

Thermische Spaltung: 3 g Nor-caperatsäure wurden im Ölbad 7 Stdn. auf 155–160° erhitzt. Die so erhaltene bräunliche, wachartige Masse wurde mit Jodwasserstoffsäure 7 Stdn. im Rohr auf 170° erhitzt, das Produkt mit Natriumthiosulfat-Lösung geschüttelt und durch Zinkstaub und Salzsäure reduziert. Da die hierbei erhaltene saure Substanz immer noch amorph war, wurde sie mit der etwa 5-fachen Menge Anilin im Rohr 8 Stdn. auf gegen 220° erhitzt. Wird das jetzt neutrale Produkt aus Methanol umkrystallisiert, so liefert es Blättchen vom Schmp. 63.5–64.5°, deren Analysen-Zahlen gut auf Methyl-tetradecyl-succinanil stimmen.

4.593 mg Sbst.: 13.175 mg CO₂, 4.20 mg H₂O. — 4.928 mg Sbst.: 0.155 ccm N (20°, 766 mm). — 0.0109 g Sbst. in 0.1014 g Campher: $\Delta = 12.5^\circ$ (nach Rast).

C₂₅H₃₉O₂N. Ber. C 77.86, H 10.20, N 3.64, Mol.-Gew. 385.3.
Gef. „ 78.23, „ 10.18, „ 3.61, „ 373.4.

214. Yasuhiko Asahina und Heizaburo Hayashi: Untersuchungen über Flechtenstoffe, XXVI. Mitteil.: Über Psoromsäure.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

1882 hatte Spica¹⁾ aus *Psoroma crassum* Körber (*Lecanora Crassa* Ach.) neben Usninsäure eine Säure vom Schmp. 263–264° isoliert und Psoromsäure genannt. Später wurde die Substanz sowohl von Zopf²⁾ als auch von Hesse³⁾ in verschiedenen Flechten nachgewiesen. Hesse³⁾ hielt diese Säure, ohne einen stichhaltigen Grund dafür anzugeben, für identisch mit der Parellsäure von Schunck⁴⁾; aber abgesehen davon, daß die Flechte *Lecanora* (*Ochrolechia*) *parella*, mit der Schunck seine Untersuchung ausgeführt zu haben glaubte, wie später Hesse⁵⁾ selbst gezeigt hat, gar keine Psoromsäure sondern eine andere Säure, die *Ochrolechia*-säure (= *Variolarsäure* von Zopf) enthält, ist es ganz unmöglich, auf Grund der Schunckschen Beschreibung und Analyse seine Parellsäure mit der Spicaschen Säure zu identifizieren. Hesses „Parellsäure“ ist mithin nur ein Synonym für Psoromsäure.

Vor einiger Zeit haben wir⁶⁾ aus *Alectoria sulcata*, Nyl., neben Atranorin eine farblose Säure isoliert, die wir als neu in der Literatur erklärten und *Sulcatsäure* nannten. Die spätere Untersuchung ergab jedoch, daß es sich nur um die schon lange bekannte Psoromsäure handelt, und der Name „*Sulcatsäure*“ ebenfalls als Synonym zu verwerfen ist.

Auf Grund der Analysen-Zahlen (C 60.26, H 3.83) gab Spica⁷⁾ seiner Psoromsäure die Zusammensetzung C₂₀H₁₄O₉, während Hesse⁸⁾ die Formel C₂₁H₁₆O₉ vorschlug und die Säure für den Mono-methylester einer Tricarbonsäure hielt. Nach ihm geht die Parellsäure (Psoromsäure) beim Kochen mit Barytwasser unter Wasser-Aufnahme und Verlust einer COOCH₃-Gruppe

¹⁾ Gazz. chim. Ital. **12**, 431; B. **16**, 427 [1883] (Referat).

²⁾ Zahlreiche Literatur-Angaben in Zopf, Flechtenstoffe, S. 198.

³⁾ B. **30**, 363 [1897].

⁴⁾ A. **54**, 274.

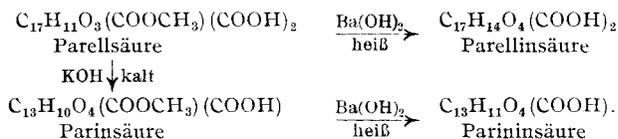
⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **65**, 561, **73**, 154.

⁶⁾ Journ. Pharm. Soc. Jap. Nr. 561, Nov. 1928; C. **1929**, I 762.

⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **58**, 520.

in Parellinsäure⁹), $C_{19}H_{16}O_8$ (C 61.15, H 4.58) über. Beim Behandeln mit kalter Kalilauge soll aber aus der Parellsäure eine Parinsäure¹⁰) genannte Substanz $C_{16}H_{14}O_8$ (C 57.25, H 4.43) entstehen, die als der Mono-methylester einer Dicarbonsäure aufgefaßt worden ist. Beim Kochen mit Barytwasser geht die Parinsäure in Parininsäure¹⁰), $C_{14}H_{12}O_6$ (C 60.86, H 4.73) über, die eine Monocarbonsäure sein soll:



Auffallend ist seine Schlußfolgerung, daß die Parellsäure bei der milderen Behandlung eine tiefer greifende Zersetzung erleiden soll.

Unsere Analysen-Zahlen von wasserfreier Psoromsäure stimmen sehr gut mit denen von Spica überein. Durch Titration (Bromthymolblau als Indicator) haben wir die Zusammensetzung als $C_{18}H_{14}O_8$ festgestellt. Mit dieser Zusammensetzung lassen sich die Widersprüche bei den Hesseschen Derivaten beseitigen. Es entsteht nämlich die Parinsäure, $C_{15}H_{16}O_9$ (C 57.4, H 4.2), aus der Psoromsäure einfach durch Hydrolyse eines Lacton-Ringes. Verliert nun die Parinsäure 1 Mol. Kohlensäure, so wird die Parellinsäure, $C_{17}H_{16}O_7$ (C 61.4, H 4.8), gebildet. Die Parininsäure scheint weniger reine Parellinsäure zu sein. Alle Analysen-Zahlen von Hesse sind mit unserer Erklärung gut vereinbar.

Mit Anilin verbindet sich die Psoromsäure zum Mono-anil; beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure liefert sie ein Triacetat, welches 2 Acetylgruppen in Form eines Aldehyd-diacetats enthält.

Bei der katalytischen Reduktion absorbiert die Säure 2 Mole Wasserstoff und geht in eine Verbindung $C_{18}H_{16}O_7$, H_2O über, die keinen Aldehyd-Charakter mehr besitzt. Das Krystallwasser der letzteren ist so fest gebunden, daß es sich durch Trocknen bei 110° nicht verjagen läßt. Erst beim Methylieren entsteht das wasserfreie Di-methylderivat vom Schmp. 200° . Wird dieses Di-methylderivat mit methylalkohol. Kali nur kurze Zeit behandelt, so nimmt es 1 Mol. Methylalkohol auf und wandelt sich in ein Phenol vom Schmp. 153° um. Dieser Vorgang spricht dafür, daß der Lacton-Ring sich geöffnet hat. Bei weiterem Methylieren liefert das Phenol ein neutrales Produkt vom Schmp. $136-137^{\circ}$. Einen klaren Einblick in die Konstitution der Psoromsäure lieferte die trockne Destillation; bei dieser erhielten wir Atranol und eine Verbindung $C_{10}H_8O_5$. Da die letztere beim Kochen mit Alkohol eine Ester-säure liefert, so ist sie ein Phthalsäure-anhydrid-Derivat. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure spaltet sie ein Methoxyl und Kohlensäure ab und geht in die 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure¹¹) über. Also muß angenommen werden, daß die Verbindung $C_{10}H_8O_5$ ein Monomethyläther des 3.5-Dioxy-4-methyl-phthalsäure-anhydrids (I oder II) ist. Um dies synthetisch zu beweisen, haben wir das nach dem Verfahren von Fritsch¹²) aus 3.5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure und Chloral-

⁹) Journ. prakt. Chem. [2] 58, 524; A. 317, 115—119.

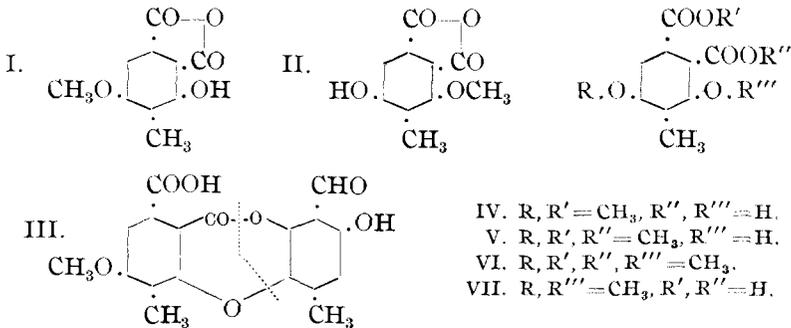
¹⁰) Journ. prakt. Chem. [2] 62, 172—174.

¹¹) B. 66, 687 [1933].

¹²) A. 296, 351.

Hydratdargestellte 3,5-Dimethoxy-4-methyl-trichlormethyl-phthalid zur Phthalid-carbonsäure verseift und das daraus durch Kohlensäure-Abspaltung erhaltene Phthalid zur 3,5-Dimethoxy-4-methyl-phthalsäure oxydiert. Die letztere erwies sich als identisch mit dem aus $C_{10}H_8O_5$ durch Methylieren und Hydrolyse erhaltenen Produkt. Um die Wahl zwischen I und II treffen zu können, zogen wir einige eigenartige Reaktionen dieser Verbindung zu Rate. Wird nämlich die Substanz $C_{10}H_8O_5$ in Alkohol gelöst, so fluoresciert die Lösung hell blaugrünlich. Beim Zusatz von Alkali-Spuren wird die Fluorescenz enorm verstärkt, aber bei weiterem Zusatz von Alkali verschwindet sie momentan unter Bildung einer farblosen Lösung. Dieselbe Reaktion beobachtet man auch beim 3-Oxy-phthalsäure-anhydrid: Eine alkohol. Lösung des letzteren fluoresciert deutlich gelbgrün; diese Fluorescenz wird durch Spuren Alkali sehr verstärkt, durch Alkali-Überschuß aber zum Verschwinden gebracht. Auch gegen Eisenchlorid verhalten sich die beiden Substanzen ganz gleich: Ihre alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid fast gar nicht, wenn man aber die Substanzen mit Wasser kocht, so färben sich die Lösungen mit Eisenchlorid violettrot. Demgegenüber löst sich 5-Oxy-phthalsäure-anhydrid in Alkohol farblos, und die Lösung färbt sich mit Alkali-Spuren nur gelblich, fluoresciert aber nicht. Hiernach darf man wohl zugunsten der Konstitution I entscheiden.

Daß die Psoromsäure bei höherer Temperatur schmilzt, bitter schmeckt und beim Behandeln mit Alkali nur verseift wird, aber keine kleineren Spaltstücke liefert, berechtigt zur Annahme, daß auch sie zur Salazinsäure-Gruppe gehört. Wir erteilen ihr demgemäß die Konstitution III und erklären die thermische Zersetzung so, daß die an der punktierten Stelle stattfand. Hiernach ist die Bildung von Parinsäure und Parelinsäure ohne weiteres verständlich, wenn man annimmt, daß der Lacton-Ring zunächst geöffnet und dann die neu gebildete Carboxylgruppe abgespalten wird.



Beschreibung der Versuche.

Isolierung der Bestandteile von *Alectoria sulcata*, Nyl.

Werden die zerkleinerten Thalli der Flechte mit Äther extrahiert, so erhält man ein Gemisch von farblosen Krystallen, die sich durch Schütteln mit Bicarbonat-Lösung von einander trennen lassen. Der in Bicarbonat unlösliche Bestandteil ist, wie wir schon bewiesen haben, Atranorin; der darin lösliche, der früher „Sulcatsäure“ genannt wurde, hat sich nunmehr als identisch mit der Psoromsäure von *Spica* erwiesen.

Psoromsäure.

Zur Reinigung wurde die Substanz zunächst aus Aceton, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet farblose, seidenglänzende Nadeln, die sich gegen 262° verfärben und bei 265° unt. Zers. schmelzen. Die Säure ist in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol schwer, in kaltem Aceton ziemlich leicht, in heißem Alkohol und namentlich in heißem Aceton leichter löslich. In Bicarbonat löst sie sich farblos, in Alkalilaugen mit gelber Farbe. Konz. Schwefelsäure löst sie mit blutroter Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot, mit Chlorkalk erst auf Wasser-Zusatz gelb. Psoromsäure schmeckt bitter.

5.01 mg Sbst. (wasser-frei): 11.10 mg CO₂, 1.72 mg H₂O. — 5.01 mg Sbst. (wasser-frei): 11.06 mg CO₂, 1.77 mg H₂O. — 4.81 mg Sbst. (wasser-frei): 10.59 mg CO₂, 1.59 mg H₂O. — 0.0684 g Sbst. (wasser-frei): 0.0429 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1080 g Sbst. (wasserfrei): 0.0686 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₈H₁₄O₈. Ber. C 60.32, H 3.94, CH₃O 7.95.
Gef. „ 60.42, 60.21, 60.05, „ 3.84, 3.95, 3.70, „ 8.28, 8.39.

Titration: 0.0309 g Sbst. neutralisierten 0.89 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau), woraus sich (als einbasische Säure) das Mol.-Gew. zu 346 berechnen läßt.

0.0787 g Sbst. (wasser-haltig) verloren beim Trocknen bei 110° 0.0043 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₈ + H₂O. Ber. H₂O 4.78. Gef. H₂O 5.46.

Anil: Fügt man zu einer heißen alkohol. Lösung der Psoromsäure Anilin, so färbt sich die Lösung gelb und scheidet beim Erkalten einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Da das Produkt in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist, wurde es wiederholt mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Beim Erhitzen zersetzt es sich bei 299°. Beim Schütteln mit konz. Salzsäure in Aceton-Suspension wird die Psoromsäure zurückgewonnen.

4.79 mg Sbst.: 11.69 mg CO₂, 1.76 mg H₂O. — 0.0718 g Sbst.: 0.0385 g AgJ (nach Zeisel). — 0.1281 g Sbst.: 3.8 ccm N (21°, 766 mm).

C₂₄H₁₉O₇N. Ber. C 66.50, H 4.42, CH₃O 7.16 N 3.23.
Gef. „ 66.56, „ 4.11, „ 7.08 „ 3.39.

Triacetat: 1 g Psoromsäure wird in 20 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach vollständigem Auflösen der Substanz wird mit Wasser gefällt und das Produkt nach gründlichem Waschen mit Wasser aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet dann farblose Krystalle vom Schmp. 198—199°. Die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Das Triacetat liefert kein Anil.

4.77 mg Sbst.: 10.03 mg CO₂, 1.79 mg H₂O.

C₁₈H₁₄O₈(C₂H₅O)₂O(CO.CH₃)₂ (= C₂₄H₂₂O₁₂). Ber. C 57.35, H 4.42.
Gef. „ 57.29, „ 4.20.

Katalytische Reduktion der Psoromsäure.

Man schüttelt zunächst 1 g Kohle in 20 ccm Eisessig unter Zusatz von 4 ccm 1-proz. Palladiumchlorür-Lösung mit Wasserstoff, bis das Gemisch damit gesättigt ist. Dann fügt man eine Suspension von 1 g fein zerriebener Psoromsäure in 60 g 80-proz. Essigsäure hinzu und schüttelt in Wasserstoff-Atmosphäre. Innerhalb 3 Stdn. werden etwa 130 ccm Wasserstoff verbraucht, worauf die Absorption stillsteht. Die Lösung wird dann mit viel Wasser verdünnt, filtriert, das Kohle-Gemisch mit Wasser gründlich gewaschen und mit Aceton ausgezogen. Die beim Verdampfen des Aceton-

Auszuges verbleibende Substanz bildet beim Umlösen aus verd. Alkohol farblose Nadeln, die von 160° ab unter Verfärbung sintern und sich gegen 230° unter starkem Dunkelwerden zersetzen. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett, mit Chlorkalk gelb. Beim 5-stdg. Trocknen bei 110° wurde keine Gewichts-Abnahme beobachtet.

4.92 mg Sbst.: 10.74 mg CO₂, 2.16 mg H₂O — 5.00 mg Sbst.: 10.86 mg CO₂, 2.14 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₇·H₂O. Ber. C 59.62, H 5.01. Gef. C 59.53, 59.24, H 4.91, 4.79.

Methylderivat des Reduktionsproduktes. Beim Behandeln mit Diazo-methan in ätherischer Lösung entsteht das Methylderivat: farblose Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 200°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

5.21 mg Sbst.: 12.33 mg CO₂, 2.48 mg H₂O. — 0.0337 g Sbst.: 0.0623 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₀H₂₀O₇. Ber. C 64.51, H 5.42, (CH₃O)₃ 25.03.

Gef. „ 64.54, „ 5.33, „ 24.40.

Erwärmt man dieses Methylderivat mit 2-proz. methylalkohol. Kali einige Minuten in Wasserbade, so erhält man beim Ansäuern eine Substanz, die, aus Methanol umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 153° bildet. Sie ist in Soda unlöslich, wohl aber in Kalilauge. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid nicht.

4.775 mg Sbst.: 10.87 mg CO₂, 2.44 mg H₂O. — 0.0301 g Sbst.: 0.0696 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₁H₂₄O₈. Ber. C 62.35, H 5.98, (CH₃O)₄ 30.68.

Gef. „ 62.09, „ 5.72, „ 30.52.

Beim Methylieren mit Diazo-methan entsteht aus diesem Produkt zunächst eine sirupöse Substanz, die erst nach langem Stehen krystallinisch erstarrt und in Alkalilauge unlöslich ist. Aus Alkohol umgelöst, bildet sie farblose Prismen vom Schmp. 136—137°.

5.02 mg Sbst.: 11.58 mg CO₂, 2.69 mg H₂O. — 0.0215 g Sbst.: 0.0587 g AgJ (nach Zeisel).

C₂₂H₂₆O₈. Ber. C 63.13, H 6.27, (CH₃O)₅ 37.06.

Gef. „ 62.91, „ 6.00, „ 36.04.

Parinsäure.

Eine Auflösung von Psoromsäure in 5-proz. Kalilauge läßt man 1 Stde. bei Raum-Temperatur stehen. Beim Ansäuern scheidet sich aus ihr dann eine krystallinische Substanz ab, die sich aus Äther umkrystallisieren läßt. Im Gegensatz zur Psoromsäure ist sie in Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich; die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau und mit Chlorkalk gelb. Beim Erhitzen schmilzt die Säure gegen 235° unt. Zers.

4.91 mg Sbst.: 10.32 mg CO₂, 1.84 mg H₂O. — 5.13 mg Sbst.: 10.80 mg CO₂, 1.95 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₉ (376). Ber. C 57.43, H 4.29.

Gef. „ 57.32, 57.42, „ 4.19, 4.25.

Titration: 0.0161 g Sbst. neutralisierten 0.83 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau), woraus sich (als zweibasische Säure) das Mol.-Gew. 385 berechnet.

Parellinsäure.

Man kocht eine Auflösung von Psoromsäure in 5-proz. Kalilauge unter Zusatz von Natriumsulfit 2 Stdn. auf dem Drahtnetz, säuert an und

löst den weißen Niederschlag aus verd. Alkohol oder Äther um. Die Substanz bildet farblose Blättchen, die gegen 230° sintern und gegen 240° unt. Zers. schmelzen. Kalilauge löst sie mit gelber Farbe. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk gelb. Durch Kochen von Psoromsäure mit Barytwasser läßt sich dieselbe Substanz erhalten.

4.81 mg Sbst.: 10.84 mg CO_2 , 2.00 mg H_2O . — 4.82 mg Sbst.: 10.83 mg CO_2 , 2.12 mg H_2O . — 0.0201 g Sbst. neutralisierten 0.63 ccm 0.1-n. KOH (Bromthymolblau).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. C 61.29, H 4.86, Mol.-Gew. 332.1.
Gef. „ 61.46, 61.28, „ 4.65, 4.92, „ „ 332.4.

Trockne Destillation der Psoromsäure.

Je 0.1 g Psoromsäure wird im Probierröhr auf freier Flamme vorsichtig erhitzt, wobei sich am oberen Teil der Wand ein mit Krystallnadeln durchsetztes Öl verdichtet. Das Produkt wird in Äther gelöst und die Lösung eingeeengt. Die hierbei ausgeschiedenen Krystalle werden abfiltriert und aus Äther wiederholt umkrystallisiert (Krystalle A).

Atranol: Beim Verdampfen der ätherischen Mutterlauge wird ein Öl erhalten, das auch beim Stehen nicht krystallisierte. Es wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Anilin verrührt. Der hierdurch entstandene krystallinische Niederschlag wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure geschüttelt und die ätherische Lösung verdampft. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser bildete der Rückstand gelbliche Krystalle vom Schmp. 118° . Die Lösung färbt sich mit Eisenchlorid olivgrün. Eine Mischprobe mit Atranol zeigt keine Schmelzpunkts-Depression.

Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ (I): Die oben erhaltenen Krystalle (A) bilden farblose Nadeln vom Schmp. 206° . Beim Erwärmen mit Wasser wird eine zunächst gelbe Lösung erhalten, die bei fortgesetztem Kochen plötzlich farblos wird. Die alkohol. Lösung fluoresciert blau-grünlich; durch Spuren Alkali wird die Fluoreszenz intensiver, überschüssiges Alkali entfärbt die Lösung. Eisenchlorid färbt die in der Kälte bereitete alkohol. Lösung nicht, die farblose, wäßrige Lösung jedoch violettrot.

0.0565 g Sbst.: 0.1191 g CO_2 , 0.0210 g H_2O . — 5.30 mg Sbst.: 11.14 mg CO_2 , 1.77 mg H_2O . — 0.0817 g Sbst.: 0.0914 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ (208). Ber. C 57.69, H 3.88, CH_3O 14.90.
Gef. „ 57.49, 57.32, „ 4.16, 3.74, „ „ 14.77.

Monomethyläther: Dargestellt durch nur kurze Einwirkung von Diazo-methan auf die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ in ätherischer Lösung. Farblose Nadeln (aus Äther), Schmp. 166° . In Alkalilauge löst sich die Substanz sofort, in Sodalösung erst beim Erwärmen. Die alkohol., sowie die wäßrige Lösung fluorescieren nicht und färben sich auch nicht mit Eisenchlorid.

4.49 mg Sbst.: 9.76 mg CO_2 , 1.68 mg H_2O . — 0.0318 g Sbst.: 0.0647 g AgJ (nach Zeisel).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 59.43, H 4.54, CH_3O 27.93.
Gef. „ 59.28, „ 4.19, „ 26.86.

Methylester-säure (IV): Man kocht eine Methanol-Lösung der Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_5$ so lange, bis die anfänglich gelb gefärbte Lösung farblos

geworden ist. Farblose Prismen vom Schmp. 189⁰ (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violettrot.

4.82 mg Sbst.: 9.73 mg CO₂, 2.19 mg H₂O. — 0.0276 g Sbst.: 0.0534 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 54.99, H 5.04, (CH₃O)₂ 25.83.
Gef. „ 55.05, „ 5.08, „ 25.54.

Dimethylester (V): Bei kurz dauernder Behandlung von IV mit Diazomethan in eiskalter, ätherischer Lösung. Farblose Krystalle vom Schmp. 117⁰ (aus Methanol). Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

4.99 mg Sbst.: 10.34 mg CO₂, 2.37 mg H₂O. — 0.0206 g Sbst.: 0.0571 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₂H₁₄O₆. Ber. C 56.79, H 5.51, (CH₃O)₃ 36.61.
Gef. „ 56.51, „ 5.32, „ 36.60.

Methyläther-dimethylester (VI): Wird der Dimethylester V oder die Verbindung C₁₀H₈O₅ (I) mit Diazo-methan längere Zeit behandelt, so wird der Methyläther-dimethylester VI, farblose Krystalle vom Schmp. 67⁰, erhalten. Er ist in kalter Lauge unlöslich, und die alkohol. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Eine Mischprobe mit synthetischem 3.5-Dimethoxy-4-methyl-phthalsäure-dimethylester zeigt keine Schmelzpunkts-Depression.

5.06 mg Sbst.: 10.77 mg CO₂, 2.73 mg H₂O. — 0.0188 g Sbst.: 0.0645 g AgJ (nach Zeisel).

C₁₃H₁₆O₆. Ber. C 58.19, H 6.02, (CH₃O)₄ 46.27.
Gef. „ 58.04, „ 6.04, „ 45.29.

Beim Verseifen von VI wird die freie Säure (VII) erhalten: Farblose Krystalle aus Wasser, Schmp. 189—190⁰. Eine Mischprobe mit synthetischer 3.5-Dimethoxy-4-methyl-phthalsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

4.88 mg Sbst.: 9.88 mg CO₂, 2.19 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 54.98, H 5.04. Gef. C 55.22, H 5.02.

Bildung von 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure aus der Verbindung C₁₀H₈O₅ (I).

Die Verbindung wird einige Stunden mit Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) gekocht, dann wird die Lösung durch Zusatz von Bisulfit-Lösung entfärbt und ausgeäthert. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der, aus Wasser umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 262⁰ bildet. Eine Mischprobe mit synthetischer 3.5-Dioxy-*p*-toluylsäure zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

5.27 mg Sbst. (bei 100⁰ getrocknet): 11.06 mg CO₂, 2.26 mg H₂O. — 0.0574 g Sbst. (bei 100⁰ getrocknet) neutralisierten 3.47 ccm 0.1-*n*. KOH (Bromthymolblau).

C₈H₈O₄. Ber. C 57.12, H 4.79, Mol.-Gew. 168.
Gef. „ 57.24, „ 4.78, „ „ 165.

Methylester: Der Ester wird dargestellt durch kurz dauernde Behandlung der Säure mit Diazo-methan in der Kälte. Farblose Krystalle vom Schmp. 190⁰ (aus Äther).

4.74 mg Sbst.: 10.35 mg CO₂, 2.25 mg H₂O. — 0.0513 g Sbst.: 0.0653 g AgJ (nach Zeisel).

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.34, H 5.54, CH₃O 17.03.
Gef. „ 59.55, „ 5.31 „ 16.80.

Bei längerem Einwirkenlassen von Diazo-methan auf den Ester wird der 3,5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure-methylester vom Schmp. 105⁰ erhalten; der Misch-Schmp. mit dem synthetischen Produkt lag bei derselben Temperatur.

3,5-Dimethoxy-4-methyl-trichlormethyl-phthalid.

5 g 3,5-Dimethoxy-*p*-toluylsäure-methylester und 4,2 g Chloral-Hydrat werden in 30 g 90-proz. Schwefelsäure eingetragen und einige Stunden geschüttelt, wobei das Gemisch breiartig erstarrt. Das Produkt wird mit Eiswasser verdünnt und das Abgeschiedene nach gründlichem Waschen mit Wasser und dann mit 50-proz. Alkohol aus Methanol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 134⁰.

5,41 mg Sbst.: 8,73 mg CO₂, 1,55 mg H₂O.

C₁₃H₁₁O₄Cl₃. Ber. C 44,25, H 3,39, Gef. C 44,02, H 3,21.

3,5-Dimethoxy-4-methyl-phthalid-carbonsäure.

5 g des wie oben dargestellten Trichlormethyl-phthalids werden in 30 g 15-proz. Natronlauge eingetragen und bei 80⁰ unter Umschütteln digeriert, bis vollständige Auflösung eingetreten ist. Die erkaltete Lösung wird zunächst schwach angesäuert und das dabei ausgeschiedene Öl durch Schütteln mit Äther entfernt. Dann wird die Lösung stark angesäuert, wobei sich eine krystallinische Substanz ausscheidet, die, aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 175⁰ bildet. In Äther, Alkohol und Aceton ist das Produkt leicht löslich, in Wasser und Benzol kalt schwer, heiß leicht löslich.

4,85 mg Sbst.: 10,15 mg CO₂, 1,97 mg H₂O.

C₁₂H₁₂O₆. Ber. C 57,12, H 4,80. Gef. C 57,09, H 4,55.

3,5-Dimethoxy-4-methyl-phthalid.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Phthalidcarbonsäure Kohlensäure ab. Die Schmelze bildet nach dem Umlösen aus Methanol farblose Krystalle vom Schmp. 155⁰, die in Soda unlöslich, in Äther, Alkohol und Benzol kalt schwer, heiß leicht, in Aceton auch in der Kälte leicht löslich sind.

4,96 mg Sbst.: 11,49 mg CO₂, 2,57 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₄. Ber. C 63,46, H 5,77. Gef. C 63,20, H 5,80.

3,5-Dimethoxy-4-methyl-phthalsäure.

1 g des Phthalids wird in heißer, 10-proz. Kalilauge gelöst, mit Kaliumpermanganat-Lösung (1,1 g in 30 ccm H₂O) in kleinen Portionen versetzt und über Nacht stehen gelassen. Dann wird die Lösung durch Zusatz von Bisulfit entfärbt und filtriert. Aus dem eingeeengten Filtrat scheidet sich beim Ansäuern eine krystallinische Substanz ab, die, aus Wasser umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 189–190⁰ bildet. Die Nadeln sind in Äther, Benzol und kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol, Aceton leicht löslich. Beim Schmelzen mit Resorcin und Oxalsäure entsteht eine Verbindung, die mit Alkalilauge eine stark grün fluoreszierende Lösung gibt.

4,81 mg Sbst.: 9,68 mg CO₂, 2,11 mg H₂O.

C₁₁H₁₂O₆. Ber. C 54,98, H 5,04. Gef. C 54,89, H 4,91.

Dimethylester: Entsteht durch Einwirkung von Diazo-methan auf die Säure. Farblose Krystalle (aus Äther), Schmp. 67⁰.

4,94 mg Sbst.: 10,49 mg CO₂, 2,73 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₆. Ber. C 58,19, H 6,02. Gef. C 57,91, H 6,18.