen mit Sicherheit auch dieses Isomere aus den Teerölen dargestellt werden kann.

## 52. Max Bergmann und Paul Dangschat: Über die *O*-Benzoylderivate der $\beta$ -Resorcylsäure und der Gentisinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. Dezember 1918.)

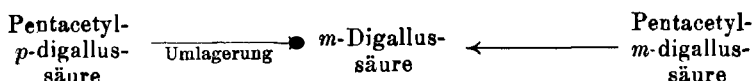
Bei dem Versuch, die 4-Benzoyl-gallussäure aus ihrer Diacetylverbindung durch saure oder alkalische Hydrolyse zu bereiten, erhält man, wie kürzlich E. Fischer und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> gezeigt haben, die 3-Benzoyl-gallussäure. Der Abspaltung der beiden Acetylgruppen folgt sofort eine Wanderung des Benzoyls vom *p*- zu einem *m* Hydroxyl der Gallussäure; schließlich bekommt man die gleiche Benzoylverbindung wie aus der 3-Benzoyl-4.5-diacetyl-gallussäure:



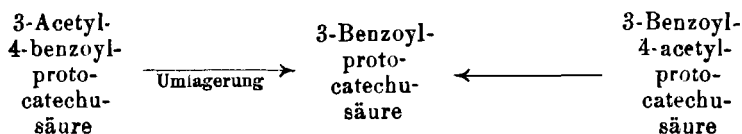
Nach den damaligen Beobachtungen tritt dieselbe Erscheinung ein bei der Hydrolyse der Pentacetyl-*p*-digallussäure und der Pent-

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

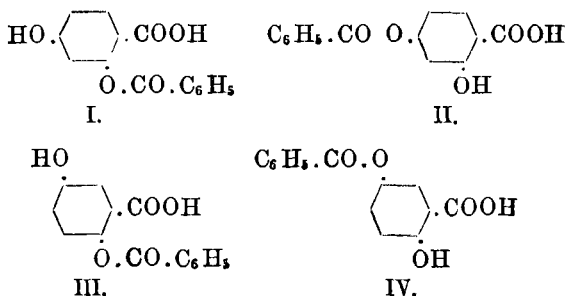
acetyl-*m*-digallussäure. In beiden Fällen erhält man als Reaktionsprodukt *m*-Digallussäure:



Die acetylierten Monobenzoate einer einfacheren aromatischen Säure, der Protocatechusäure (3,4-Dioxy-benzoessäure), die ähnlich der Gallussäure ihre Hydroxyle an unmittelbar benachbarten Kohlenstoffatomen des Benzolrings trägt, zeigten bei partieller Hydrolyse dieselbe Umlagerung<sup>1)</sup>:



Hieran anknüpfend, haben wir auf Veranlassung von Prof. Emil Fischer die Versuche auf solche Dioxy-benzoensäuren ausgedehnt, welche die Hydroxylgruppen in *meta*- oder in *para*-Stellung zueinander enthalten, um zu sehen, ob auch hier eine Wanderung von substituierenden Acylgruppen stattfindet. Als Beispiele wählten wir die  $\beta$ -Resorcyssäure (2,4-Dioxy-benzoessäure) und die Gentisinsäure (2,5-Dioxy-benzoessäure). Von beiden Säuren erhielten wir die zwei verschiedenen, nach der Theorie möglich erscheinenden Benzoylderivate, nämlich die 2-Benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure (I.), die 4-Benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure (II.) und andererseits die 2-Benzoyl-gentisinsäure (III.) und schließlich die 5-Benzoyl-gentisinsäure (IV.)



Alle vier Säuren sind recht stabile Substanzen, und wir haben bisher keinerlei Beobachtung gemacht, die dafür spräche, daß die

<sup>1)</sup> a. a. O.

paarweise zusammengehörigen isomeren Benzoate durch Verschiebung von Benzoyl in dem einen oder anderen Sinne in einander übergehen können.

In das gleiche Kapitel gehören folgende Tatsachen: Von der Protocatechusäure und ebenso von der Gallussäure ist nur eine Monocarbomethoxy- und nur eine Monacetylverbindung bekannt, und beide tragen den sauren Substituenten in der gleichen Stellung, nämlich in *meta*-Stellung zum Carboxyl. Dagegen läßt sich durch partielle Verseifung der Diacetyl- $\beta$ -resorcylsäure ein Monacetylderivat bereiten, das den Rest der Essigsäure in *ortho*-Stellung zum Carboxyl trägt, also an anderem Ort substituiert ist als die 4-Carbomethoxy- $\beta$ -resorcylsäure von E. Fischer<sup>1)</sup>. Analog erhielten wir eine 2-Monoacetyl-gentisinsäure, die wiederum strukturell verschieden ist von der schon bekannten Monocarbomethoxy-gentisinsäure<sup>2)</sup>.

Die Tatsache, daß bei den Derivaten der  $\beta$ -Resorcylsäure und der Gentisinsäure die Wanderung der Acyle ausbleibt, steht ganz in Einklang mit der früher<sup>3)</sup> ausgesprochenen Vermutung, daß die bei den Abkömmlingen der Gallussäure und Protocatechusäure beobachtete Umlagerung von der *ortho*-Stellung der Phenolgruppen zu einander abhängig ist und über ein cyclisches Zwischenprodukt führt.

Nun erscheinen auch die Ausführungen von E. Fischer und K. Freudenberg<sup>4)</sup> über die Struktur der Di- $\beta$ -resorcylsäure und der Digentisinsäure in neuem Lichte. Die beiden Depside waren gewonnen durch Vereinigung von je zwei Molekülen der 4-Carbomethoxy-resorcylsäure (V.) resp. der 5-Carbomethoxy-gentisinsäure (VI.), wobei zunächst die zweifach carbomethoxylierten Derivate der Kuppelungsprodukte in ziemlich guter Ausbeute und scheinbar einheitlichem Zustande entstehen. Daß bei der Abspaltung der Carbomethoxygruppen oder schon vorher bei der Verkuppelung der Monocarbomethoxyverbindungen eine Wanderung von Acyl stattfindet, ist nach unseren Beobachtungen sehr unwahrscheinlich, und man kann jetzt mit erhöhter Sicherheit für die Di- $\beta$ -resorcylsäure die Formel VII, für die Digentisinsäure die Formel VIII annehmen. Zur endgültigen Bestätigung wäre allerdings noch die Untersuchung der bei der Ein-

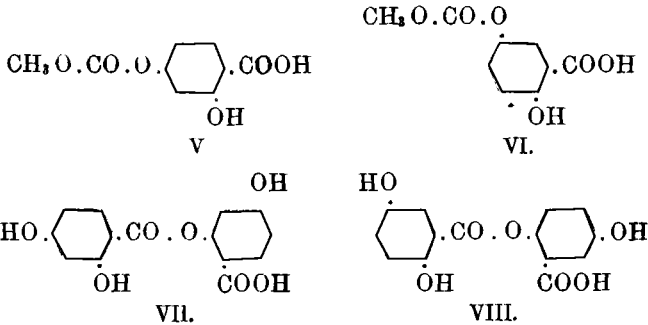
<sup>1)</sup> B. 42, 224 [1909]. Vergl. E. Fischer und Pfeffer, A. 389, 198 [1912].

<sup>2)</sup> E. Fischer, B. 42, 222 [1909].

<sup>3)</sup> E. Fischer und Mitarbeiter, B. 51, 49 und 51 [1918].

<sup>4)</sup> A. 384, 227 [1911].

wirkung von Diazo-methan entstehenden Methylierungsprodukte notwendig.



Übrigens sei daran erinnert, daß ganz ähnlich wie bei der  $\beta$ -Resorcyssäure die Verhältnisse bei der Orsellinsäure zu liegen scheinen, die sich von jener durch den Mehrgehalt eines Methyls in Stellung 5 des Benzolkerns unterscheidet. Auch bei ihr ist die Neigung zur Wanderung von substituierenden Acylgruppen so gering, daß E. Fischer und H. O. L. Fischer<sup>1)</sup> schon vor mehreren Jahren durch depsidartige Verknüpfung von zwei Molekülen je nach der Art der Synthese zwei verschiedene Substanzen, eine *o*- oder eine *p*-Di-orsellinsäure, erhalten konnten. Die *p*-Verbindung war identisch mit der natürlichen Lecanorsäure.

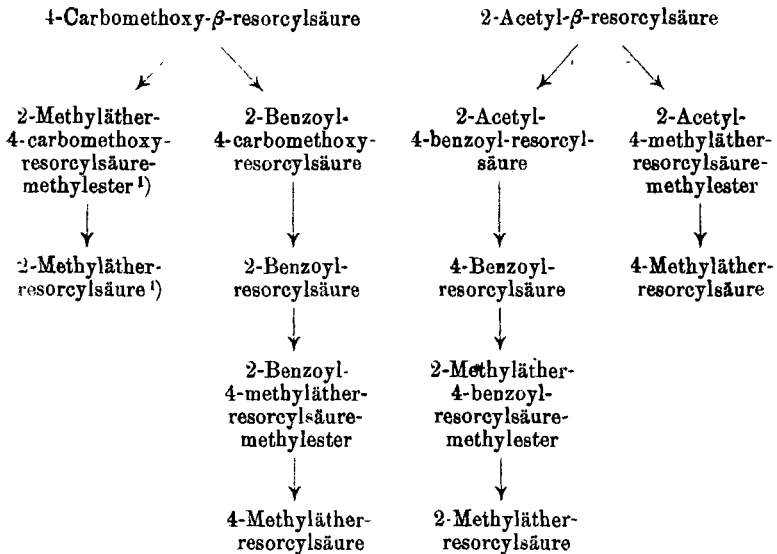
Unser Arbeitsgang war folgender: Aus der 4-Carbomethoxy- $\beta$ -resorcyssäure bereiteten wir durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin die Carbomethoxy-benzoyl-resorcyssäure, und daraus durch Ammoniak die Benzoyl-resorcyssäure. Um in ihr die Stellung der Benzoylgruppe zu bestimmen, haben wir die oft bewährte Methode der Methylierung angewendet. Bei der Behandlung mit Diazo-methan nimmt die Benzoyl-resorcyssäure zwei Methylgruppen auf, von denen die eine ätherartig gebunden ist, während die andere das Carboxyl verestert hat. Letztere läßt sich durch Alkali ziemlich leicht wieder entfernen; gleichzeitig wird unter geeigneten Umständen auch das Benzoyl abgespalten, und man erhält eine Methyläther-resorcyssäure, die sich als identisch erweist mit der sogenannten *p*-Methoxy-salicyssäure von Tiemann und Parrisius<sup>2)</sup>. Ihre Struktur ist durch die Beziehung zur  $\beta$ -Resorcyssäure und durch die Verschiedenheit von der *o*-Methyläther- $\beta$ -resorcyssäure von Fischer und Pfeffer<sup>3)</sup> eindeutig als die einer 4-Methyläther- $\beta$ -resorcyssäure

<sup>1)</sup> B. 46, 1138 [1913]; Sitzungsber. d. Berliner Akad. d. Wissensch. 1913, 507.

<sup>2)</sup> B. 13, 2375 [1880]. <sup>3)</sup> A. 389, 199 [1912].

bestimmt. In der Benzoyl-resorcyssäure ist demnach das Benzoyl in Stellung 2 anzunehmen. Die ganze Reaktionsfolge läßt sich aus der folgenden Tabelle I ersehen, in die wir zur besseren Übersicht auch gleich die analogen Umwandlungen der 2-Acetyl-resorcyssäure und ihres Benzoylderivats aufgenommen haben, die jetzt geschildert werden sollen.

Tabelle I.



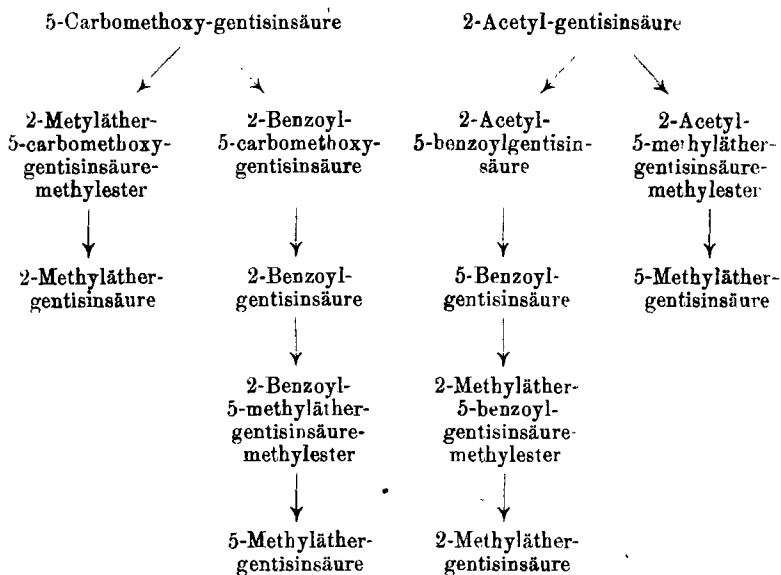
Die 2-Monoacetyl-resorcyssäure erhielten wir neben anderen Produkten bei der Einwirkung von 1 Mol. Alkali auf Diacetyl-resorcyssäure. Daß der Essigsäurerest die angegebene Stellung im Molekül einnimmt, wurde wieder durch Methylierung und nachfolgende Verseifung zur 4-Methyläther-resorcyssäure festgestellt.

Die 2-Monoacetyl-resorcyssäure haben wir benzyliert und die entstehende 2-Acetyl-4-benzoyl-resorcyssäure durch Erhitzen mit Salzsäure in Essigsäurelösung in die entsprechende Benzoyl-resorcyssäure verwandelt. Sie war verschieden von der zuvor erwähnten, in *ortho*-Stellung zum Carboxyl benzylierten Säure gleicher Zusammensetzung, so daß ihr die Struktur einer 4-Benzoyl-resorcyssäure zukommen dürfte. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung lieferte sie bei sukzessiver Einwirkung von Diazo-methan und Alkali die 2-Methyläther-resorcyssäure (vergl. die oben abgedruckte Tabelle I).

<sup>1)</sup> E. Fischer und O. Pfeffer, A. 389, 205 und 206 [1912].

Ganz auf die gleiche Art haben wir die 5-Carbomethoxy-gentisinsäure und die 2-Acetyl-gentisinsäure benzoyliert, daraus die 2- und die 5-Benzoyl-gentisinsäuren erhalten und deren Struktur wieder durch die Umwandlung in die Methyläthersäuren sichergestellt. Um Wiederholungen zu vermeiden, sei auf die folgende Tabelle II hingewiesen, welche eine Übersicht der durchgeführten Reaktionsfolgen gibt.

Tabelle II.



2-Benzoyl-4-carbomethoxy- $\beta$ -resorcylsäure,  
 $C_6H_4.CO.O.C_6H_3(O.CO.OCH_3).COOH$ .

Gibt man zu einer Aufschlammung von 10 g trockner Carbo-methoxy-resorcylsäure<sup>1)</sup> in 50 ccm reinem Chloroform 16.5 g Benzoylchlorid (2 $\frac{1}{2}$  Mol.) und dann unter Umschütteln und Kühlen langsam 10.5 g wasserfreies Pyridin (2 $\frac{1}{2}$  Mol.), so tritt klare Lösung ein. Sie wird über Nacht bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann zur Entfernung des Pyridins mit stark verdünnter Schwefelsäure, nachher noch mit Bicarbonat und mit Wasser gewaschen und schließlich unter geringem Druck aus einem Bad von 45° verdampft.

Der schwach gelbbraun gefärbte, zähflüssige Rückstand besteht in der Hauptsache aus säureanhydrid-artigen Substanzen. Um diese

<sup>1)</sup> Emil Fischer, B. 42, 224 [1909].

aufzuspalten, ist es zweckmäßig, zunächst das Chloroform durch Lösen des Rückstandes in Aceton und abermaliges Verdampfen möglichst zu entfernen. Man nimmt dann wieder in 200 ccm Aceton auf, fügt 80 ccm gesättigte Kaliumbicarbonat-Lösung zu, wobei beträchtliche Mengen Öl und Bicarbonat ausfallen, und schüttelt auf der Maschine. Wenn die ölige Abscheidung verschwunden ist, wird in Zwischenräumen von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Std. so viel Wasser zugesetzt, daß wieder eine schwache Trübung entsteht, aber keine starke ölige Fällung stattfindet, und weiter geschüttelt. Die Zugabe von Wasser wird in gleicher Weise noch mehrmals wiederholt.

Es empfiehlt sich, die Carbomethoxygruppe nicht zu lange der Einwirkung des Kaliumbicarbonats auszusetzen. Aus diesem Grunde hielten wir es für zweckmäßig, die Spaltung nicht in einer Operation bis zum Ende durchzuführen, sondern nach einigen Stunden die noch vorhandenen anhydridartigen Produkte durch Ausäthern vom gebildeten Kaliumsalz der Benzoyl-carbomethoxy-resorcylsäure abzutrennen.

Man unterbricht dementsprechend, wenn etwa 100 ccm Wasser verbraucht sind — das ist bei Sommertemperatur nach 3—4 Stdn. der Fall —, den Prozeß, dampft die Flüssigkeit unter vermindertem Druck bei niederer Temperatur stark ein, um die Hauptmenge des Acetons zu entfernen, verdünnt dann mit Wasser auf etwa  $\frac{3}{4}$  l, schüttelt zweimal mit 50—100 ccm Äther aus und säuert den wäßrigen Teil mit Salzsäure an. Hierbei fällt ein Öl aus, das bald krystallinisch erstarrt und nach dem Trocknen etwa 10 g wiegt. Es besteht in der Hauptsache aus einem Gemenge von Carbomethoxybenzoylresorcylsäure und Benzoesäure. Letztere läßt sich unschwer entfernen, wenn man das getrocknete und fein gepulverte Präparat mit einem Gemisch von 30 ccm Benzol und 10 ccm Petroläther einige Zeit schüttelt. Der Rückstand von 7 g besteht dann im wesentlichen aus Carbomethoxybenzoylresorcylsäure. Eine weitere beträchtliche Menge läßt sich gewinnen, wenn man die zuvor erwähnten Ätherauszüge verdampft, den Rückstand in 100 ccm Aceton löst und zur Zerlegung der Anhydride mit 40 ccm Kaliumbicarbonatlösung und Wasser auf die vorher angegebene Weise behandelt. Man erhält dann noch 4 g Carbomethoxybenzoylresorcylsäure, so daß die Gesamtausbeute 11 g oder 73 % der Theorie beträgt. Durch Krystallisation aus Benzol erhält man die Säure leicht rein.

Zur Analyse wurde nochmals aus Benzol umkrystallisiert und bei 100° and 15 mm Druck getrocknet.

0.1011 g Sbst.: 0.2255 g CO<sub>2</sub>, 0.0354 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> (316.17). Ber. C 60.75, H 3.83.  
Gef. » 60.85, » 3.92.

Die Säure schmilzt bei ziemlich raschem Erhitzen nach schwachem Sintern gegen 148—149° (korr.). Sie bildet millimeterlange, dünn Nadeln, löst sich sehr leicht in Aceton, etwas schwerer in Alkohol Methylalkohol, Äther, Chloroform und besonders Benzol, sehr schwer in heißem Wasser und fast garnicht in Petroläther.

2-Benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$ .

10 g der eben beschriebenen Carbomethoxy-benzoylresorcyssäure werden in 95 ccm *n.*-Ammoniak (3 Mol.) gelöst und 2 Stdn. bei Zimmer-temperatur aufbewahrt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt dann ein Öl aus, das rasch krystallisiert. Ausbeute 7.2 g oder 88 % der Theorie. Zur Reinigung wird in der 5-fachen Menge Methylalkohol gelöst, mit Wasser auf die Hälfte verdünnt und einige Stunden in Kältemischung aufbewahrt. Dabei erstarrt die Flüssigkeit allmählich zu einem Brei konzentrisch angeordneter Nadelchen.

Zur Analyse wurde nochmals in der gleichen Weise umkrystallisiert und bei 100° und 15 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1498 g Sbst.: 0.3570 g  $CO_2$ , 0.0532 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{10}O_5$  (258.15). Ber. C 65.10, H 3.90.

Gef. » 65.02, » 3.97.

Die 2-Benzoyl-resorcyssäure schmilzt bei 160—161° (korr.). Sie löst sich leicht in Aceton, Alkohol und Methylalkohol, schwerer in Äther, schwer in heißem Wasser, Chloroform und heißem Benzol. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braun; nimmt man sehr wenig Eisenchlorid, so tritt eine nicht sehr intensive, violette Farbe auf, die vielleicht von einer geringen Verunreinigung herrührt.

Methylierung der 2-Benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure und Überführung in 4-Methyläther- $\beta$ -resorcyssäure.

Methylester der 4-Methyläther-2-benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure,  $CH_3O \cdot (C_6H_5 \cdot CO \cdot O) C_6H_3(COOCH_3)$ . Die Lösung von 2 g 2-Benzoyl-resorcyssäure in 10 ccm trockenem Aceton wurde mit einer ätherischen Lösung von Diazo-methan aus 8 ccm Nitroso-methylurethan (großer Überschuß) unter starker Kühlung versetzt und 12 Stdn. im geschlossenen Gefäß bei 25° aufbewahrt. Nach dem Verdampfen unter vermindertem Druck blieb ein zähflüssiger Rückstand, der beim Übergießen mit etwas Methylalkohol in Nadeln oder flachen Prismen krystallisierte. Ausbeute 1.6 g oder 72 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1590 g Sbst.: 0.3915 g  $CO_2$ , 0.0673 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{14}O_5$  (286.19). Ber. C 67.12, H 4.93.

Gef. » 67.17, » 4.74.



Schmp. 69—70°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, etwas schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

Verseifung des Esters zur 4-Methyläther- $\beta$ -resorcyssäure. 2.8 g Ester wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 20 ccm 2-n. Natronlauge (4 Mol) in einem geschlossenen Gefäß 48 Stdn. bei 30° aufbewahrt. Beim Ansäuern mit Salzsäure und Verdampfen des Alkohols unter vermindertem Druck fiel dann ein krystallinischer Niederschlag aus, der viel Benzoesäure enthielt. Um diese zu entfernen, wurde nach dem Trocknen mit 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit geschüttelt. Der Rückstand (1 g) war nach der Krystallisation aus Wasser reine Methyläther-resorcyssäure (Gef. C 57.03, H 4.72; ber. C 57.13, H 4.80).

Die Säure schmolz bei nicht zu langsamem Erhitzen gegen 161° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die langsam Bläschen entwickelte. Mit Eisenchlorid trat starke Violettfärbung ein. Auch die übrigen Eigenschaften stimmten mit der Beschreibung überein, die Tiemann und Parrisius<sup>1)</sup> für ihre *p*-Methoxy-salicylsäure angegeben haben. Allerdings führen sie als Schmp. 154° an. Da aber die Schmelzung unter Zersetzung erfolgt, ist die Differenz nicht weiter verwunderlich. Die isomere 2-Methyläther- $\beta$ -resorcyssäure schmilzt bei 182° und färbt sich mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung braun.

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

50 g scharf getrocknete Resorcyssäure werden mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und 5 g Chlorzink 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen unter Umrühren in ca. 1 l Eiswasser gegossen. Das abgeschiedene Öl krystallisiert nach einigen Stunden. Zur Reinigung wird in wäßriger Kaliumbicarbonatlösung aufgenommen, von dem ziemlich geringen, flockigen, graubraunen Rückstand abfiltriert und mit Salzsäure wieder gefällt. Ausbeute an dem ganz farblosen Präparat 58 g oder 74 % der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus der Lösung in Chloroform durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff abgeschieden und bei 100° und 15 mm getrocknet.

0.1519 g Sbst.: 0.3087 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (238.14). Ber. C 55.45, H 4.23.

Gef. » 55.44, » 4.39.

Gut ausgebildete, mikroskopische Prismen vom Schmp. 136—138° (korr.). Leicht löslich in Aceton, auch ziemlich leicht in Essigäther und kaltem Methylalkohol, zunehmend schwerer in Alkohol, Äther,

<sup>1)</sup> B. 13, 2375 [1880].

Chloroform und Benzol, sehr schwer in Tetrachlorkohlenstoff und besonders in Petroläther.

2-Acetyl-resorcyssäure,  $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{COOH}$ .

60 g feingepulverte Diacetyl-resorcyssäure werden mit 250 ccm Eiswasser aufgeschlämmt und dazu bei  $0^\circ$  500 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) im Laufe einer halben Stunde in dünnem Strahl unter gutem Rühren eingegossen. Dann wird die klare Lösung bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bis eine Probe mit Phenolphthalein nur noch schwache alkalische Reaktion gibt, was nach 7—8 Stdn. der Fall ist. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt ein Öl aus, das bald zu krystallisieren beginnt und größtenteils aus Diacetyl-resorcyssäure besteht (22 g). Das Filtrat davon wird zweimal mit 150 ccm Essigester ausgeschüttelt und der Essigäther unter vermindertem Druck verdampft. Löst man den farblosen, krystallinischen Rückstand in 100 ccm Aceton und versetzt mit 400 ccm Benzol, so fällt die Monoacetylresorcyssäure nach einiger Zeit in lanzettförmigen Blättern aus. Ausbeute 12—13 g.

Zur Analyse wurde nochmals aus acetonischer Lösung durch Benzol abgeschieden und bei  $100^\circ$  und 15 mm über Paraffin getrocknet.

0.1520 g Sbst.: 0.3066 g  $\text{CO}_2$ , 0.0555 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$  (196.11). Ber. C 55.09, H 4.11.

Gef. » 55.03, » 4.09.

Der Schmelzpunkt hängt stark von der Schnelligkeit des Erhitzens ab. Erwärmt man ziemlich schnell, so tritt bei  $167\text{—}168^\circ$  (korr.) Schmelzung unter Aufschäumen und geringer Braunfärbung ein. Die Säure löst sich leicht in Aceton, Alkohol, Methylalkohol und heißem Wasser, wenig schwerer in Essigäther, sehr schwer in heißem Benzol und Chloroform. Sie bildet meist mikroskopische Prismen, manchmal auch Nadelchen. Mit Eisenchlorid färbte sie sich braun.

Methylierung mit Diazo-methan, Methylester der 2-Acetyl-4-methyläther- $\beta$ -resorcyssäure. Die Lösung von 2 g Monoacetyl-resorcyssäure in überschüssigem ätherischem Diazomethan wurde 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann unter vermindertem Druck verdampft und der Rückstand in 15 ccm Methylalkohol gelöst. Nach Zusatz von 10 ccm Wasser und Abkühlen mit Kältemischung entstand erst eine milchige Trübung und allmählich fielen mikroskopische Prismen aus, deren Menge nach einigen Stunden 2.1 g betrug. Zur Analyse wurde nochmals aus dem Gemisch von Methylalkohol und Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Phosphorperoxyd getrocknet.

0.1641 g Subst.: 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.0786 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub> (224.15). Ber. C 58.91, H 5.40.

Gef. » 59.12, » 5.36.

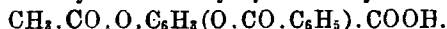
Der Ester schmolz bei 56—57°. Er war leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther, sehr schwer in Wasser.

Unter dem Namen 2-Acetoxy-4-methoxy-benzoessäure haben D. A. Clibbens und M. Nierenstein<sup>1)</sup> eine Substanz vom Schmp. 145—147° beschrieben, die in einfacher Beziehung zu dem eben beschriebenen Ester stehen sollte.

Verseifung des Esters zur 4-Methyläther-β-resorcyssäure: 2.2 g fein gepulverter Ester wurden mit 20 ccm 2-n. Natronlauge im geschlossenen Gefäß bei 30° aufbewahrt. Beim Schütteln erfolgte bald klare Lösung und nach 24 Stunden fiel mit Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag (1.63 g) aus, für dessen Reinigung Krystallisieren aus heißem Wasser genügte.

Die Verbindung schmolz bei 160—161° (korr.) und erwies sich auch durch den Mischschmelzpunkt, die violette Färbung mit Eisenchlorid und die übrigen Eigenschaften als identisch mit der 4-Methyläther-resorcyssäure. Die Ausbeute war fast theoretisch.

#### 2-Acetyl-4-benzoyl-β-resorcyssäure,



Bei der Bereitung dieser Verbindung aus der Monoacetyl-resorcyssäure verfahren wir ganz ähnlich, wie es zuvor für die Benzoylierung der Carbomethoxyverbindung beschrieben ist.

10 g 2-Acetyl-resorcyssäure lösen sich klar im Gemisch von 18 g Benzoylchlorid, 10.5 g Pyridin und 50 ccm trockenem Chloroform. Nach 20 Stdn. wird zur Entfernung des Pyridins mit überschüssiger Säure geschüttelt und verdampft. Den Rückstand löst man in 200 ccm Aceton, fügt 80 ccm gesättigter Bicarbonatlösung zu und nach 5-stündigem Schütteln Wasser anfangs in kleinen, später in größeren Portionen. Nach im ganzen 8 Stunden soll das Volumen der Flüssigkeit etwa 1 l betragen.

Man verdampft jetzt die Hauptmenge des Acetons unter vermindertem Druck, klärt mit Tierkohle und säuert mit Salzsäure an. Der ausfallende krystallinische Niederschlag (12.5—13 g) wird nach dem Trocknen und Zerkleinern zur Entfernung der Benzoessäure mit einem Gemisch von 30 ccm Benzol und 10 ccm Petroläther geschüttelt und abgesaugt. Ausbeute 9 g oder 65 % der Theorie. Die Säure wird in heißem Benzol gelöst, aus dem sie in zentrisch vereinigten flachen Nadeln oder Prismen ausfällt.

Zur Analyse wurde nochmals umkrystallisiert und bei 100° und 15 mm getrocknet.

<sup>1)</sup> Soc. 107, 1491 [1915].

0.1510 g Sbst.: 0.3543 g CO<sub>2</sub>, 0.0553 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (300.18). Ber. C 63.99, H 4.03.

Gef. » 64.01, » 4.10.

Die Säure schmilzt bei 148—149° (korr.). Sie ist leicht löslich in Aceton und Essigäther, ferner in Alkohol, Methylalkohol, Äther und warmem Chloroform, viel schwerer in Benzol und fast unlöslich in Petroläther.

4-Benzoyl- $\beta$ -resorcyssäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH).COOH.

Für ihre Bereitung aus dem Acetylkörper ist die partielle Hydrolyse durch Eisessig-Salzsäure sehr bequem.

10 g Acetyl-benzoyl-resorcyssäure werden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 40 ccm 5-n. Salzsäure auf 90—95° erhitzt. Schon nach 5—10 Minuten beginnt meist die Abscheidung der Benzoyl-resorcyssäure. Nach 1/2 Stunde wird in Eiswasser gekühlt und abgesaugt. Ausbeute 7 g oder 81 % der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus wenig Eisessig umkrystallisiert, wobei lanzettförmige Nadeln entstanden, und bei 100° und 15 mm getrocknet.

0.1526 g Sbst.: 0.3653 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> (258.15). Ber. C 65.10, H 3.90.

Gef. » 65.31, » 3.88.

Die 4-Benzoyl-resorcyssäure ist leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, Äther, etwas schwerer in Chloroform und in Eisessig, viel schwerer in kaltem Benzol und besonders in Wasser, selbst in der Hitze. Mit Eisenchlorid gibt sie in alkoholischer Lösung eine violette Färbung. Sie schmilzt bei 193—194° (korr.), also fast 35° höher als die isomere 2-Benzoyl-resorcyssäure, die bei der Eisenchloridprobe eine braune Färbung gibt.

Methylierung mit Diazo-methan. Sie führt zum Methyl-ester der 4-Benzoyl-2-methyläther- $\beta$ -resorcyssäure.

Wir ließen überschüssiges ätherisches Diazomethan 12 Stunden bei 25° auf die Acetonlösung der Benzoylverbindung einwirken und setzten die Behandlung nach Zugabe von frischem Diazomethan nochmals ebenso lange fort. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel hinterblieb ein zähflüssiger Rückstand, der beim Übergießen mit wenig Methylalkohol in Nadeln erstarrte. Ausbeute 90% der Theorie. Zur Analyse wurde zweimal aus Methylalkohol krystallisiert und im Vakuumexsiccator getrocknet.

0.1434 g Sbst.: 0.3531 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (286.19). Ber. C 67.12, H 4.93.

Gef. » 67.18, » 5.03.

Der Ester schmilzt nicht ganz scharf bei 78—80°. Er ist leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich.

Verseifung des Esters zur 2-Methyläther-resorcyssäure. 2.8 g Ester wurden in 20 ccm Alkohol gelöst, 20 ccm 2-n. Natronlauge (4 Mol.) zugesetzt und die klare Flüssigkeit, geschützt vor Kohlensäure, bei 30° aufbewahrt. Nach 48 Stunden wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol im Vakuum verdampft, der ausfallende Niederschlag nach dem Trocknen mit 40 ccm Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, um die Benzoesäure zu entfernen, und der Rückstand (1.0 g) aus heißem Wasser umkrystallisiert. Wir erhielten dabei schiefe viereckige Blätter, die sich bei raschem Erhitzen gegen 187—189° (korr.) zersetzten und bei der Elementaranalyse die für eine einfach methylierte Dioxy-benzoesäure erforderliche Zusammensetzung zeigten.

Ber. C 57.13, H 4.83.

Gef. » 56.91, » 4.66.

Mit Eisenchlorid gab die Äthersäure eine rotbraune Färbung. Das entspricht, wenn man von der kleinen Differenz von 2° im Zersetzungspunkt absieht, ganz den Angaben von E. Fischer und Pfeffer über die 2-Methyläther-resorcyssäure, die durch Methylierung der 4-Carbomethoxy- $\beta$ -resorcyssäure über den Methylester der 2-Methyläther-4-carbomethoxy-resorcyssäure als Zwischenprodukt hinweg erhalten war.

2-Benzoyl-5-carbomethoxy-gentisinsäure,  
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot OCH_3) \cdot COOH$ .

Zu einer Aufschlammung von 10 g trockner Carbomethoxy-gentisinsäure<sup>1)</sup> in 50 ccm trockenem Chloroform gibt man 14 ccm Benzoylchlorid und dann unter Eiskühlung in mehreren Portionen 10 ccm Pyridin. Die klare Lösung wird über Nacht aufbewahrt, das Pyridin durch Waschen mit sehr verdünnter Schwefelsäure entfernt und das Chloroform unter vermindertem Druck bei 45° verdampft. Der zähflüssige, orangefarbige Rückstand erstarrt nach Aufnehmen mit Aceton und abermaligem Verdampfen krystallinisch.

Wir haben ihn nicht näher untersucht, sondern die darin enthaltenen anhydridartigen Stoffe sogleich in der schon mehrfach beschriebenen Weise mittels Kaliumbicarbonat in acetonisch wässriger Lösung aufgespalten.

Der Prozeß nimmt bei Sommertemperatur etwa 7—8 Stunden in Anspruch. Man verdünnt schließlich mit Wasser auf etwa 1 l, filtriert und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der hierbei ausfallende ölige Niederschlag krystallisiert bald. Ausbeute 13 g.

Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol umkrystallisiert, wobei nur geringer Verlust eintrat, und bei 12 mm über Phosphorperoxyd getrocknet

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 42, 222 [1909].

0.1622 g Sbst.: 0.3621 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> (316.17). Ber. C 60.75, H 3.83.

Gef. » 60.90, » 3.83.

Die Säure schmilzt bei 148—149° (korr.). Sie krystallisiert aus Benzol in langen, flachen Nadeln, löst sich leicht in Aceton und Essigäther, auch ziemlich leicht in Chloroform, Alkohol und Methylalkohol, schon viel schwerer in kaltem Benzol und fast garnicht in Petroläther.

2-Benzoyl-gentisinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH).COOH.

10 g Carbomethoxy-benzoyl-gentisinsäure werden mit 95 ccm *n*-Ammoniak übergossen und die klare Lösung 1—2 Stunden aufbewahrt, bis der Ammoniakgeruch schwach geworden ist. Während dieser Zeit fällt ein Niederschlag aus, wahrscheinlich ein Ammoniumsalz. Schließlich wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei ein rasch krystallisierendes Öl ausfällt. Ausbeute 6 g oder 81 % der Theorie. Zur Reinigung löst man in Methylalkohol und scheidet die Säure durch Zusatz von Wasser wieder ab.

0.1345 g Sbst. (bei 100° und 12 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.3200 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> (258.15). Ber. C 65.10, H 3.90.

Gef. » 64.91, » 3.94.

Schmp. 211—212° (korr.). Die Säure bildet mikroskopische Krystallblätter. Sie löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, viel schwerer in Äther und nur recht schwer in heißem Wasser. Beim Übergießen mit wenig Aceton geht sie erst in Lösung, aber rasch scheiden sich wieder mikroskopische Nadeln oder schmale Prismen ab. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man manchmal bei Anwendung von Essigäther. Mit Eisenchlorid tritt keine besondere Färbung ein.

Methylierung mit Diazomethan. 2 g getrocknete Säure wurden mit überschüssigem ätherischem Diazomethan 12 Stunden bei 25° behandelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb dann der Methylester der 2-Benzoyl-5-methyläther-gentisinsäure krystallinisch. Er wurde aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert und die Abscheidung durch Wasserzusatz vervollständigt. Ausbeute 1.5 g.

0.1573 g Sbst. (bei 56° und 15 mm getr.): 0.3874 g CO<sub>2</sub>, 0.0701 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (286.19). Ber. C 67.12, H 4.93.

Gef. » 67.19, » 4.99.

Schmp. 106—107° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigäther, viel schwerer in kaltem Äther, Alkohol und

besonders Methylalkohol und nur sehr wenig in Petroläther. Der Ester bildet gewöhnlich dicke, schiefe Platten von viereckigem Querschnitt, deren Flächen oft gut ausgebildet sind.

Überführung in 5-Methyläther-gentisinsäure. 1.5 g des eben beschriebenen Esters wurden in 10 ccm Alkohol gelöst, mit 10 ccm heißer 2-n. Natronlauge versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbad verdampft. Das beim Ansäuern mit Salzsäure ausfallende Öl erstarrte rasch. Nach kurzem Stehen bei 0° wurde abgesaugt und aus Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 0.5 g.

0.1452 g Sbst. (bei 100° und 11 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getr.): 0.3044 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (168.10). Ber. C 57.13, H 4.80.

Gef. » 57.19, » 4.83.

Der Schmelzpunkt lag, wenn nicht zu langsam erhitzt wurde, bei 145—146° (korr.), also fast bei der gleichen Temperatur, die in der Literatur für die 5-Methyläther-gentisinsäure angegeben wird<sup>1)</sup>. Dieser glich unsere Säure auch in den übrigen Eigenschaften, von denen die tiefblaue Färbung mit Eisenchlorid besonders charakteristisch ist. Die isomere 2-Methyläther-gentisinsäure<sup>2)</sup> schmilzt zwar auch nur 10° höher (bei 155—156°), zeigt aber ein ganz anderes Verhalten gegen Eisenchlorid: Gelbbraunfärbung in alkoholischer und Graufärbung in wäßriger Lösung, und diese Färbungen sind lange nicht so intensiv wie in unserem Fall. Dementsprechend zeigte ein Gemisch unseres Präparates mit der 2-Methyläthersäure eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes.

2-Acetyl-gentisinsäure, CH<sub>3</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH).COOH.

Sie wurde aus der Diacetylverbindung<sup>3)</sup> durch teilweise Hydrolyse mittels Ammoniak bereitet auf folgende Weise:

Zur Aufschlammung von 60 g gepulverter Diacetyl-gentisinsäure tropft man bei 0° im Wasserstoffstrom unter dauerndem Schütteln innerhalb einer halben Stunde 500 ccm n.-Ammoniak (fast 2 Mol) und bewahrt dann die klare, gelb gefärbte Flüssigkeit noch eine Stunde bei 20° auf. Sie riecht dann nur noch ganz schwach nach Ammoniak. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt eine beträchtliche Menge (etwa 12 g) unveränderte Diacetylverbindung aus. Das Filtrat davon schüttelt man dreimal mit je 50 ccm Essigäther aus und verdampft den Essig-

<sup>1)</sup> Körner und Bertoni, B. 14, 848 [1881] Ref. nach Ann. di chim. medicin. 1881, 65; Tiemann und Müller, B. 14, 1997 [1881].

<sup>2)</sup> E. Fischer und Pfeffer, A. 389, 198 [1912].

<sup>3)</sup> F. v. Hemmelmeier, M. 30, 268 [1909]; vergl. auch A. Klemenc, M. 33, 1247 [1912].

äther. Der krystallinische Rückstand wird in 40 ccm Aceton gelöst. Nach Zusatz von viel Benzol scheidet sich die Monoacetylverbindung bei 0° und häufigem Reiben allmählich in prismenähnlichen Formen mit schiefen Endflächen ab, die häufig zwillingsartig verwachsen sind. Ausbeute nach längerem Stehen bei 0° 18—19 g. Das entspricht 45—48 % der Theorie, wenn die wiedergewonnene Diacetylverbindung in Rechnung gesetzt wird. Das Präparat ist schon recht rein.

Zur Analyse wurde nochmals in derselben Weise aus der Acetonlösung mit Benzol abgeschieden und bei 100° und 15 mm über Paraffin getrocknet.

0.1550 g Sbst.: 0.3132 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (196.11). Ber. C 55.09, H 4.11.

Gef. » 55.13, » 4.12.

Die Säure schmilzt bei 171—173° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Sie löst sich leicht in Aceton, Essigäther, Alkohol, Methylalkohol und warmem Wasser, dagegen sehr schwer in Benzol und Chloroform. Die wäßrige Lösung unserer Präparate gab mit Eisenchlorid eine schwache rötlich-braune Färbung. Vielleicht ist sie einer geringen, schwer entfernbaren Verunreinigung zuzuschreiben.

Überführung in die 5-Methyläther-gentisinsäure: Bei der Methylierung mit Diazo-methan entsteht zunächst der Methyl-ester der 2-Acetyl-5-methyläther-gentisinsäure.

Für seine Bereitung wurden 2.5 g Acetyl-gentisinsäure mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung übergossen, die unter lebhaftem Aufschäumen entstehende stark gelbe Lösung 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann unter vermindertem Druck verdampft. Den hinterbleibenden, öligen Ester haben wir zunächst destilliert. Er ging unter 16 mm in der Hauptsache bei 183—184° (Thermometer ganz im Dampf) über. 2.6 g. Nach dem Impfen erstarrte er rasch und völlig krystallinisch. Die nötigen Impfkristalle wurden erhalten durch längeres Abkühlen einer Probe auf —50° und nachheriges sehr langsames Anwärmen. Schließlich wurde die Gesamtmenge in 3 ccm Methylalkohol gelöst, auf 0° abgekühlt und die krystallinische Abscheidung durch allmählichen Zusatz der gleichen Wassermenge vervollständigt.

0.1518 g Sbst.: 0.3270 g CO<sub>2</sub>, 0.0716 g H<sub>2</sub>O

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (224.15). Ber. C 58.91, H 5.41.

Gef. » 58.77, » 5.28.

Schmp. 45—46°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigäther, Aceton, auch recht leicht in Alkohol und Methylalkohol, dagegen ziemlich schwer in Petroläther.

Für die Verseifung des Esters zur 5 Methyläther-gentisinsäure wurden 2.3 g in 10 ccm warmem Alkohol gelöst, mit



20 ccm 2-n. Natronlauge versetzt, der Alkohol auf dem Wasserbade größtenteils verdampft und die braungelbe Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit Salzsäure angesäuert. Dabei fielen sofort hübsche mikroskopische Nadeln aus. Sie wurden, um etwa beigemengte Benzoesäure zu entfernen, erst mit etwas Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit geschüttelt. Durch Umkrystallisieren aus Wasser ließ sich die Säure dann leicht rein erhalten vom Schmp.  $145^{\circ}$  (korr.), der sich nicht änderte nach dem Vermischen einer Probe mit der 5-Methyläther-gentisinsäure, deren Bereitung aus der 2-Benzoylgentisinsäure zuvor beschrieben wurde. Mit Eisenchlorid trat eine intensive reinblaue Färbung ein.

2-Acetyl-5-benzoyl-gentisinsäure,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$ .

10 g 2-Monacetyl-gentisinsäure werden mit 16.5 g Benzoylchlorid und 10.5 ccm Pyridin unter Zusatz von Chloroform benzyliert und das als Zwischenprodukt entstehende gemischte Säureanhydrid nach dem Entfernen des Chloroforms mit Kaliumbicarbonat in acetonschwäbiger Lösung auf die mehrfach geschilderte Weise aufgespalten. Schließlich fällt beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die Acetylbenzoyl-gentisinsäure als voluminöser Niederschlag farbloser gebogener mikroskopischer Nadelchen aus. Ausbeute 12.7 g, entsprechend 83 % der Theorie. Sie werden aus heißem Benzol umkrystallisiert.

Zur Analyse wurde bei  $100^{\circ}$  und 12 mm getrocknet.

0.1559 g Subst.: 0.3668 g  $\text{CO}_2$ , 0.0586 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

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

Gef. » 64.18, » 4.21.

Die Säure schmilzt bei  $166\text{--}167^{\circ}$  (korr.). Sie bildet, wie erwähnt, meist mikroskopische, gebogene Nadelchen, löst sich leicht in Aceton und Essigäther, etwas schwerer in warmem Chloroform, kaltem Methyl- und Äthylalkohol, noch schwerer in Äther und besonders in heißem Benzol

5-Benzoyl-gentisinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ .

Die Lösung von 10 g der vorhergehenden Acetylverbindung in 50 ccm warmem Eisessig wird mit 40 ccm 5-n. Salzsäure versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stunde auf etwa  $90^{\circ}$  erhitzt. Beim Abkühlen erfolgt Krystallisation mikroskopischer Blätter. Ausbeute 6.2 g oder 72 % der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus Chloroform krystallisiert.

0.1453 g Subst.: 0.3466 g  $\text{CO}_2$ , 0.0530 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$  (258.15). Ber. C 65.10, H 3.90.

Gef. » 65.08, » 4.08.

Die Säure schmilzt nach vorherigem Sintern bei 178—179° (korr.). Sie löst sich leicht in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol und ist daraus durch Wasserzusatz in mikroskopischen Nadelchen oder flachen Prismen fällbar. Sie ist ferner leicht löslich in Äther, dagegen schwerer in kaltem Benzol und kaltem Chloroform. Aus heißem Wasser, in dem sie sich etwas löst, krystallisiert sie beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid stark blauviolett. Die isomere 2-Benzoyl-gentisinsäure gibt, wie schon zuvor angegeben wurde, mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung und schmilzt mehr als 30° höher.

Methylierung: 2 g 5-Benzoyl-gentisinsäure ergaben bei der Methylierung mit Diazo-methan 2.2 g krystallisierten Methylester der 2-Methyläther-5-benzoyl-gentisinsäure, der sich durch Umkrystallisation aus Methylalkohol leicht reinigen ließ.

0.1409 g Sbst. (im Vakuumexsiccator getr.): 0.3467 g CO<sub>2</sub>, 0.0627 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub> (286.19). Ber. C 67.12, H 4.93.

Gef. » 67.13, » 4.98.

Schmp. 83—84°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol.

Zur Umwandlung in 2-Methyläther-gentisinsäure wurde die Lösung von 1.4 g Ester in 5 ccm Alkohol mit 5 ccm warmer 2-n. Natronlauge auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol größtenteils verdampft war. Beim Ansäuern fiel dann ein Krystallgemisch aus, das nach dem Trocknen mittels Tetrachlorkohlenstoff von der Benzoesäure befreit und aus Wasser umkrystallisiert wurde. 0.55 g oder 65 % der Theorie. Schmp. 155—156° (korr.).

Mit Eisenchlorid trat in alkoholischer Lösung eine gelbbraune und in wäßriger eine graue Färbung ein. Auch sonst glich sie ganz der 2-Methyläther-gentisinsäure von Fischer und Pfeffer.

0.1231 g Sbst.: 0.2571 g CO<sub>2</sub>, 0.0554 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> (168.10). Ber. C 57.13, H 4.80.

Gef. » 56.98, » 5.04.