

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

1936, Nr. 4.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

1. April.

124. Yasuhiko Asahina und Masaiti Yasue: Untersuchungen über Flechtenstoffe, LXVI. Mitteil.: Über die Konstitution der Lobarsäure (II. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 17. Februar 1936.)

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Asahina und Nonomura¹⁾ wurde es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Lobarsäure ein der Physodsäure²⁾ nahe verwandtes Depsidon ist. Die Sitze der Seitenketten und Substituenten wurden aber noch nicht mit Sicherheit bestimmt. Nun ist es uns gelungen, die beiden Kerne dieses Depsidons festzustellen, so daß wir die Konstitution der Lobarsäure noch eingehender zu diskutieren imstande sind.

Bei der thermischen Zersetzung der Lobarsäure wurden zwei gut charakterisierte Verbindungen erhalten. Das erste Produkt, das wir Lobaritonid nennen, ist ein Enol-Lacton $C_{13}H_{14}O_4$ mit je einem Methoxyl und Phenol-Hydroxyl. Es läßt sich zur zugehörigen Keto-säure (Lobaritonsäure) hydrolysieren. Beim Oxydieren mit Permanganat liefert das Methyläther-lobaritonid *n*-Buttersäure und 3.5-Dimethoxy-phthalsäure-anhydrid.

Beim Decarboxylieren ergibt die Methyläther-lobaritonsäure 3.5-Dimethoxy-valerophenon³⁾. Da sowohl Lobaritonid, als auch Lobaritonsäure sich mit Eisenchlorid violett färben (*o*-Oxy-carbonsäure!), so kommt dem ersteren die Konstitution I und der letzteren die Formel II zu.

Das zweite Zersetzungsprodukt ist ein zweiwertiges Phenol $C_{11}H_{16}O_2$, unterscheidet sich aber sowohl vom isomeren Olivetol, einem häufig auftretenden Flechten-Phenol, als auch vom 2.6-Dioxy-*iso*-amyl-benzol⁴⁾ (IV) durch die verschiedene Chlorkalk-Reaktion. Merkwürdigerweise liegt der Schmp. des in Frage stehenden Phenols (87°) dem des 2.6-Dioxy-*iso*-amyl-benzols (84°) sehr nahe. Eine Mischprobe der beiden Phenole zeigte aber eine bedeutende Schmp.-Depression, so daß von der etwaigen Identität der beiden Substanzen keine Rede ist. Nach der leichten Bildung des Chinons $C_{11}H_{14}O_2$ muß dem Phenol $C_{11}H_{16}O_2$ die Formel des noch unbekanntenen *n*-Amylhydrochinons (III) zukommen, was wir auch durch Synthese bestätigen konnten.

1) B. 68, 1698 [1935].

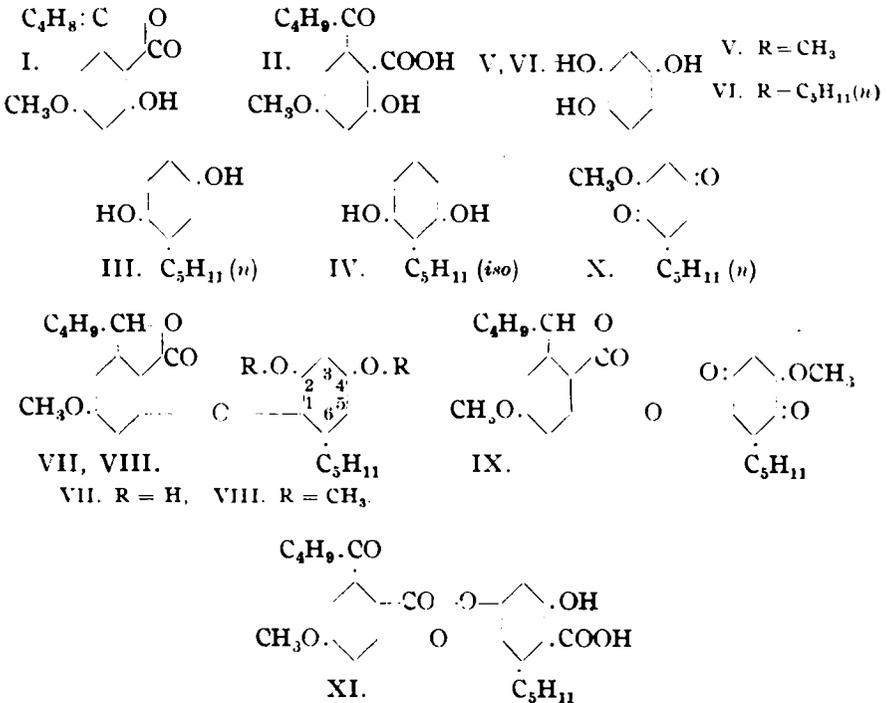
2) B. 67, 805 [1934], 68, 77, 1500 [1925].

3) B. 68, 1501 [1935].

4) Robertson, Journ. chem. Soc. London 1933, 1164.

In der Mutterlauge des Amyl-hydrochinons befindet sich noch eine Substanz, deren Reindarstellung uns nicht gelang. Da die Farben-Reaktion und Empfindlichkeit gegen Alkali denen des Oxy-orcins (V)⁵⁾ und des Oxy- β -orcins⁶⁾ täuschend ähnlich ist, so läßt sich vermuten, daß es sich hier um ein Oxy-hydrochinon-Derivat, und zwar um ein Amyl-oxy-hydrochinon (VI), handelt. Wie unten gezeigt wird, müßte, wenn die Hydrolyse des Diphenyläther-Skeletts der Lobarsäure normal verläuft, die zweite Komponente nicht das Amyl-hydrochinon, sondern das Amyl-oxy-hydrochinon sein. Unter den von uns eingehaltenen Arbeits-Bedingungen ist wohl das letztere unter Verlust von einem Sauerstoffatom größtenteils in das Amyl-hydrochinon übergegangen, wie das Oxy-hydrochinon beim Destillieren teilweise in das Hydrochinon übergeführt wird⁷⁾. Hieraus läßt sich schließen, daß die Lobarsäure ein aus Lobaritonsäure und Oxy-oliveto-carbonsäure gebildetes Depsidon ist.

Andererseits haben wir das Lobarol durch Reduktion mit Natrium-Amalgam und darauffolgendes Ansäuern in das Lobarolid, $C_{24}H_{30}O_6$, übergeführt, welches dadurch zustande kommt, daß die Keto-Gruppe des Lobaritonsäure-Kerns zum Alkohol reduziert wird und der Alkohol mit der *o*-ständigen Carboxyl-Gruppe ein phthalid-artiges Lacton bildet. Dessen Dimethyl-äther liefert beim Oxydieren mit Chromsäure dasselbe gelbe Produkt $C_{25}H_{30}O_7$ (Schmp. 138—139°), welches Asahina und Nonomura aus dem permethylierten Nor-lobarolid¹⁾ dargestellt haben. Daß es sich hier um ein



⁵⁾ B. 65, 59 [1932].

⁶⁾ B. 62, 1207 [1929].

⁷⁾ Barth u. Schreder, Monatsh. Chem. 4, 180 [1884].

Chinon handelt, ist daraus ersichtlich, daß es beim Reduzieren mit schwefliger Säure eine farblose Dioxy-Verbindung liefert. Daneben tritt unter den Oxydations-Produkten auch 6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon auf, was bei der Bestimmung der Bindungsweise der beiden Kerne (Lobaritonsäure und Oxy-olivetol) einen wichtigen Hinweis gibt. Wir dürfen also dem Lobarolid die Konstitutions-Formel VII zuerteilen. Dann liefert das Dimethylätherlobarolid (VIII) das gelbe Produkt $C_{25}H_{30}O_7$, (IX), indem es in 2.5-Stellung zum Chinon oxydiert wird. Falls es aber in 1.4-Stellung zum Chinon oxydiert wird, wird der Oxy-olivetol-Kern unter Bildung des 6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinons (X) vom Phthalid-(Hydrolobaritonid-)Kern losgelöst. Auf Grund dieser Erwägungen wollen wir die Lobarsäure durch die Formel XI ausdrücken, die im wesentlichen mit der von Asahina und Nonomura aufgestellten übereinstimmt.

Beschreibung der Versuche.

Thermische Spaltung der Lobarsäure.

Je 3 g Lobarsäure werden in einem kleinen Destillierkolben unter 1 mm Druck in einem auf etwa 200° erhitzten Ölbad solange erhitzt, bis keine Kohlensäure-Entwicklung und Wasser-Abspaltung mehr stattfindet. Dann wird die Bad-Temperatur allmählich bis auf 300° gesteigert, wobei ein hell gelbbraunes, bald erstarrendes Öl (1.2 g) übergeht, welches, aus wenig Benzol ungelöst, farblose Nadeln bildet. Die letzteren werden mit 10 ccm 50-proz. Alkohol bei 60° digeriert und noch warm abgesaugt (Rückstand A) (0.5 g). Das Filtrat wird nun mit schwefligsäure-haltigem Wasser bis zur bleibenden Trübung verdünnt, wonach sich beim Stehen farblose Nadeln (B) (0.6 g) abscheiden. Das Filtrat von (B) wird ausgesalzen, ausgeäthert und der Äther verdampft (Rückstand C).

Lobaritonid.

Nach nochmaligem Umlösen aus Benzol bildet der Rückstand (A) farblose Nadeln vom Schmp. 127—128°, die in Alkohol, Äther und heißem Benzol leicht löslich, in Petroläther unlöslich sind. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach bräunlich-violett, mit Chlorkalk nicht. Bicarbonat-Lösung löst nicht; Alkalilauge löst farblos, und die Lösung fluoresciert schwach grün. Die Aceton-Lösung entfärbt Permanganat.

3.495 mg Sbst.: 8.498 mg CO_2 , 1.863 mg H_2O . — 4.808 mg Sbst.: 4.735 mg AgJ.
 $C_{13}H_{14}O_4$. Ber. C 66.63, H 6.03, CH_2O 13.25.
 Gef. „ 66.31, „ 5.96, „ 13.04.

Methyläther-lobaritonid: Dargestellt durch Einwirkung von Diazo-methan auf Lobaritonid in ätherischer Lösung. Es bildet farblose Prismen vom Schmp. 99° (aus Benzol). Es ist in kalter Alkalilauge unlöslich, und die alkohol. Lösung färbt sich nicht mit Eisenchlorid.

3.522 mg Sbst.: 8.780 mg CO_2 , 2.015 mg H_2O . — 4.814 mg Sbst.: 8.980 mg AgJ.
 $C_{14}H_{16}O_4$. Ber. C 67.71, H 6.50, $(CH_2O)_2$ 25.01.
 Gef. „ 67.99, „ 6.40, CH_2O 24.65.

Oxydation von Methyläther-lobaritonid: Bildung von 3.5-Dimethoxy-phthalsäure-anhydrid und *n*-Buttersäure.

0.7 g Methyläther-lobaritonid werden in 30 ccm Aceton gelöst, mit einer verd. Aceton-Lösung von 1.2 g Kaliumpermanganat (1.2 Mol)

bei Raum-Temperatur versetzt, etwa 10 Min. auf dem Wasserbade erwärmt und im Vakuum von Aceton befreit. Die wäßrige Lösung wird dann durch Zusatz von schwefliger Säure entfärbt, wobei sich eine krystalline Substanz (0.1 g) ausscheidet. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet sie farblose Nadeln, die, für sich oder auch gemischt mit dem 3.5-Dimethoxy-phthalsäure-anhydrid, bei 149° schmelzen.

3.848 mg Sbst.: 8.160 mg CO₂, 1.280 mg H₂O.

C₁₀H₈O₅. Ber. C 57.68, H 3.88. Gef. C 57.83, H 3.72.

Das Filtrat vom 3.5-Dimethoxy-phthalsäure-anhydrid wird mit Schwefelsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wird mit Wasser gewaschen; die hierbei ungelöst bleibenden Krystalle (0.12 g) schmelzen, aus verd. Alkohol umgelöst, bei 158°. Eine Mischprobe mit der 3.5-Dimethoxy-phthalsäure zeigte keine Schmp.-Depression. Das Waschwasser, das stark nach niedrigeren Fettsäuren riecht, wird ausgeäthert und der Äther-Rückstand mit Anilin im Rohr 2 Stdn. auf 210° erhitzt. Der Rohr-Inhalt bildete, nach Verjagen des Anilins, farblose Blättchen vom Schmp. 90°, deren Identität mit dem *n*-Buttersäure-anilid durch Misch-Schmp.-Bestimmung festgestellt wurde.

Lobaritonsäure.

0.2 g Lobaritonid werden in 20 ccm Aceton gelöst, mit 20 ccm konz. Salzsäure versetzt und 2 Stdn. auf 50° erwärmt. Dann wird die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und die Äther-Lösung mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt. Beim Ansäuern scheidet sich aus der letzteren eine krystalline Substanz (0.15 g) ab, die, aus Benzol umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 120° bildet. Sie ist in Alkohol, Äther und Aceton leicht löslich, in Petroläther schwer löslich, Bicarbonat löst sie farblos. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid violett.

3.472 mg Sbst.: 7.865 mg CO₂, 1.910 mg H₂O.

C₁₃H₁₆O₅. Ber. C 61.87, H 6.40. Gef. C 61.78, H 6.16.

Hydrazon-anhydrid: Je 0.1 g Lobaritonsäure und Hydrazin-Hydrat werden in 5 ccm Alkohol gelöst und 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Kondensationsprodukt ergibt beim Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 151°. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot.

3.675 mg Sbst.: 8.410 mg CO₂, 1.978 mg H₂O. 3.877 mg Sbst.: 0.379 ccm N (14°, 760.8 mm).

C₁₃H₁₆O₅N₂. Ber. C 62.87, H 6.50, N 11.39.

Gef. „ 62.42, „ 6.02, „ 11.42.

Mit Semicarbazid in alkohol. Lösung erhitzt, liefert die Lobaritonsäure dasselbe Hydrazon-anhydrid.

Methyläther-lobaritonsäure: Dargestellt durch Verseifen von Methyläther-lobaritonid mittels Aceton-Salzsäure. Farblose Blättchen vom Schmp. 134° (aus Benzol); leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

3.615 mg Sbst.: 8.375 mg CO₂, 2.100 mg H₂O.

C₁₄H₁₈O₅. Ber. C 63.12, H 6.82. Gef. C 63.18, H 6.50.

3.5-Dimethoxy-valerophenon aus Methyläther-lobaritonsäure: 0.3 g Methyläther-lobaritonsäure werden in 1 ccm Chinolin gelöst und unter Zusatz von 0.3 g Kupfer-Bronze 5 Min. auf 215° erhitzt. Das so decarboxylierte Produkt liefert beim Umlösen aus Petroläther farblose Prismen

vom Schmp. 42—43°. Eine Mischprobe mit dem synthetischen 3.5-Dimethoxyvalerophenon⁸⁾ zeigte keine Schmp.-Depression.

n-Amyl-hydrochinon.

Die Fraktion (B) der Zersetzungsprodukte der Lobarsäure bildet beim Umlösen aus Benzol farblose Nadeln vom Schmp. 87°. Die Substanz ist in Alkohol und Äther leicht, in heißem Wasser ziemlich löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk, aber mit wäßrigem Chlorkalk tiefgrün. Die alkohol. Lösung färbt sich mit einem Tropfen Ammoniak nur gelb und erst nach einiger Zeit orange. Eine Mischprobe mit dem synthetischen *n*-Amyl-hydrochinon (s. unten) zeigte keine Schmp.-Depression; dagegen wurde bei der Misch-Schmp.-Bestimmung mit dem 2.6-Dioxy-*iso*-amyl-benzol (Schmp. 84—85°)⁴⁾ eine bedeutende Depression beobachtet. Außerdem färbt das letztere sich mit Chlorkalk blutrot.

3.735 mg Sbst.: 10.050 mg CO₂, 2.885 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 73.28, H 8.95. Gef. C 73.38, H 8.64.

n-Amyl-chinon: 0.2 g *n*-Amyl-hydrochinon werden in 5 ccm Eisessig gelöst, 0.13 g konz. Salpetersäure (verdünnt mit 3 ccm Eisessig) hinzugefügt, etwa 2 Stdn. stehen gelassen und dann mit Bicarbonat neutralisiert. Das dabei ausgeschiedene Öl wird ausgeäthert und der Äther-Rückstand im Vakuum destilliert. Das Destillat bildet ein gelbes Öl, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und dann bei 22° schmilzt. Beim Verreiben mit festem Kaliumhydroxyd färbt es sich dunkelgrün.

3.827 mg Sbst.: 10.430 mg CO₂, 2.665 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₂. Ber. C 74.11, H 7.92. Gef. C 74.33, H 7.79.

Synthese des *n*-Amyl-hydrochinons.

2.5-Dioxy-valerophenon⁹⁾: 8 g Zinkchlorid werden mit 4 g *n*-Valeriansäure in der Wärme zusammengeschmolzen und unter Zusatz von 4 g Hydrochinon nur 1 Min. über freier Flamme erhitzt. Dann wird sofort mit viel Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Öl mit Benzol extrahiert, der Benzol-Auszug mit Wasser gewaschen, entwässert und verdampft. Der Rückstand bildet beim Destillieren ein hellgelbes Öl vom Sdp.₄ 161—163°. Ausbeute 1.2 g. Das 2.5-Dioxy-valerophenon schmeckt süß und ist in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau, mit Chlorkalk schwarzgrün.

Semicarbazon: Dargestellt nach der üblichen Methode, bildet es farblose Prismen vom Schmp. 189—190° (aus verd. Alkohol).

3.360 mg Sbst.: 6.995 mg CO₂, 2.050 mg H₂O. — 3.921 mg Sbst.: 0.539 ccm N (14°, 762.9 mm).

C₁₂H₁₇O₃N₃. Ber. C 57.34, H 6.82, N 16.72.

Gef. „ 56.78, „ 6.83, „ 16.41.

2.5-Dioxy-1-*n*-amyl-benzol (2-*n*-Amyl-hydrochinon): 1.2 g Dioxyvalerophenon werden nach Clemmensen mit Zink-Amalgam und Salzsäure reduziert. Das Produkt wird mit Äther extrahiert, mit Wasser gut gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert. Die so gereinigte Substanz bildet farblose Nadeln vom Schmp. 87°. Ausbeute 0.2 g.

3.300 mg Sbst.: 8.850 mg CO₂, 2.595 mg H₂O.

C₁₁H₁₆O₂. Ber. C 73.28, H 8.95. Gef. C 73.14, H 8.78.

⁸⁾ B. 68, 1501 1935.

⁹⁾ vergl. H. Klinger, A. 382, 211 [1911].

Fraktion (C) des Zersetzungsproduktes der Lobarsäure.

Die Fraktion C (etwa 0.05 g) bildet bräunlich gefärbte Krystalle, die bei 70—75° schmelzen. Die wäßrige Lösung färbt sich mit Chlorkalk dunkelgrün (*n*-Amyl-hydrochinon!). Dagegen färbt sich die alkohol. Lösung auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak-Wasser sofort tiefrot und auch mit Chlorkalk tiefrot; eine solche Färbung wird durch *n*-Amyl-hydrochinon nicht hervorgerufen. Gegen Ammoniak und Chlorkalk verhalten sich das Oxy-orcin (1-Methyl-2.3.5-trioxy-benzol) und das Oxy- β -orcin (1.4-Dimethyl-2.3.5-trioxy-benzol) in alkohol. Lösung ähnlich.

Lobariol-dimethyläther.

6 g Lobariol¹⁾ werden in 40 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und unter Zusatz von 4.5 g Dimethylsulfat geschüttelt; dann werden noch 20 ccm 5-proz. Natronlauge hinzugefügt. Nach 1-stdg. Kochen wird angesäuert, wobei man ein öliges Produkt (5.8 g) erhält. Bei wiederholtem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther wandelt es sich in ein farbloses, krystallinisches Pulver vom Schmp. 138° um. Die alkohol. Lösung färbt sich weder mit Eisenchlorid, noch mit Chlorkalk. Das Alkalisalz ist in Alkalilauge schwer löslich und scheidet sich ölig aus.

3.510 mg Sbst.: 8.745 mg CO₂, 2.300 mg H₂O. — 5.905 mg Sbst.: 8.808 mg AgJ.

C₂₄H₂₄O₇, Ber. C 68.08, H 7.48, (CH₂O)₇ 20.31.

Gef. „ 67.95, „ 7.33. CH₂O 19.71.

Lobariolid.

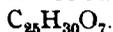
6 g Lobariol werden mit Hilfe von wenig Natronlauge in 50 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 200 g Natrium-Amalgam (3% Na) 8 Stdn. geschüttelt, wobei die anfangs braune Lösung bald farblos wird. Dann wird angesäuert und die ausgefällte Substanz (etwa 6 g) aus 50-proz. Essigsäure umgelöst, wobei sich allmählich farblose Prismen abscheiden, die gegen 83° durchsichtig werden, aber sich erst bei 87° verflüssigen. Außer in Petroläther ist die Substanz in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen meistens ölig ab. Die aus verd. Essigsäure erhaltenen Krystalle enthalten 1 Mol. Krystallwasser, das bei 60° im Vakuum entweicht. Sie sind in Bicarbonat nicht, wohl aber in Soda löslich. Die Soda-lösung färbt sich allmählich schön rosarot und endlich rotbraun. Die wasserfreie Substanz schmilzt unscharf gegen 75°.

3.593 mg Sbst.: 8.770 mg CO₂, 2.320 mg H₂O. — 8.028 mg Sbst.: 4.345 mg AgJ. — 0.2532 g Sbst.: 0.0106 g Gew.-Verlust (80°, im Vakuum).

C₂₄H₃₀O₆ + H₂O. Ber. C 66.64, H 7.46, CH₂O 7.18, H₂O 4.17.

Gef. „ 66.57, „ 7.22. „ 7.15, „ 4.19.

Oxydation von Dimethyläther-lobariolid: Bildung des Chinons



Dimethyläther-lobariolid: Beim Methylieren mittels Diazomethans geht das Lobariolid in den Dimethyläther über, der ein in Alkalilauge unlösliches Öl bildet. Dasselbe Produkt läßt sich auch aus Lobariolid-dimethyläther durch Reduktion mit Natrium-Amalgam erhalten.

Chinon C₂₅H₃₀O₇: Je 1.5 g rohes Dimethyläther-lobariolid werden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter Zusatz von 14 g Natriumbichromat (gelöst in 20 ccm Eisessig) 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Dann wird

die Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit Äther 3-mal extrahiert und die Äther-Lösung zunächst mit Wasser, dann mit Bicarbonat-Lösung gewaschen und verdampft. Der Äther-Rückstand, ein mit Krystallen durchsetztes, gelbes Öl, wird mit einem Äther-Petroläther-Gemisch (1:1) durchgerührt und das Ungelöste (0.2 g) abfiltriert (Filtrat A). Aus heißem Petroläther umgelöst, bildete das Produkt gelbe Prismen vom Schmp. 139° und besaß alle Eigenschaften des gelben Oxydations-Produktes aus dem permethylierten Nor-lobariolid¹⁾.

3.560 mg Sbst.: 8.825 mg CO₂, 2.105 mg H₂O. — 6.083 mg Sbst.: 6.509 mg AgJ.
 C₂₅H₃₀O₇. Ber. C 67.84, H 6.84, (CH₂O)₂ 14.03.
 Gef. „ 67.61, „ 6.62, CH₂O 14.13.

6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon: Das aus 6 Operationen stammende gesamte Äther-Petroläther-Filtrat (A) wird verdampft und der ölige Rückstand mit heißem Petroläther extrahiert. Das sich beim Abkühlen ausscheidende Öl wird entfernt und die gelbe Lösung verdampft. Der so erhaltene ölige Rückstand liefert beim Destillieren im Vakuum ein gelbes Öl vom Sdp.₃ 163°, das allmählich krystallinisch erstarrt. Auf Ton abgepreßt, schmilzt es bei 63°, und eine Mischprobe mit dem 6-Methoxy-2-*n*-amyl-1.4-benzochinon¹⁰⁾ zeigt keine Schmp.-Depression.

3.595 mg Sbst.: 9.100 mg CO₂, 2.640 mg H₂O. — 5.994 mg Sbst.: 6.685 mg AgJ.
 C₁₈H₁₆O₃. Ber. C 69.19, H 7.74, (CH₂O)₂ 14.92.
 Gef. „ 69.03, „ 8.22, CH₂O 14.73.

Reduktion des Chinons C₂₅H₃₀O₇.

Man leitet in eine Lösung von 1 g des Chinons in 20 ccm verd. Alkohol während 3 Stdn. schweflige Säure ein, wonach die Lösung nur noch hellgelblich gefärbt erscheint. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich daraus eine krystallinische Substanz aus, die mit Äther extrahiert wird. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet das Reduktionsprodukt farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 151—152°. Es ist in Alkohol, Aceton und Benzol löslich, in Petroläther schwer löslich. Die alkohol. Lösung färbt sich sowohl mit Eisenchlorid, als auch mit Chlorkalk nur gelb. Kalilauge löst anfangs farblos, aber die Lösung wird bald gelb und dann über orangerot schließlich bräunlichviolett.

3.710 mg Sbst.: 9.170 mg CO₂, 2.330 mg H₂O. — 4.900 mg Sbst.: 5.270 mg AgJ.
 C₂₅H₃₂O₇. Ber. C 67.53, H 7.26, (CH₂O)₂ 13.97.
 Gef. „ 67.41, „ 7.03, CH₂O 14.21.

Diacetat: Dargestellt durch Lösen des oben erhaltenen Hydrochinon-Derivats in Pyridin und Versetzen mit Acetylchlorid. Aus einem Petroläther-Benzol-Gemisch (3:1) umgelöst, bildet das Acetat ein farbloses, krystallinisches Pulver, das gegen 88° zusammensintert und gegen 100° schmilzt. Es ist, außer in Petroläther, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und sehr schwer krystallisierbar.

0.1688 g Sbst.: 6.12 ccm 0.1-*n*. KOH (Acetyl-Bestimmung nach der Verseifungsmethode).

C₂₉H₃₆O₉. Ber. (CH₂.CO)₂ 16.39. Gef. CH₂.CO 15.59.

¹⁰⁾ B. 68, 74 [1935].