

Bisher wurde nur von der CO-Gruppe gesprochen; es sind jedoch auch andere Gruppen an der Quecksilber-Tropfelektrode reduzierbar, z. B. die Nitro- und die Oxim-Gruppe. Die Reduzierbarkeit der letzteren beruht auf dem doppelt-gebundenen Stickstoff. Auch andere Verbindungen mit doppelt-gebundenem Stickstoff sind reduzierbar, z. B. die Chinoxaline, von denen wir ein Beispiel im 2. Teil bringen werden.

Vermutlich werden auch Verbindungen mit mehreren Äthylen-Doppelbindungen reduziert werden können, etwa Butadien und seine Derivate. Hierauf beabsichtigen wir später einzugehen.

Zusammenfassung.

1) Entgegen den bisherigen, nicht einheitlichen Messungen des Reduktions-Potentials, das man in der gewöhnlichen polarographischen Meßanordnung erhält, wird seine Messung in dieser Arbeit an das in der Elektrochemie übliche Verfahren der Messung von Zersetzungs-Spannungen angeschlossen. — 2) Die Reduktions-Potentiale einer größeren Anzahl von organischen Verbindungen, vornehmlich von Ketonen und Aldehyden, werden gemessen. — 3) Es wird der enge Zusammenhang zwischen Reduktions-Potential und Konstitution aufgezeigt; es ergibt sich hieraus die Bedeutung der Methode für die Aufklärung von Konstitutionsfragen.

Wir sind Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, für die gütige Bereitstellung der erforderlichen Mittel und seine ständige Beratung bei der Ausführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

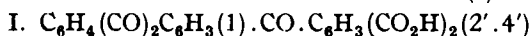
136. Roland Scholl, Günther von Hornuff und H. Kurt Meyer: Über eine Synthese der *angul.* 1.2-Phthaloyl-anthrachinon-6-carbonsäure.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 25. Februar 1936.)

Wir haben die seinerzeit mitgeteilte¹⁾, zur Synthese der *trans-bisangul.* 1.2,5.6-Diphthaloyl-anthrachinon-dicarbonensäure führende Reaktionsfolge vom 1.5-Di-xyloyl-anthrachinon auf das leicht zugängliche 1-Xyloyl-anthrachinon übertragen in dem Gedanken, auf glatten Wegen zu einer *angul.* Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure IX und von dieser durch Abspaltung von CO₂ zum *angul.* Phthaloyl-anthrachinon selbst zu gelangen, das als ein für Ringsynthesen besonders geeignetes Material betrachtet werden dürfte, aber damals noch ein kostbares Präparat darstellte.

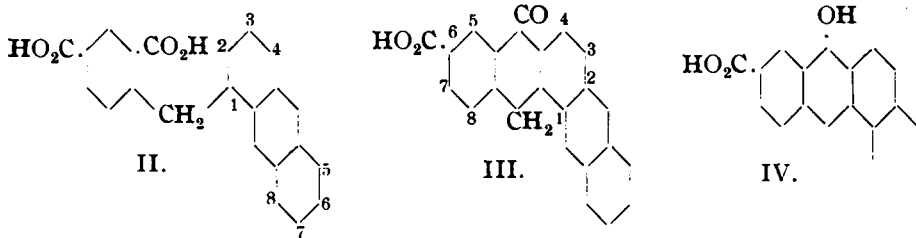
1-Xyloyl-anthrachinon läßt sich sowohl direkt mit verd. Salpetersäure bei 180°, als auch über das ω -Hexachlor-Derivat mit guten Ausbeuten in 1-Benzoyl-anthrachinon-2'.4'-dicarbonensäure (I) verwandeln. Diese



Säure haben wir nicht unmittelbar zur *angul.* Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure kondensieren können. Es mußte auch hier der Umweg über Reduktionsprodukte eingeschlagen werden. Die Dicarbonensäure wird durch Zinkstaub und 30-proz. Natronlauge bei 170° glatt zu der farblosen, in Lösung

¹⁾ Scholl u. Meyer, B. 65, 1396 [1932].

blauviolett fluoreszierenden 1-Benzyl-anthracen-2'.4'-dicarbonsäure (II) reduziert²⁾, die sich leicht und quantitativ kondensieren läßt. Mit siedendem Phosphoroxychlorid geht sie in die grünstichig-gelbe *angul.* Naphthanthron-carbonsäure III über. Diese Säure löst sich in Ammoniak nicht, in wäßriger Lauge erst bei längerem Kochen orangegelb mit grünlicher Fluoreszenz, leichter in alkohol. Lauge rot unter Herstellung der luftempfindlichen Anthranol-Form IV und gibt bei der Zinkstaub-Destillation das bekannte *angul.* Naphtho-2'.3':1.2-anthracen. Von CrO₃ in Eisessig wird sie sehr schwer, wahrscheinlich wegen Bildung eines äußerst widerstandsfähigen Zwischenproduktes (vom Dianthron-Typ²⁾) zur *angul.* Phthaloyl-anthracinon-carbonsäure IX oxydiert³⁾. Die Anthranol-Form IV erhält man auch leicht und quantitativ durch Erhitzen der Benzyl-carbonsäure II mit wasser-freiem Chlorzink auf 175°. Sie bildet ein dunkelgelbes Pulver und löst sich, im Gegensatz zur Anthronform III, leicht schon

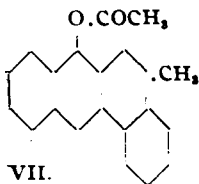


in kaltem verdünntem Ammoniak, orangegelb mit lebhaft gelber Fluoreszenz im Lichte der Quarzlampe. In überraschend glatter Weise und müheloser als mit Chlorzink oder über die Anthron-Form gelangt man von der Benzyl-anthracen-dicarbonsäure II zur Anthranol-carbonsäure IV nach einer früher angegebenen Methode, nämlich durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen Jodwasserstoff⁴⁾. Die Anthranol-carbonsäure entsteht dabei in Form des *O*-Acetyl-Derivates und zugleich gemischten Anhydrides mit Essigsäure (V), das goldgelbe Nadeln bildet, in organischen Mitteln mit lebhaft grüner Fluoreszenz in Lösung geht und beim Aufkochen mit nicht getrocknetem Pyridin die in Pyridin blau fluoreszierende Acetyl-

²⁾ Im Gegensatz hierzu wird 1.5-Dibenzoyl-anthracinon-2'.4'.2'''.4'''-tetracarbonsäure unter ähnlichen Bedingungen nur bis zur Benzhydrol-Stufe reduziert (B. 65, 1398, 1401 [1932]). Die sehr geringe Löslichkeit erschwert in diesem Falle alle Reaktionen.

³⁾ vergl. die Widerstandsfähigkeit der Anthron- und Anthranol-Reduktionsprodukte der *bisang.* Diphthaloyl-anthracinon-dicarbonsäure gegen Oxydationsmittel, B. 65, 1399 [1932].

⁴⁾ B. 65, 1398 [1932]. Wir haben diese Methode auch an einer ferner stehenden Verbindung, der 1-Methyl-4-benzyl-naphthalin-2'-carbonsäure erprobt und für deren Kondensation zu 3-Methyl-*O*-acetyl-1.2-benzanthranol-(10) (VII) sehr gut brauchbar befunden (s. Versuchs-Teil).

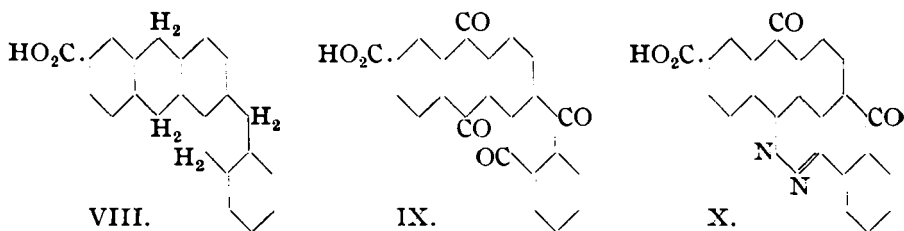


VII.

carbonsäure VI bildet. Durch heiße Natronlauge werden beide Verbindungen zur Anthranol-carbonsäure IV verseift.



Von den Verbindungen der Anthron- und Anthranol-Stufe (III und IV) zur *angul.* Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure IX führt der vorteilhafteste Weg über die *angul.* Tetrahydro-naphthantracen-carbonsäure VIII, die, aus der Naphthanthron-carbonsäure III mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 190° in guter Ausbeute erhältlich, im Gegensatz zu Naphthanthron-carbonsäure III durch CrO₃ in Eisessig rasch und glatt zu *angul.* Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure oxydiert wird. Aber bei dieser Säure, die durch eine orangerote, sich an der Luft über rotviolett entfärbende Hydrosulfit-Küpe und durch ein bräunlichgelbes Diazin X gekennzeichnet



ist, treten unüberwindliche Schwierigkeiten auf. Sie setzt dem Versuche, Carboxyl abzuspalten, um zum *angul.* Phthaloyl-anthrachinon selbst, dem Endziele dieser Untersuchung, zu gelangen, den größten Widerstand entgegen. Die Arbeit wurde daher an dieser Stelle abgebrochen.

Beschreibung der Versuche.

1-Benzoyl-anthrachinon-2'.4'-dicarbonsäure⁵⁾ (I).

1) Aus *m*-Xylyl-anthrachinonyl-(1)-keton mit Chlor: In eine Lösung von 3 g Keton⁶⁾ in 10 ccm Trichlor-benzol wurde bei 150° trocknes Chlor in langsamem Strome bis zu der für das ω -Hexachlor-Derivat C₆H₄(CO)₂C₆H₃·CO·C₆H₃(CCl₃)₂ berechneten Gewichts-Zunahme eingeleitet. Nach Abblasen des Trichlor-benzols wurde der beim Erkalten erstarrte Rückstand gepulvert und mit 100 g 75-proz. Essigsäure zur Dicarbonsäure verkocht. Ausbeute an reiner, aus Eisessig umkrystallisierter Säure 71% d. Th.

⁵⁾ Weiss u. Kratz (Monatsh. Chem. 50, 429 [1928]) wollen durch Verbacken von *o*-Phenylen-diphthaloylsäure-dilacton mit Aluminium-chlorid bei 200° eine in fast allen organischen Mitteln schon in der Kälte lösliche Anthrachinon-(1)-phthaloylsäure (1-Benzoyl-anthrachinon-2'-carbonsäure) als blaues Pulver erhalten haben, deren blaue Farbe auf Verunreinigung zurückgeführt wird. Wir möchten annehmen, daß die Säure in der Hauptsache 9-Phenyl-9-oxanthron-(10)-2'-carbonsäure-lacton-4-carbonsäure war, also ein Carboxylderivat der Verbindung XV in der Abhandlung von Scholl u. Donat (A. 512, 7 [1934]) und wie diese entstanden durch Kondensation eines Carboxylderivates (bzw. seines Anhydrids) der Verbindung von Formel XIV (a. a. O.). Unsere Auffassung würde die blaue Farbe ohne weiteres erklären, da Verbindungen vom Typus XV, wie a. a. O. angeführt, leicht durch Kondensation und Reduktion in tieffarbige Coeranthronole übergehen.

⁶⁾ B. 64, 1889 [1931].

2) Aus *m*-Xylyl-anthrachinonyl-(1)-keton mit verd. Salpetersäure: Man erhitzt 3 g Keton mit 20 ccm verd. Salpetersäure (1 Tl. Säure [$d = 1.4$] + 2.5 Tle. Wasser) 5 Stdn. auf 180° . Die Dicarbonsäure (Ausbeute an Ammoniak-löslichem 3.15 g) krystallisiert aus 140 Tln. Eisessig in hellgrüngelben Blättchen und schmilzt unt. Zers. bei $306\text{--}307^{\circ}$.

0.0652 g Sbst.: 0.1642 g CO_2 , 0.0179 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{O}_7$ (400.22). Ber. C 68.99, H 3.02. Gef. C 68.71, H 3.07.

Sie löst sich in konz. Schwefelsäure gelb; mit Aluminiumpulver gelinde erwärmt, wird die Lösung grün und gibt nun mit Wasser einen dunkelvioletten Niederschlag von 2-Phenyl-6.7-benzoylen- β,β' -benzofuran-2'.4'-dicarbonsäure⁷⁾, die in siedendem Essigsäure-anhydrid sehr unbeständig und nach kurzer Zeit in die Säure I zurückverwandelt ist.

1-Benzyl-anthracen-2'.4'-dicarbonsäure (II).

1-Benzoyl-anthrachinon-2'.4'-dicarbonsäure (20 g) wurde mit 30-proz. Natronlauge (600 ccm) und Zinkstaub (150 g) im Rühr-autoklaven 8 Stdn. auf 170° erhitzt⁸⁾. Man gießt in 2 l siedendes Wasser, scheidet die Carbonsäure aus dem Filtrate mit Salzsäure aus und reinigt sie durch Umkrystallisieren aus 62-proz. Essigsäure mit Tierkohle. Ausbeute 85% d. Th. Sie bildet farblose, kleine Nadeln und schmilzt unt. Zers. bei $243\text{--}245^{\circ}$.

0.1247 g Sbst.: 0.3539 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (356.25). Ber. C 77.5, H 4.53. Gef. C 77.42, H 4.73.

Die Lösung der Säure in organischen Mitteln und in Ammoniak zeigt an der Quarzlampe blauviolette Fluoreszenz. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen rot, wahrscheinlich durch Kondensation und Sulfonierung.

Naphth-2'.3':1.2-anthron-(10)-6-carbonsäure (III).

Man kocht 1-Benzyl-anthracen-2'.4'-dicarbonsäure mit 34 Tln. Phosphoroxychlorid 5 Stdn. unter Rückfluß im Ölbad. Die Dicarbonsäure geht allmählich in Lösung, und an ihrer Stelle scheidet sich die Naphth-anthron-carbonsäure aus (theoret. Ausbeute). Man gießt auf Eis und krystallisiert die im allgemeinen schwerlösliche Verbindung aus Nitro-benzol. Grünstichig-gelbes, mikrokrystallines Pulver.

0.1169 g Sbst.: 0.3496 g CO_2 , 0.0423 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (338.24). Ber. C 81.65, H 4.17. Gef. C 81.58, H 4.05.

Die Säure löst sich in konz. Schwefelsäure braunrot. Im Gegensatz zu der in Ammoniak leicht löslichen Enol-Form (s. unten) ist sie in Ammoniak auch in der Hitze unlöslich. In verd. Natronlauge löst sie sich erst bei längerem Kochen orangegelb mit grüngelber Fluoreszenz im Lichte der Quarzlampe, viel leichter in alkohol. Kali und zwar rot, scheidet sich aber aus diesen alkalischen Lösungen beim Erkalten zum größten Teile in Form eines von uns nicht näher geprüften Niederschlages wieder aus. Die alkalischen Lösungen enthalten die Enol-Form IV (s. unten) und sind luft-empfindlich; die mit Luft durchoxydierten Lösungen enthalten offenbar Naphth-2'.3':1.2-

⁷⁾ vergl. Scholl u. Donat, B. **66**, 514 [1933], **67**, 1919 [1934].

⁸⁾ Weniger rein entsteht die Säure bei 100-stdg. Kochen der Benzoyl-anthrachinon-dicarbonsäure (23 g) mit 2-n.Natronlauge (700 g) und Zinkstaub (96 g) unter Stickstoff.

anthrachinon-6-carbonsäure und werden mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ über grün (Chinhydrin) rot⁹⁾.

Die Naphthanthron-carbonsäure III wird, in siedendem Eisessig aufgeschlämmt, durch viel überschüssiges CrO_3 bei mehrstündigem Kochen über ein gegen das Oxydationsmittel sehr widerstandsfähiges Zwischenprodukt langsam in 1.2-Phthaloyl-anthrachinon-6-carbonsäure (IX) verwandelt.

Naphth-2'.3':1.2-anthranol-(10)-6-carbonsäure (IV).

Diese Säure entsteht leicht aus 1-Benzyl-anthracen-2'.4'-dicarbonsäure (II) bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 10 Tln. wasser-freiem Chlorzink auf 175° als dunkelgelbes Pulver (durch Zersetzen der Schmelze mit Wasser). Sie löst sich leicht schon in kaltem verd. Ammoniak orangegelb mit lebhaft gelber Fluorescenz im Lichte der Quarzlampe und gibt, mit 40 Tln. Essigsäure-anhydrid gekocht, sofort eine lebhaft grün fluoreszierende Lösung, die beim Erkalten das gemischte Anhydrid V (s. unten) in goldgelben Nadeln ausscheidet.

Gemischtes Essigsäure - [naphtho - 2'.3':1.2 - acetanthranol - (10) - 6-carbonsäure]-anhydrid (V).

2 g 1-Benzyl-anthracen-2'.4'-dicarbonsäure wurden mit 60 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 10 Min. gekocht. Es tritt sofort Kondensation ein, erkennbar an der lebhaft grünen Fluorescenz. Beim Erkalten kristallisiert das gemischte Säure-anhydrid in goldgelben Nadeln (1.6 g) und ist sofort rein.

0.1305 g Sbst.: 0.3664 g CO_2 , 0.0491 g H_2O .

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_6$. Ber. C 76.78, H 4.30. Gef. C 76.57, H 4.21.

Die Verbindung löst sich in organischen Mitteln mit lebhafter grüner, in (wasser-haltigem) Pyridin, das leicht hydrolysiert, mit blauer Fluorescenz. Sie sintert bei 190° , erstarrt wieder bei höherer Temperatur unter Abgabe von Essigsäure-anhydrid und Bildung von *O*-Acetyl-naphth-2'.3':1.2-anthranol-(10)-6-carbonsäure-anhydrid, und zersetzt sich bei etwa 305° weiter unter Schäumen. Gegen Eisessig ist sie, abweichend von ähnlichen gemischten Säure-anhydriden¹⁰⁾, recht beständig. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist erst grün, dann blau, nach einigen Minuten kirschrot. Durch kalte Natronlauge wird sie zur Naphthanthranol-carbonsäure IV verseift.

⁹⁾ Beim Erhitzen der Naphthanthron-carbonsäure III mit 10 Tln. Zinkstaub im Kohlendioxidstrom auf 500° sublimiert mit einer Ausbeute von 15% das zuerst von Clar u. John (B. 64, 986 [1931]) dargestellte, aber nur auf umständlichem Wege rein erhaltene Naphtho-2'.3':1.2-anthracen. Unser Kohlenwasserstoff bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig und Umsublimieren blaßgelbe, an der Quarzlampe grün fluoreszierende Blättchen und schmolz bei 250° (unkorr.; Clar u. John, a. a. O.: gelblichgrüne Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 257°). ($\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, Ber. C 94.93, H 5.07. Gef. C 94.95, H 5.37.) Er ist in kalter konz. Schwefelsäure unlöslich, die Lösung in Eisessig zeigt im Lichte der Quarzlampe blaue Fluorescenz.

¹⁰⁾ B. 62, 107 [1929].

Naphtho-2'.3':1.2-acetantranol-(10)-6-carbonsäure (VI).

Das gemischte Säure-anhydrid (V) wird in 13 Tln. sied., nicht getrocknetem Pyridin gelöst, die Lösung in Wasser gegossen, die Carbonsäure durch Salzsäure als gelber Niederschlag gefällt und aus 42 Tln. siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert. Glänzende, braungelbe Nadeln.

4.277 mg Sbst.: 12.330 mg CO₂, 1.600 mg H₂O.

C₂₂H₁₄O₄. Ber. C 78.96, H 4.25. Gef. C 78.62, H 4.19.

Die Säure zersetzt sich bei 315⁰ unter Aufschäumen. Gegen konz. Schwefelsäure verhält sie sich wie das gemischte Anhydrid V. In verd. kaltem Ammoniak löst sie sich leicht mit stumpfblauer Fluorescenz. Durch heiße Natronlauge wird sie zur Naphthantranol-carbonsäure IV verseift.

9.10.1'.4' - Tetrahydro - naphtho - 2'.3':1.2 - anthracen - 6 - carbon - säure (VIII).

Die Verbindung entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von 2 g Naphthantranol-carbonsäure III mit 10 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) und 0.8 g rotem Phosphor auf 190⁰ als grünlichgelbes, krystallines Rohprodukt schon von hohem Reinheitsgrade und wurde für die Analyse aus Xylol umgelöst. Sie schmilzt nach Sintern zwischen 290⁰ und 300⁰.

0.1294 g Sbst.: 0.3994 g CO₂, 0.0648 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₂. Ber. C 84.64, H 5.56. Gef. C 84.18, H 5.60.

Die Säure löst sich in organischen Mitteln mit blauer Fluorescenz, was auf eine Verunreinigung zurückzuführen sein dürfte. In konz. Schwefelsäure löst sie sich orangegelb, in Natronlauge und Ammoniak auch in der Hitze schwer.

1.2-Phthaloyl-anthrachinon-6-carbonsäure (IX).

Die Tetrahydro-Säure VIII wird, mit 225 Tln. Eisessig und 2.5 Tln. CrO₃ gekocht, in wenigen Minuten glatt zur Säure IX oxydiert, die sich beim Erkalten in hellgelben Nadeln ausscheidet.

0.1392 g Sbst. (aus siedendem Nitro-benzol 1:100): 0.3656 g CO₂, 0.0363 g H₂O.

C₂₂H₁₀O₄ (382.20). Ber. C 72.23, H 2.64. Gef. C 71.63, H 2.92.

Die Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure beginnt bei etwa 340⁰ sich unter Verkohlung zu zersetzen. Im 12-mm-Vakuum sublimiert sie in gelben Prismen unzersetzt. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, ist sehr schwer (1:1600) löslich in siedender konz. Salpetersäure ($d = 1.4$), in Natronlauge fast unlöslich. Aus heißem Ammoniak krystallisiert das schwerlösliche Ammoniumsalz. Mit Na₂S₂O₄ und Natronlauge entsteht eine orangefarbene Küpe ohne Verwandtschaft zur Faser. Die Küpe wird, mit Luft geschüttelt, vor der Entfärbung rotviolett.

Diazin der 1.2-Phthaloyl-anthrachinon-6-carbonsäure (X): Man versetzt eine siedende Lösung von 1 g der Säure in 100 g *m*-Kresol mit 1 ccm Hydrazin-Hydrat. Es fällt ein erst orangefarbener, dann blau werdender, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag (Hydroverbindung), der bei 110⁰ in das bräunlichgelbe Diazin übergeht. Ausbeute quantitativ.

0.1612 g Sbst.: 10.35 ccm N (11⁰, 752 mm).

C₂₂H₁₀O₄N₂. Ber. N 7.41. Gef. N 7.64.

Die Diazin-carbonsäure löst sich in Natronlauge nicht, in konz. Schwefelsäure orangerot, in organischen Mitteln äußerst schwer. Die Hydrosulfit-Küpe ist kirschrot, die Ausfärbung goldgelb.

3-Methyl-O-acetyl-1.2-benz-anthranol-(10) (VII)⁴⁾.

Wir kochten 3 g 1-Methyl-4-benzyl-naphthalin-2'-carbonsäure¹¹⁾ mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen konz. Jodwasserstoffsäure 2 Min. oder mit 40 ccm Essigsäure-anhydrid und 2 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung aus der gelben, blau fluoreszierenden Lösung in blaßgelben Nadeln und ist sofort rein. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 195°.

0.1604 g Sbst.: 0.4927 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₂₁H₁₈O₂. Ber. C 83.97, H 5.38. Gef. C 83.78, H 5.41.

137. Gust. Komppa und G. A. Nyman: Über 4-Methyl-isosantenol und 4-Methyl-santenylamin.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Finnlands, Helsinki.]

(Eingegangen am 25. Februar 1936.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ über die Grignardierung des α -Santenons und die Abkömmlinge des dabei erhaltenen 2-Methyl-santenols haben wir u. a. die Darstellung des 4-Methyl-santenols beschrieben, dessen Schmelzpunkt zu 33—34.5° angegeben wurde. Da eine Reinigung der Substanz durch Umkrystallisieren wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes nicht gut möglich war und andererseits der Verdacht bestand, daß sie sterisch nicht einheitlich war, versuchten wir sie, ähnlich wie es beim Santenol²⁾ gemacht worden ist, über einen sauren Ester zu reinigen. Es erwies sich, daß das 4-Methyl-santenol — im Gegensatz zum Santenol — leicht einen gutkrystallisierenden sauren Phthalsäure-ester bildet.

Da das 4-Methyl-santenol bei höherer Temperatur mit Phthalsäure-anhydrid leicht Wasser abspaltet, wurde das saure Phthalat wie folgt hergestellt: 5.2 g 4-Methyl-santenol, 4.95 g pulverisiertes Phthalsäure-anhydrid und 1 ccm Pyridin wurden 6 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, das so erhaltene farblose, dicke Öl in Äther aufgenommen und mit überschüssiger Sodalösung geschüttelt. Die soda-alkalische Lösung wurde mit Äther gewaschen, sorgfältig von den letzten Spuren Äther befreit, abgekühlt und angesäuert. Das krystallin ausgefallene Phthalat wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das saure 4-Methyl-santenyl-phthalat krystallisiert aus Benzol-Ligroin in kleinen, konzentrisch gruppierten Nadeln, aus wasser-haltigem Methanol in kleinen Rhomboedern. Schmp. 135—136°. Toivonen³⁾ gibt den Schmp. zu 104—105° an, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß sein Alkohol nicht einheitlich war, sondern ein Isomeren-Gemisch darstellte.

61.80 mg Sbst. verbraucht. 2.00 ccm n_{10}^2 -NaOH, für C₁₈H₂₂O₄ (1-bas.) ber. 2.04 ccm.

¹¹⁾ Scholl u. Tritsch, Monatsh. Chem. **32**, 1007 [1911].

¹⁾ Komppa u. Nyman, A. **517**, 114 [1935].

²⁾ Komppa, B. **62**, 1751 [1929].

³⁾ Suomen Kemistilehti **3**, B. 11 [1935].