

Über die Konstitution der Caprarsäure

Von

Georg Koller und Walter Passler

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Juli 1930)

Die an Eichenstämmen und Granitfelsen vegetierende gelbgrüne Parmeliazeee *Parmelia caperata* enthält nach den Untersuchungen von O. Hesse und Zopf¹ eine Reihe von sauer reagierenden und neutralen Flechtenstoffen, nämlich Usninsäure, Caprarsäure, Caperatsäure — eine wahrscheinlich der aliphatischen Reihe angehörige Verbindung —, Caperin und Caperidin. Da sich zwischen der Caprarsäure und der von uns unlängst untersuchten Cetrarsäure² eine gewisse Ähnlichkeit im Verhalten chemischen Agenzien gegenüber ergab, wandten wir uns in der Erwartung, einen der Cetrarsäure verwandten Stoff vorzufinden, der Untersuchung der Caprarsäure zu. Das von uns in den Eichenbeständen des Wiener Waldes und an den erratischen Granitfindlingen des Böhmer Waldes gesammelte Flechtenmaterial wurde von Herrn Hofrat Keisler und Zahlbruckner auf seine Reinheit geprüft. Die Extraktion der Flechte wurde nach den Angaben von Hesse und Zopf vorgenommen. Das feingemahlene Material wurde mehrere Tage im Extraktor mit Äther erschöpft und die so erhaltene Rohsäure zur Entfernung der Begleitstoffe mit Benzol extrahiert. Die so gewonnene Caprarsäure wurde nun so lange aus Eisessig umgelöst, bis die Analysenwerte durch neuerliches Umlösen keine Veränderung mehr erfuhren. Es ergab sich im Einklang mit O. Hesse die Bruttoformel $C_{24}H_{20}O_{12}$.

Bei der weiteren Untersuchung der Verbindung zeigte es sich nun, daß in dieser aus Eisessig gewonnenen Flechtensäure eine durch das Kochen mit dem Lösungsmittel bereits denaturierte Substanz vorliege. Der Stoff gab nämlich beim Behandeln mit Lauge bereits in der Kälte qualitativ nachweisbar Essigsäure, — auch nach dem Trocknen im Vakuum bei 120° —, während die nach den Angaben von Zopf und Hesse³ durch einmaliges Umlösen aus Azeton gewonnene Flechtensäure unter gleichen Bedingungen keine Spur von Essigsäure an Lauge abgab. Die quantitative Bestimmung der Azetylreste nach Freudenberg⁴ ergab scharf die Anwesenheit zweier dieser Gruppen. Auf den

¹ J. prakt. Chem. 92, 1915, S. 439. ² G. Koller und E. Krakauer, Monatsh. Chem. 53/54, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 738, Supplement 1929, S. 931.
³ O. Hesse, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 357 und 1933. ⁴ K. Freudenberg, Liebigs Ann. 433, 1924, S. 230.

Einwand, daß die Flechtensäure hartnäckig zwei Moleküle Essigsäure festhalte, welche sich auch bei 12 mm Druck und 120° nicht entfernen ließen, werden wir später zurückkommen. Die denaturierte Säure unterscheidet sich von der aus Azeton erhaltenen nicht allein durch einen Mehrgehalt von zwei Azetylresten. Werden nämlich die beiden Stoffe in der gleichen Weise mit Essigsäureanhydrid in Pyridin in der Kälte azetyliert, so erhält man verschiedene Azetylverbindungen, während bei einer Perazetylierung aus der aus Azeton gewonnenen und der aus Eisessig erhaltenen Säure — vorausgesetzt, daß sich die beiden Säuren nur durch den Mehrgehalt der beiden Azetylene unterscheiden und durch Kochen mit Eisessig keine weitere Veränderung der Konstitution eingetreten ist — identische Produkte zu erwarten waren. Über die Bruttoformel der nicht denaturierten Flechtensäure sind wir noch nicht ins Klare gekommen, da der Stoff äußerst ungünstige Lösungsbedingungen in den indifferenten organischen Lösungsmitteln aufweist und wir in Ermanglung eines brauchbaren Schmelzpunktes nicht die Überzeugung gewinnen konnten, eine analysenreine Substanz vor uns zu haben. Die Untersuchung dieses Problems ist jedoch weiterhin im Gange.

Da es uns jedoch vorläufig von Interesse schien, ob diese Veränderung beim Kochen mit Eisessig auf eine Azetolyse einer hochmolekularen Verbindung zurückzuführen sei, oder ob nur eine intramolekulare Ringöffnung oder eine Azetylierung von alkoholischen Hydroxylgruppen eintrete, bestimmten wir die Molekelgrößen der Azetylverbindungen der ursprünglichen und der denaturierten Flechtensäure und fanden sie von übereinstimmender Größenordnung. Die Anlagerung von Essigsäure erfolgt demnach unter einer inneren Veränderung des Molekels, die Molekelgröße erleidet jedoch keine derartige Veränderung, welche auf eine Halbierung des Flechtensäuremolekels schließen ließe.

Wir haben uns mit der ursprünglich in der Flechte sich vorfindenden Säure nicht intensiver beschäftigt, da wir bereits größere Mengen des azetylierten Stoffes gewonnen hatten. Wieso O. Hesse für die aus Eisessig und Azeton gewonnenen verschiedenen Säuren gleiche Analysenzahlen erhielt, ist uns unklar. Wahrscheinlich wurde nur die aus Eisessig erhaltene Verbindung, welche infolge ihrer deutlich ausgeprägten Kristallgestalt und ihres guten Kristallisationsvermögens leichter zu reinigen und als einheitliches Präparat zu erkennen ist, der Analyse zugeführt.

In chemischer Hinsicht war über die Caprarsäure, welchen Namen wir für die Diazetylsäure beibehalten wollen, recht wenig bekannt. O. Hesse⁵ erhielt durch Fällen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit Bariumchlorid ein

⁵ Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 357 und 1883.

amorphes Bariumsalz, aus dessen Zusammensetzung er einen Rückschluß auf die Molekelgröße und die Basizität der Säure zog. Er hielt die Caprarsäure für eine zweibasige Säure. Durch Essigsäureanhydrid in der Hitze gewann er ein Anhydrid, welches ein Öl vorstellte, jedoch nach Hesses eigener Angabe keine Caprarsäure zurückgewinnen ließ.

Zuerst wandten wir uns der Bestimmung der Sauerstofffunktionen zu. Beim Erhitzen des Flechtenstoffes mit Jodwasserstoffsäure auf 149—150° ließ sich eine Kohlendioxydmenge abspalten, welche gut drei Karboxylgruppen entsprach. Die Caprarsäure ist demnach als eine Trikarbonsäure anzusprechen. Die Azetylbestimmung nach Freudenberg ergab scharf zwei Azetylgruppen, welche zwei Hydroxylgruppen der Flechtensäure verschließen mußten. Des weiteren konnten wir in der Caprarsäure mittels Phenylhydrazins eine Carbonylgruppe nachweisen, die wie die weiteren Abbaureaktionen der Säure zeigten, einer Aldehydgruppe angehört.

Eine weitere Klärung der Sauerstoffverteilung brachte die Methylierung der Caprarsäure. Während jedoch die Methylierung der Cetrarsäure zu wohldefinierten, kristallisierten Estern führte, waren wir bei der Methylierung der Caprarsäure nicht so glücklich, kristallisierte Stoffe zu fassen. Wurde analysenreine Säure mit überschüssigem Diazomethan in Äther methyliert, so erhielten wir eine amorphe Verbindung, welche nach der Azetylbestimmung beide Azetylgruppen der Caprarsäure noch unversehrt enthielt und einen Methoxylgehalt zeigte, der auf den Eintritt von vier Methoxylresten hinwies. Diesem Stoff kommt demnach die Zusammensetzung eines Caprarsäure-mono-methyläthers-trimethyl-esters zu. Die Caprarsäure enthält demnach außer den drei Karboxylgruppen eine vierte Hydroxylgruppe, welche wahrscheinlich phenolischer Natur ist. Diese Tetramethylverbindung ist unlöslich in Lauge, enthält demnach keine freien Hydroxylgruppen mehr. Für den Nachweis, daß die in der Caprarsäure vorhandenen Azetylreste nicht als Kristallessig vorliegen, schien es uns von Bedeutung, auf diese Tetramethylverbindung der Caprarsäure Dimethylsulfat und Lauge einwirken zu lassen, da dieses Alkylierungsmittel in Lauge die beiden Azetylreste gegen Methoxylreste austauschen mußte. Wir konnten nun tatsächlich durch eine energische Methylierung mit Lauge und Dimethylsulfat in einer Reaktion eine Entazetylierung und eine Methylierung der so bloßgelegten beiden Hydroxylgruppen durchführen und einen leider ebenfalls amorphen Des-azetylcaprarsäure-trimethyl-äther-trimethyl-ester gewinnen, dessen Analysenwerte mit einer für amorphe Stoffe hinreichenden Genauigkeit auf eine Hexamethylverbindung stimmte.

Im Einklang mit diesem Ergebnisse steht die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes in der Caprarsäure. Wir erhielten aus der analysenreinen Säure, in Pyridin gelöst, nach Zere-

witinoff eine Methanmenge, die auf vier aktive Wasserstoffe hindeutete.

Machte es diese Verteilung der Sauerstoffatome bereits unmöglich, an eine depsidische Bindung in der Caprarsäure zu denken, so unternahmen wir doch Versuche, diese Möglichkeit vollkommen auszuschalten.

Weder bei eintägigem Stehen der Caprarsäure mit starker Lauge in einer Wasserstoffatmosphäre, noch durch Erhitzen mit Eisessig auf 140° konnte eine Spaltung in einfachere Komplexe erzielt werden. Im ersten Falle konnten nur harzige Substanzen, im letzteren neben amorphen Stoffen nur unveränderte Caprarsäure zurückgewonnen werden. Die Säure ist demnach kein Depsid im Sinne Emil Fischers.

Um dem Aufbau unserer Flechtensäure etwas näherzukommen, haben wir die bereits an einer Reihe von phenolischen Naturstoffen mit gutem Erfolg angewandte reduzierende Kalischmelze benutzt, um eine Spaltung des Flechtenstoffes durchzuführen. Es gelang uns, in den Reaktionsprodukten zwei Substanzen festzustellen, u. zw. eine gelbgefärbte Verbindung vom Schmelzpunkte 124° in nur geringer Ausbeute und Orzin, welches wir über das Tribromprodukt identifizieren konnten. Wir widmeten dem gelben Stoff, dessen Reinigung und Untersuchung infolge der kleinen Menge der zur Verfügung stehenden Substanz große Schwierigkeiten bereitete, unsere ganze Aufmerksamkeit.

Die Verbindung enthält ein gegen Anilin bereits in der Kälte äußerst reaktionsfähiges Karbonyl. Während Resazetophenon mit Anilin auch nach tagelangem Stehen kein Anilid gibt, tritt bei unserer Verbindung sofort Anilidbildung ein. Die intensive Gelbfärbung, welche die Verbindung der Haut erteilt und die Grünfärbung, welches die wässrig-alkoholische Lösung des Stoffes mit Ferrichlorid gibt, erzeugte in uns eine Zeitlang die Meinung, daß entweder ein Oxyketon oder ein Chinon, vielleicht auch ein Chinol vorliegen könne. Da jedoch unserer Verbindung das für chinoide Stoffe charakteristische Oxydationsvermögen Jodwasserstoff und schwefeliger Säure gegenüber vollständig abging und wir überdies die Beobachtung machten, daß Aldehyde, welche einen Aldehydrest tragen, der von phenolischen Hydroxylgruppen flankiert wird, besonders reaktionsfähig gegen Anilin auch bereits in der Kälte sind, erschien es uns nicht unmöglich, daß eventuell ein Oxyaldehyd vorliegen könne.

Die Verbindung liefert ein schwach braungefärbtes Oxim. Sie reagiert stark sauer und zersetzt Karbonate wie eine Karbonsäure.

Die Analyse des Stoffes führte zur Bruttoformel $C_3H_3O_3$. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Z e r e w i t i n o f f ergab zwei aktive Wasserstoffe, die Verbindung enthält demnach zwei Hydroxylgruppen. Wichtig für die Erkenntnis der

Konstitution der Verbindung, die übrigens mit Wasserdämpfen nicht unbeträchtlich flüchtig ist, war die energische Kalischmelze, welche zu Orzin führte. Die vorsichtige Methylierung mit Dimethylsulfat führte zu einem Dimethyläther des Stoffes von der Bruttoformel $C_{10}H_{12}O_3$, welcher bei 93° schmolz. Diese Verbindung gab bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässriger Suspension unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms in quantitativer Ausbeute eine Karbonsäure, welche bei 184° unter Zersetzung schmolz und beim Destillieren unter Kohlendioxydabspaltung ein angenehm riechendes Öl destillieren ließ, welches wir über ein Tribromprodukt mit Orzindimethyläther identifizieren konnten.

Die Karbonsäure wurde mit der bei 184° schmelzenden 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäure (4) I verglichen und als nicht verschieden gefunden. Zur Vorsicht führten wir unsere Oxydationssäure mit Diazomethan in den Methylester über, welcher sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem bei 83° fließenden 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäuremethylester (4) II identifizieren ließ. War es nun bereits ziemlich sicher, daß unserem Dimethyläther vom Schmelzpunkte 93° die Konstitution des 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzaldehyds (4) III zukommen mußte, so haben wir uns doch bemüht, diesen Stoff aus der entsprechenden Karbonsäure nach Rosenmund zu gewinnen. Diese Versuche verliefen ergebnislos. Leicht war der Stoff jedoch nach der Methode von Henry Stephen aus der entsprechenden Karbonsäure über das Amid, Nitril und Reduktion desselben mit Zinnchlorür in ätherischer Lösung zugänglich⁶. Unser Abbaustoff erwies sich tatsächlich mit dem bei 93° schmelzenden 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd identisch, womit die Konstitution unseres gelben Abbaustoffes als das 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzaldehyd (4) IV feststeht. Die Versuche, diesen Isomeren des Orzylaldehyds synthetisch zu gewinnen, sind bisher gescheitert.

Bei der Gewinnung des 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzaldehyds (4) aus der Flechtensäure machten wir Beobachtungen, welche es sehr wahrscheinlich machten, daß der rohe Stoff, wie er nach einmaligem Umlösen aus Wasser nach der Kalischmelze erhalten wird, einen äußerst ähnlichen Stoff, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten müsse. Wir stellten langwierige Versuche an, diese Verbindung, welche sich besonders durch eine Erhöhung der Prozentzahlen für Wasserstoff und Kohlenstoff bemerkbar machte, durch Umlösen, Dampfdestillation, Umlösen des Anilids und Rückersetzung der einzelnen Anilidfraktionen mit Salzsäure abzutrennen und in reiner Form zu gewinnen.

Wir konnten zwar tiefer schmelzende Fraktionen erhalten, die jedoch, mit den höher schmelzenden Partien gemengt, keine Depression des Schmelzpunktes erkennen ließen. Wurden je-

⁶ Journ. Chem. Soc. London 27, 1925, S. 1874 und 2169.

doch die Rohaldehyde direkt der Methylierung zugeführt, so resultierten zwei Verbindungen, der bereits erwähnte 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (4) vom Schmelzpunkte 93° und eine flüssige Verbindung. Dieses Öl ließ sich durch Aufkochen mit tiefsiedendem Petroläther von der festen Substanz abtrennen und konnte nach Vereinigung einer größeren Reihe von derartigen Petrolätherauszügen durch Destillation im Vakuum leidlich rein erhalten werden. Wir führten keine Analyse der Verbindung durch, sondern oxydierten in Wasser suspendiert mit einer Kaliumpermanganatmenge, die einem Atom Sauerstoff entsprach, zu einer Säure, die in farblosen Nadeln anschließend, einen Schmelzpunkt von $181\text{--}182^{\circ}$ zeigte. Die Methoxylbestimmung wies auf zwei Methoxylgruppen hin und die Verbrennungsanalyse ergab Werte, welche scharf auf eine Verbindung von der Bruttoformel $C_{11}H_{14}O_4$, also eine der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure homologe Säure stimmten. Da die Haftstelle dieser zweiten Methylgruppe die Verhängungsstelle des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) mit dem uns noch unbekanntem Rest des Caprarsäuremolekels, welcher bei der reduktiven Spaltung der Flechtensäure unter Neubildung eben dieser Methylgruppe vom Orzinrest abgelöst wird, angeben mußte und die Konstitution dieser Säure deshalb für uns von Bedeutung war, so haben wir die Synthese der Säure in Angriff genommen. Da der Aldehyd, dessen Oxydation unsere Säure ihre Entstehung verdankte, den Aldehydrest in Stellung 4 zur Methylgruppe des Orzins tragen mußte, konnte der zweiten Methylgruppe nur die Orthostellung zu der Methylgruppe des Orzinrestes zugeschrieben werden, d. h., unsere Säure mußte sich vom 1,2-Dimethyl-3,5-dioxybenzol ableiten (V). Diese Verbindung, welche bereits von Simon⁷ gewonnen worden war, wurde von uns durch Reduktion von Orzylaldehyd nach Clemmensen, wenn auch in schlechter Ausbeute, erhalten. Das so bereitete Phenol wurde durch Erhitzen mit Kaliumbikarbonat in die 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) VI übergeführt, welche durch Einwirken von Dimethylsulfat in den Diätherester (VII) umgewandelt wurde, welcher beim Verseifen eine Karbonsäure ergab, welcher nur die Konstitution der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) VIII zukommen konnte. Die Verbindung erwies sich mit unserer Oxydationssäure tatsächlich identisch, und auch die Ester der beiden Säuren, welche mit Hilfe von Diazomethan in reiner Form erhältlich waren und einen Schmelzpunkt $40\text{--}41^{\circ}$ zeigten, gaben beim Mischschmelzpunkt keine Depression.

Herzig⁸ hatte bereits beim Kochen von 1-Methyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) IX mit Lauge und Methyljodid neben anderen kernmethylierten Substanzen einen Körper $C_{12}H_{16}O_4$ isolieren können, der bei 84° schmolz und bei der alkalischen

⁷ Simon, Arch. Pharmaz. 1906, S. 459.
bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 788.

⁸ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 788.

Verseifung eine Säure $C_{11}H_{14}O_4$ ergab, welche nach unseren ursprünglichen Erwartungen mit unserer Säure identisch sein sollte, da der Eintritt einer neuen Methylgruppe in die 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzoesäure (4) nur in Stellung 2 oder 6 erfolgen konnte, abgesehen von den fast identischen Schmelzpunkten der beiden Verbindungen. Da jedoch die Schmelzpunkte der beiden Methyläther um 44° differieren, kann von einer Identität der beiden Stoffe keine Rede sein. Herzig hat die Konstitution seiner Säure offengelassen. Seiner Meinung nach konnte es sich entweder um die 1, 2-Dimethyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäure oder die 1, 4-Dimethyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäure (2) X handeln, eine Säure, die sich demnach vom Betaorzin ableitet.

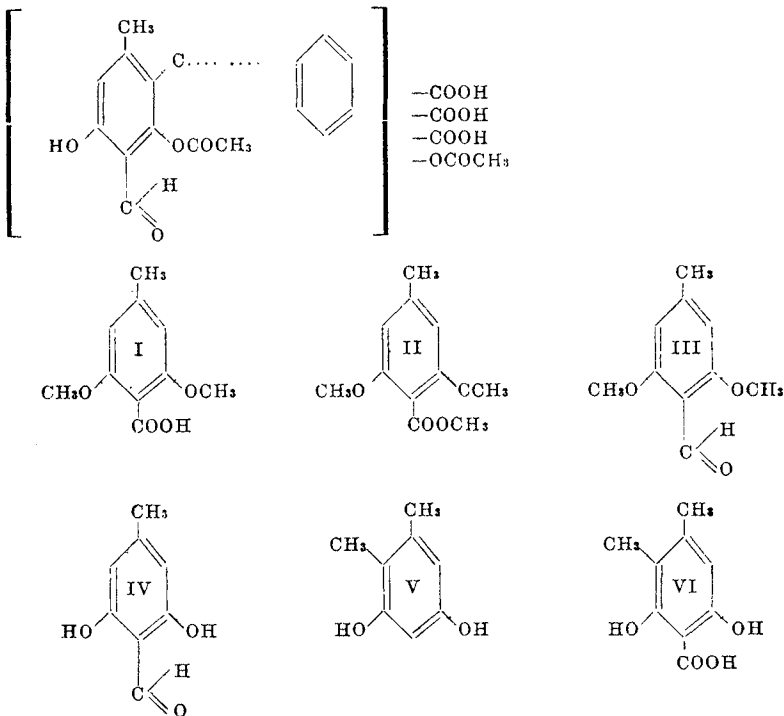
Unserem Befund nach liegt nun in der Herzigschen Säure ein Derivat des Betaorzins vor, da im Falle, daß ein 1, 2-Dimethyl-3, 5-dioxy-benzolabkömmling vorlag, die beiden Ester identisch sein müßten, da für unsere Verbindung das Gerüst eines 1, 2-Dimethyl-3, 5-dioxy-benzols auf Grund der Synthese feststeht. Es würde demnach der interessante Fall vorliegen, daß bei der Kernmethylierung der 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzoesäure (4) die zweite Methylgruppe, nach einer Wanderung des Karboxyls von Stellung 4 nach Stellung 2 am Benzolring, in Stellung 4 eintritt. Die weitere Untersuchung dieser Angelegenheit ist im Gange.

Das Auftreten der 1, 2-Dimethyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäure (4) bei der Oxydation unseres flüssigen Methylierungsproduktes, welches demnach nur den 1, 2-Dimethyl-3, 5-dimethoxy-benzaldehyd (4) XI in unreiner Form vorstellen kann, scheint uns erstens ein Beweis für die Annahme zu sein, daß der rohe gelbe Abbaualdehyd, wie er bei der reduzierenden Kalischmelze der Flechtensäure erhalten wird, neben der überwiegenden Menge des 1-Methyl-3, 5-dioxy-benzaldehyds (4) geringe Anteile des 1, 2-Dimethyl-3, 5-dioxy-benzaldehyds (4) XII enthält, welche ihre Entstehung dem Umstande verdanken, daß bei der reduktiven Spaltung der Caprarsäure eine in Stellung 2 des Orzinrestes befindliche Seitenkette als Methylgruppe erhalten bleibt, zweitens ist der Orzylaldehydrest nicht dehydriert, sondern durch eine C—C-Bindung mit dem übrigen Komplex der Caprarsäure verknüpft.

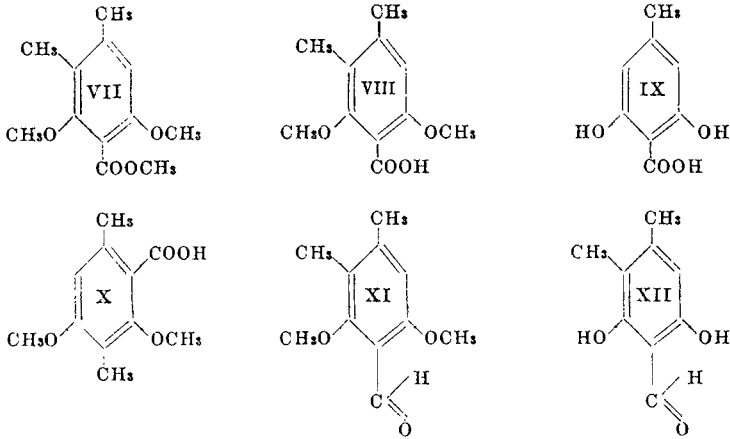
Z u s a m m e n f a s s u n g.

Die Caprarsäure ist eine Trikarbonsäure, sie enthält eine freie Hydroxylgruppe, zwei Azetylreste, welche zwei Hydroxylgruppen verschließen und keinen Äthersauerstoff. Sie enthält weiterhin einen Aldehydrest, welcher in Stellung 4 eines Orzinkernes sitzt. Über die Stellung der Karboxylgruppen und der Azetylreste können wir bisher nichts aussagen. Der aldehydische Orzinrest ist in Stellung 2 mit einer Seitenkette verknüpft,

welche wahrscheinlich einen zweiten phenolischen Rest trägt, der auf Grund der Sauerstoffverteilung nur ein einwertiges Phenol sein könnte. Ob das bei der Kalischmelze der Flechtensäure gefundene Orzin dem aldehydischen Komplex entstammt oder einem zweiten Orzinkern, konnten wir bisher nicht eindeutig feststellen. Der weitere Weg unserer Untersuchung wird dahin zielen, den zweiten aromatischen, hypothetischen Rest entweder durch Oxydation der methylierten Caprarsäure oder durch Kalischmelze nachzuweisen, um so auch der Sauerstoffverteilung, die zum Teil auf der subtilen Methode der Bestimmung der aktiven Wasserstoffe nach Zerevitinoff, zum Teil auf der Analyse amorpher Substanzen beruht, eine noch überzeugendere Grundlage zu geben. Des weiteren wollen wir erwähnen, daß das von P f a u⁹ aus Atranorin gewonnene Atranol mit unserer Verbindung identisch sein sollte und daß wir auch aus der Cetrarsäure denselben Stoff, nämlich das 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyd (4) gewinnen konnten. Wir hoffen, darüber demnächst berichten zu können. Bildlich dargestellt, ergibt sich auf Grund unserer Untersuchung folgende Auflösung der Caprarsäureformel, wobei wir über die Stellung der freien Hydroxylgruppe und eines Azetylrestes willkürlich verfügten.



⁹ A. P f a u, Helv. chim. Acta 9, 1926, S. 650.



Experimenteller Teil.

Die für unsere Untersuchung notwendige Caprarsäure wurde zum Teil aus *Parmelia caperata* von Eichenrinden, zum Teil aus Flechtenmaterial gewonnen, welches von Granitfelsen stammte. Das Flechtenmaterial ersterer Herkunft gab eine schlechtere Ausbeute an Caprarsäure, was wohl auf den Umstand zurückzuführen sein dürfte, daß es nicht möglich ist, vollständig holz- und rindenfreie Flechten zu gewinnen.

1 kg Flechte (Granit) wurde mit Äther fünf Tage extrahiert und das mit weißlichen, anscheinend kristallinischen Aggregaten erfüllte, grünlich gefärbte Extraktionsgut durch Abdestillieren vom Lösungsmittel befreit. Der grünliche Rückstand, welcher in einer Menge von 86 g vorlag, wurde in eine Extraktionshülse gebracht und vier Tage mit Benzol erschöpfend ausgezogen. Es trat hierbei ein Verlust von 26 g ein, der auf Rechnung von gelöstem Chlorophyll, Usninsäure usw. zu setzen ist. Die so erhaltene rohe Caprarsäure wurde mit heißem Eisessig bis zur Lösung gekocht und sich selbst überlassen. Über Nacht schieden sich an der Gefäßwandung bräunliche Kristalle ab, welche in einer Menge von höchstens 25 g vorlagen. Die Verbindung wurde nun aus Eisessig so lange umgelöst, bis die Analysenzahlen keine weiteren Veränderungen erfuhren. Zur Analyse wurde die Säure bei 120° im Vakuum gewichtskonstant getrocknet.

5·102 mg Substanz	gaben (nach Pregl)	10·730 mg CO ₂ ,	1·885 mg H ₂ O
4·479 mg	" "	9·464 mg CO ₂ ,	1·723 mg H ₂ O
4·801 mg	" "	10·153 mg CO ₂ ,	1·641 mg H ₂ O
0·1011 g	" "	0·2151 g CO ₂ ,	0·0382 g H ₂ O
0·1036 g	" "	0·2195 g CO ₂ ,	0·0376 g H ₂ O.

C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. C 57·88, H 4·0%.

Gef. C 57·48, H 4·10, C 57·62, H 4·28, C 57·67, H 3·81,
C 57·96, H 4·23, C 57·72, H 4·06%.

0·1545 g Substanz gaben (nach Freudenberg) 0·03842 g CH_3COOH
 0·3641 g " " " " " 0·08764 g CH_3COOH .
 $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ 17·24 %.
 Gef. $\text{CH}_3\cdot\text{CO}$ 17·25, 17·82 %.

Die Azetylbestimmungen wurden nach den Angaben von Freudenberg durchgeführt. Da es nicht unmöglich erscheint, daß unsere Substanz bereits bei der gelinden Verseifungstemperatur Kohlendioxyd abspalten und so eine Fälschung der Azetylwerte eintreten könne, haben wir an einer Reihe von Bestimmungen, bei welchen Kaliumbikarbonat in das Verseifungskölbchen eingebracht wurde, den Einfluß der entwickelten Kohlensäure untersucht. Wird vor der Zugabe der gestellten Lauge in das Gefäß, in welchem der überdestillierte Essigester der Verseifung unterworfen wird, kurze Zeit unter Rückfluß gekocht, so ist ein merklicher Einfluß auf das Resultat nicht wahrzunehmen.

Azetylierung.

1 g der analysenreinen Caprarsäure wurde in 16 g Pyridin gelöst und in die gelbe Flüssigkeit 10 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Nach vier Tagen wurde die bräunliche Flüssigkeit auf Eis gegossen und unter Kühlung so lange mit eisgekühlter verdünnter Salzsäure versetzt, als sich eine Vermehrung des entstehenden Niederschlages zeigte. Die so in einer Ausbeute von 1 g erhaltene, anscheinend amorphe Azetylverbindung wurde durch Lösen in möglichst wenig warmem Benzol und Fällen der so gewonnenen filtrierten Lösung mit tief-siedendem Petroläther gereinigt. Der Stoff scheidet sich in amorphen Massen aus, die bei längerem Stehen undurchsichtig und spröde werden. Diese Fällungsoperation wurde wiederholt. Bei ganz langsamem Abdunsten einer Lösung in Essigäther konnte die Verbindung in warzigen, undeutlich ausgebildeten Kristallen erhalten werden.

0·2502 g Substanz gaben (nach Freudenberg) 0·0124 g CH_3COOH
 0·2320 g " " " " " 0·08505 g CH_3COOH .
 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$. Ber. CH_3CO 23·8 %.
 Gef. CH_3CO 26·14, 26·27 %.

Die Verbindung enthält demnach eine Azetylgruppe mehr als die Caprarsäure und der Flechtensäure ist demnach eine freie Hydroxylgruppe zuzuschreiben. Des weiteren haben wir die leichte Löslichkeit der Verbindung in Benzol benützt, um einen Anhaltspunkt für die Molekelgröße der Caprarsäure zu gewinnen.

0·1494 g Substanz in 22·15 g Benzol gaben eine Depression von 0·06°.
 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_{13}$. Ber. $M = 542$.
 Gef. 575.

Kohlendioxyd-Abspaltung.

In einem Methoxylapparat nach Zeisel wurde eine Einwaage der Flechtensäure mit einer hinreichenden Menge Jodwasserstoffsäure (1·17) im Ölbade auf 150° erhitzt. Durch die Apparatur wurde hiebei ein Strom sorgfältig gereinigten Wasserstoffs geleitet, um die entwickelte Kohlensäure in die mit Barytlösung beschickten Absorptionsapparate zu treiben. Test- und Leerversuche fielen befriedigend aus.

0·3818 g Substanz gaben 0·4505 g BaCO₃.

0·2169 g " neutralisierten von einer vorgelegten, gestellten Ba(OH)₂-Lösung eine Menge, die einer Kohlendioxydmenge von 0·05665 g CO₂ entsprach.

C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. CO₂ (auf 3 COOH) 26·4%.
Gef. 26·29% CO₂, 26·13 CO₂.

Der Caprarsäure sind demnach drei Karboxylgruppen zuzuschreiben, welche leicht abspaltbar sind und demnach wahrscheinlich an phenolischen Komplexen sitzen dürften. Es war hiebei nicht auszuschließen, daß eine dieser Karboxylgruppen in laktonisierter Form vorliege.

Einen weiteren Einblick in die Bindungsweise der einzelnen Sauerstoffatome gewährte die Bestimmung der aktiven Wasserstoffe nach Zerevitinoff.

0·1420 g Substanz in Pyridin gaben 28·8 cm³ Methan (24°, 749 mm)

0·2276 g " " " " 46·2 cm³ " (26°, 749 mm).

C₂₄H₂₀O₁₂. Ber. (auf 4 OH) OH 13·62%.
Gef. OH 13·60, 13·58%.

Die Caprarsäure enthält demnach vier Hydroxylgruppen, welche derart sauer sind, daß man sie mit Lauge und Phenolphthalein titrieren kann, wobei die allerdings eintretende Orangefärbung der Lösung die Erkennung des Umschlagpunktes sehr erschwert. Der Wert wurde etwas höher als vier Hydroxylgruppen entsprechend gefunden.

Caprarsäure und Diazomethan.

1 g der analysenreinen Säure wurde mit einer ätherischen Auflösung von Diazomethan, welche aus 2 cm³ Nitrosomethylurethan in üblicher Weise bereitet worden war, übergossen. Unter Stickstoffentwicklung tritt fast vollständige Lösung ein. Es wurde nach 24 Stunden die noch Diazomethan enthaltende Lösung von ungelösten Bestandteilen filtriert, der Äther abdestilliert und die Methylierung zur Vervollständigung nochmals wiederholt. Nach fünftägigem Stehen wurde das Diazomethan und der Äther abdestilliert und der amorphe, im Vakuum zu einer gelblichen, glasigen Masse erstarrende Rückstand, der in Lauge vollständig unlöslich ist, der Analyse zu-

geführt. Die Methoxylbestimmung des Stoffes gab Methoxylwerte, die annähernd auf einen Gehalt von vier Methoxylresten hinviesen und die Azetylbestimmung zeigte, daß die beiden Azetylgruppen intakt geblieben waren.

3·708 mg Substanz gaben (nach Zeisel-Pregl) 5·87 mg AgJ
 0·0584 g " " (" Freudenberg) 0·02196 g CH₃COOH.
 C₂₈H₂₈O₁₂. Ber. (auf 4 Methoxyle) OCH₃ 22·3%,
 Gef. 20·92%.
 Ber. (auf 2 Azetylreste) CH₃CO 15·45%,
 Gef. 13·41%.

Sind diese Werte auch nur Näherungswerte, was bei der amorphen Beschaffenheit der Substanz nicht verwunderlich ist, so betrachten wir sie doch insoweit als eindeutig, als sie es gestatten, eine Aussage über die Anzahl der Methoxyl- und Azetylgruppen überhaupt zu machen.

Tetra-methyl-caprarsäure und dimethylsulfat.

0·6 g des nach vorherigem Versuch erhaltenen Caprarsäuremono-methyläther-trimethylesters wurden mit wenig Wasser übergossen und mit 15 cm³ Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge 25%iger Kalilauge bei 60° methyliert. Die Reaktion wurde in einer halben Stunde durchgeführt. Nach halbstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Äther erschöpfend ausgeschüttelt, das Extraktionsmittel mit Natriumsulfat getrocknet. Es wurden beim Abdestillieren des Äthers 0·4 g eines Öles gewonnen, welches im Exsikkator zu einem gelblichen Harze erstarrte. Die Substanz wurde, im Vakuum bei 100° getrocknet, zur Analyse gebracht.

4·678 mg Substanz gaben (nach Zeisel-Pregl) 11·33 mg AgJ.
 C₂₆H₂₆O₁₀. Ber. (auf 6 Methoxylreste) OCH₃ 37·18%.
 Gef. OCH₃ 32·00%.

Nach Wiederholung der Methylierung mit den oben angegebenen Mengen Dimethylsulfat wurde der Methoxylgehalt konstant und auch durch energische neuerliche Methylierung bei 100° nicht weiter verändert.

3·200 mg Substanz gaben (nach Zeisel-Pregl) 3·580 mg AgJ.
 CH₃O. Ber. (auf 6 Methoxylreste) OCH₃ 37·18%.
 Gef. OCH₃ 35·43%.

Durch diese Behandlungsweise werden demnach die beiden Azetylgruppen durch Methoxylgruppen verdrängt.

Da die Möglichkeit einer Kondensation durch die im Caprarsäuremolekel vorhandene Ketogruppe nicht von vorn-

herein von der Hand zu weisen war, haben wir das Molekulargewicht unseres Des-azetyl-trimethyl-äther-caprarsäure-trimethylesters untersucht und es normal gefunden.

0·1587 g Substanz in 22·10 g Benzol gaben eine Depression von 0·080°.

$C_{26}H_{28}O_{10}$. Ber. $M = 500$.

Gef. 458.

Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich den Tatsachen entsprechend, jedoch nicht ganz einwandfrei, da bekanntlich amorphe Substanzen in ihren Lösungen nicht immer den Roultischen Gesetzen gehorchen.

Der Methylierungsbefund besagt demnach in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Methode von Zerewitinoff, daß die Caprarsäure vier Hydroxylgruppen enthält, von welchen eine wahrscheinlich infolge ihrer großen Azidität eine phenolische Hydroxylgruppe ist, während die drei übrigen in Form von drei Karboxylgruppen vorliegen. Außerdem finden sich in der Flechtensäure zwei Azetylreste, welche zwei Hydroxylgruppen verschließen. Der Umstand, daß bei weiterer energischer Methylierung keine Zunahme der Methoxylgruppen über sechs — also der Zahl der von vornherein vorhandenen Hydroxylgruppen — zu erzielen ist, berechtigt zur Annahme, daß die Flechtensäure weder eine laktonartige Bindung noch eine leicht durch alkalische Medien sprengbare Ätherbrücke enthält.

Phenylhydrazon der Caprarsäure.

0·5 g Caprarsäure wurden mit 0·3 g Phenylhydrazin (2½ Mole) unter Kühlung in einem Gläschen verrieben. Unter Erwärmen verwandelt sich die Mischung in eine gelbe, klebrige Masse, die durch portionenweise Zugabe von Alkohol unter Rühren in Lösung gebracht wird. Nach viertelstündigem Stehen wird so lange verdünnte Essigsäure hinzugefügt, bis eine leichte Trübung aufzutreten beginnt. Nach längerer Zeit setzt die Kristallisation eines gelben körnigen Körpers ein, der abgesaugt 0·4 g wog und nach dem Umlösen aus Alkohol sich bei 265° im evakuierten Röhrchen zersetzte.

7·904 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0·325 cm³ N (27°, 742 mm).

$C_{30}H_{26}O_{11}N_2$. Ber. N 4·44 %.

Gef. N 4·46 %.

Anilid der Caprarsäure.

0·25 g analysenreiner Säure wurden mit 0·9 g Anilin (2 Mole) zusammengebracht und die sich anfangs klebrig anfühlende, intensiv orangegelbe Substanz so lange geknetet, bis sie in bröckelige Stückchen zerfiel. Es wurde nun mit wenig

Alkohol verrieben und nach vorsichtigem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure auf eine Nutsche gebracht und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Der Stoff wurde aus heißem Alkohol in prächtigen gelben Nadeln erhalten.

7·720 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0·185 cm³ N (27°, 749 mm).

C₁₄H₁₃O₃N. Ber. N 2·44%.

Gef. N 2·65%.

Kalischmelze der Caprarsäure.

2 g Caprarsäure wurden mit 15 g Zinkstaub und einer Auflösung von 24 g Natriumhydroxyd in 160 cm³ Wasser im Wasserstoffstrome eine Stunde am kochenden Wasserbade erhitzt. Die gelbbraune Lösung wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des mit Natriumsulfat getrockneten Lösungsmittels gewannen wir ein gelbliches Öl, welches 2 g wog und keinen Ansatz zur Kristallisation zeigte. Der Stoff wurde auf vier Sublimationsröhrchen verteilt und über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Bei 12 mm Druck destilliert unter anfänglichem Schäumen ein gelbliches Öl, welches bereits in den höhersiedenden Anteilen kristallinische Aggregate erkennen läßt. Dieser Sirup, welcher in einer Menge von 0·56 g gewonnen werden konnte, wurde mit wenig Wasser aufgeköcht, filtriert und erkalten gelassen. Aus der sich trübenden Flüssigkeit schieden sich 0·12 g gelblicher Nadeln ab, die bei 100—105° schmolzen. Durch achtmaliges Umlösen aus Wasser und verdünntem Alkohol konnte der Schmelzpunkt 122—123° erreicht werden. Um einen scharfen Schmelzpunkt zu erzielen, ist es notwendig, die Verbindung längere Zeit im Vakuum bei 100° zu trocknen. Mit Ferrichlorid in wässrig-alkoholischer Lösung zusammengebracht, ist eine stumpfe Grünfärbung wahrzunehmen. Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure wird kein Jod abgeschieden, längeres Kochen mit schwefliger Säure oder starker Bisulfitlösung verändert den Stoff in keiner Weise. Eine schwerlösliche Bisulfitverbindung konnte nicht erhalten werden. Auffallend ist die leichte Flüchtigkeit der Verbindung mit Wasserdämpfen und das bei 12 mm Druck im kochenden Wasserbade schon bedeutende Sublimationsvermögen. Auf dem Spatel erhitzt, erzeugt der Stoff einen an Salizylaldehyd erinnernden Geruch. Die Analyse des Stoffes stimmte auf die Bruttoformel C₈H₅O₃.

2·530 mg Substanz gaben (nach Pregl) 5·836 mg CO₂, 1·281 mg H₂O

0·0824 g „ „ (nach Zerewitinoff) 26·6 mg Methan (26°, 749 mm)

0·0119 g „ „ (nach Rast) in 0·0942 g Kampfer gaben eine Depression von 33° C.

C₈H₅O₃. Ber. C 63·16, H 5·30, OH 22·37% (auf 2 OH). M = 152.

Gef. C 62·91, H 5·65, OH 22·17% („ 2 OH). M = 153.

Oxim der bei 123° schmelzenden gelben Verbindung.

0.05 g Substanz wurden in verdünntem Alkohol gelöst und eine Lösung von 0.041 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0.0288 g Soda in wenig Wasser hinzugefügt. Nach 24 Stunden wird die nunmehr fast farblose Lösung im Exsikkator zur Trockene gebracht, der Rückstand mit wenig Wasser auf eine Nutsche gebracht und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.04 g. Die Rohsubstanz schmolz im evakuierten Röhrchen bei 180°, durch Umlösen aus Benzol, welches den Stoff in Form von bräunlichen Nadeln zur Abscheidung bringt, wurde der Schmelzpunkt auf 188° unter Zersetzung gebracht.

5.803 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.416 cm³ N (24°, 761 mm).
 C₄H₉O₃N. Ber. N 8.38%.
 Gef. N 8.09%.

Anilid der gelben Abbaubindung vom Schmelzpunkt 123°.

0.1 g Substanz wurde in wenig Alkohol gelöst und 0.043 g reines Anilin hinzugefügt. Die anfangs gelbe Farbe der Flüssigkeit vertieft sich und es scheiden sich rote Nadeln ab, die abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Die Verbindung zersetzt sich nach zweimaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol bei 206° im evakuierten Röhrchen. Durch kurzes Erwärmen der Verbindung mit verdünnter Salzsäure wird der ursprüngliche Körper zurückgewonnen.

2.130 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.123 cm³ N (15°, 745 mm).
 C₁₄H₁₃O₃N. Ber. N 6.17%.
 Gef. N 6.55%.

Kalischmelze des gelben Abbaukörpers vom Schmelzpunkt 123°.

Auf Grund der Grünfärbung des Stoffes mit Eisenchlorid waren wir der Ansicht, ein Brenzkatechinderivat vor uns zu haben, die Kalischmelze zeigte jedoch, daß ein Orzinabkömmling vorliegen müsse.

0.1 g Substanz wurde mit 4 cm³ H₂O und 1 g Kalilauge in einer Wasserstoffatmosphäre 8 Minuten auf 170 und hierauf 2 Minuten auf 240° (Metallbad) erhitzt. Die braungelbe Schmelze wurde mit wenig Wasser in Lösung gebracht und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es schieden sich hiebei noch größere Mengen des unveränderten Stoffes aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde im Vakuum eingengt

und der zurückbleibende Sirup unter vermindertem Druck destilliert. Es wurde so ein süß schmeckendes Öl erhalten, welches die Homofluoreszeinreaktion zeigte. Da die Verbindung nicht zur Kristallisation zu bringen war, verfahren wir nach den Angaben von Stenhouse¹⁰ und behandelten den Sirup mit überschüssigem Bromwasser und gewannen so eine kleine Menge einer sich aus Alkohol in stark lichtbrechenden Kristallen abscheidenden Substanz, welche sich mit dem bei 125° schmelzenden Pentabromorzin identisch erwies.

Der gelbe Abbaukörper ist demnach ein Orzinabkömmling.

Methylierung des gelben bei 123° schmelzenden Stoffes.

Machte es die Bestimmung der aktiven Wasserstoffe bereits sehr wahrscheinlich, daß unsere gelbe Verbindung zwei Hydroxylgruppen enthalten müsse, so waren wir doch bestrebt, diese Annahme durch Alkylierung zu erhärten.

0·4 g der Verbindung wurden mit wenig Wasser bedeckt und 50 cm³ Dimethylsulfat hinzugegeben und in kleinen Portionen nicht zu schwache Lauge unter kräftigem Schütteln zugefügt. Die Temperatur der gelben Flüssigkeit wurde zwischen 50 und 60° gehalten. Nachdem das Methylierungsmittel vollständig verschwunden war, wurde die Temperatur noch eine ½ Stunde auf 60° gehalten und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Pottasche getrocknete Lösung ließ beim Abdestillieren 0·38 g eines schwach gelblichen Öles zurück, welches nach kurzem Stehen zu eisblumenähnlichen Kristallen erstarrte. Die Verbindung wurde mit tiefsiedendem Petroläther gewaschen und im Vakuum destilliert. Nach dem Umlösen aus Petroläther und abermaliger Destillation schmolz die nunmehr farblose Substanz scharf bei 92—93°. Die Analysenzahlen stimmten auf einen Dimethyläther.

3·481 mg Substanz gaben (nach Pregl) 8·546 mg CO₂, 2·159 mg H₂O
 4·120 mg (nach Pregl) 10·148 mg CO₂, 2·592 mg H₂O
 0·0578 g (nach Zeisel) 0·1499 g AgJ
 0·0057 g (nach Rast) in 0·0533 g Kampher gaben eine Depression von 22°.

CH₃O. Ber. C 66·71, H 6·70, OCH₃ (2) 34·45%, M = 180·09.

Gef. C 66·95, H 6·94, OCH₃ (2) 34·25%, M = 194·0.

Gef. C 67·15, H 7·04.

Der Stoff enthält demnach zwei Methoxylreste, und dem gelben Abbaustoff sind demnach zwei alkylierbare Hydroxylgruppen zuzuschreiben.

¹⁰ Proc. Chem. Soc. London 20, S. 76.

Oxim des Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 93°.

0.1 g des Dimethyläthers wurde in 10 cm³ Alkohol gelöst und 0.057 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 0.057 g kalzinierte Soda, in je 2 cm³ Wasser gelöst, hinzugegeben. Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung im Vakuum eingeengt, die sich abscheidenden körnigen Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0.11 g. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol blieb der Schmelzpunkt bei 215—216° konstant (evakuiertes Röhrchen).

4.530 mg Substanz gaben (nach Dumas-Pregl) 0.300 cm³ N (23°, 759 mm).

C₁₀H₁₃O₃N. Ber. N 7.18%.
Gef. N 7.47%.

Der dritte Sauerstoff liegt demnach in Form einer Karbonylgruppe vor.

Oxydation des Dimethyläthers vom Schmelzpunkt 93°.

Eine Entscheidung darüber, ob die Karbonylgruppe in Form einer Ketogruppe oder eines Aldehydrestes vorhanden sei, konnte durch Oxydation der methylierten Verbindung herbeigeführt werden.

0.1210 g des Dimethyläthers wurden in 30 cm³ Wasser suspendiert und am kochenden Wasserbade zum Schmelzen gebracht. Durch energisches Schütteln wurde das Öl in möglichst feine Verteilung gebracht und in diese Emulsion nach dem Zusatz einer kleinen Menge Pottasche eine Auflösung von 0.07 g Kaliumpermanganat in 40 cm³ Wasser (1 Atom Sauerstoff) portionenweise eingetragen. Es tritt rasche Entfärbung ein. Nachdem der Braunstein mit schwefeliger Säure entfernt war und der mit Pottasche alkalisch gemachten Lösung mit Äther die eventuell noch vorhandenen indifferenten Stoffe entzogen worden waren, wurde die Säure nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure der Flüssigkeit in einer Rohausbeute von 0.115 g mit Äther entzogen. Nach zweimaligem Umlösen aus nicht zu stark verdünntem Alkohol wurde die Substanz in plattigen Kristallen vom Schmelzpunkt 184° im evakuierten Röhrchen erhalten.

4.331 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9.718 mg CO₂, 2.360 mg H₂O
3.370 mg (nach Zeisel-Pregl) 7.940 mg AgJ.

C₁₀H₁₂O₄. Ber. C 61.23, H 6.17, OCH 31.63%.
Gef. C 61.18, H 6.09, OCH 31.13%.

Der Dimethyläther unseres Abbaukörpers geht demnach bei der Oxydation unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms fast in quantitativer Ausbeute ohne Verlust von Kohlenstoff in eine Karbonsäure über. Es kann demnach nur ein Aldehyd vorliegen. Da unsere Oxydationssäure einen von uns an die bereits von Herzig¹¹ durch Methylieren von 1-Methyl-3,5-dioxybenzoesäure (4) mit Diazomethan und Verseifung des gebildeten Dimethyl-äther-methylesters gewonnene 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) erinnerte, führten wir einen Vergleich der beiden bei 184° im evakuierten Röhrchen schmelzenden Substanzen durch. Die Kristallgestalt war gleich, und miteinander gemischt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes. Zur Sicherheit führten wir unsere Oxydationssäure mit Diazomethan in den Methylester über.

0.01 g der Säure wurden in einem Kölbchen mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan übergossen. Unter Stickstoffentwicklung tritt sofortige Lösung ein. Nach 24 Stunden wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand in einem Röhrchen im Vakuum destilliert. Das so erhaltene Öl erstarrte sofort kristallinisch und zeigte einen Schmelzpunkt von 82–83°, während Herzig für den Methylester der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) einen Fließpunkt von 83° angibt. Der Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen liegt bei derselben Temperatur.

Es kommt demnach unserer Oxydationssäure mit Sicherheit die Konstitution der 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure zu; dem Dimethyläther vom Schmelzpunkt 93° ist die Formel des 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyds (4) (Formelbild III), zuzuschreiben und der gelbe Abbaudehyd müßte sich mit dem 1-Methyl-3,5-benzaldehyd (4) identifizieren lassen. Während der Vergleich unseres Dimethyläthers mit dem 1-Methyl-3,5-dimethoxy-benzaldehyd (4) vollständige Identität ergab, war es uns bisher nicht möglich, unseren gelben Abbaustoff mit dem entsprechenden synthetischen Aldehyd zu vergleichen, da die Versuche zur Synthese des 1-Methyl-3,5-dioxy-benzaldehyds (4) bisher gescheitert sind.

Oxydation des flüssigen Äthers.

Wie wir bereits im allgemeinen Teil kurz erwähnten, erhielten wir bei der Methylierung des rohen Abbaualdehyds neben dem festen, bei 93° schmelzenden Dimethyläther eine flüssige Verbindung, welche nur in geringer Menge vorlag und durch Aufkochen mit tiefsiedendem Petroläther dem festen Methylierungsprodukt entzogen werden konnte. Die gesammelten Petrolätherauszüge wurden vom Lösungsmittel befreit und das

¹¹ Monatsh. Chem. 24, 1903, S. 896, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 112, 1903 S. 896.

zurückbleibende Öl, welches auch nach Monaten keinen Ansatz zur Kristallisation zeigte, im Vakuum destilliert. Da die geringe Menge der uns zur Verfügung stehenden Substanz es uns unmöglich macht, die Flüssigkeit, die natürlich noch geringe Mengen des bei 93° schmelzenden Stoffes enthalten mußte, analysenrein zu gewinnen, haben wir den Stoff sofort ohne Analyse oxydiert.

0.3 g des Öles wurde in heißem Wasser suspendiert und am kochenden Wasserbade nach Zugabe von wenig Pottasche mit einer Kaliumpermanganatlösung versetzt, welche einem Atom Sauerstoff entsprach. Der abgeschiedene Braunstein wurde mit schwefliger Säure in Lösung gebracht und die mit Soda alkalisch gemachte Lösung zur Entfernung nichtsaure Stoffe mit Äther ausgeschüttelt. Nach neuerlichem Ansäuern wurden die bei der Oxydation gebildeten Säuren mit Äther aufgenommen. Es konnten so 0.25 g einer Säure gewonnen werden, welche sich aus Alkohol in Nadeln abschied und im evakuierten Röhrchen bei 180° unter Zersetzung schmolz und mit der bei 184° schmelzenden 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäure gemischt, eine starke Depression des Schmelzpunktes gab (160°).

4.129 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9.515 mg CO₂, 2.532 mg H₂O
 2.319 mg " " (" Zeisel) 6.10 mg AgJ
 3.458 mg " " 7.988 mg CO₂, 2.148 mg H₂O.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. C 62.79, H 6.70, OCH₃ 29.50%.
 Gef. C 63.00, H 6.95%.
 Gef. C 62.88, H 6.86%.

Die Verbindung unterscheidet sich demnach von der 1-Methyl-3, 5-dimethoxy-benzoesäure (4) durch den Mehrgehalt eines CH₂.

Da es nun naheliegend war, der Verbindung das Gerüste des 1, 2-Dimethyl-3, 5-dioxybenzols zugrunde zu legen, unternahmen wir eine Synthese des Stoffes.

1, 2 - D i m e t h y l - 3, 5 - d i o x y b e n z o l.

Diese Verbindung, welche bereits von Herzig und von Simon¹² durch Kernmethylierung von Orzinabkömmlingen, bzw. durch Reduktion des Kondensationsproduktes, welches aus zwei Molen Orzin und einem Mol Formaldehyd erhältlich ist, gewonnen wurde, ließ sich nach der Reduktionsmethode von Clemmensen aus Orzylaldehyd gewinnen.

7 g Orzylaldehyd wurden mit 28 g Zinkstaub, der kurze Zeit mit 20 cm³ einer 6%igen Lösung von Merkurichlorid behandelt war und hierauf auf einer Nutsche gut mit Wasser gewaschen worden war, und 50 cm³ roher Salzsäure drei Stunden

¹² Simon, Arch. Pharmaz., 1906, S. 459.

gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde mit Kaliumbikarbonat alkalisch gemacht und energisch mit Äther ausgeschüttelt.

Der Äther ließ beim Abdestillieren eine Kristallmasse (6.6 g) zurück, welche etliche Male mit wenig kaltem Wasser behandelt wurde. Diese Wasserauszüge enthielten neben geringen Mengen Orzylaldehyd das Dimethylpheniol, welches durch Eindampfen der Lösungen und Destillation im Vakuum als fast farbloses Öl erhalten wurde, das langsam zu einer schwach süßschmeckenden, Ferrichloridlösung blau färbenden, kristallinen Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt der Verbindung, welche in einer Menge von 0.5 g vorlag, lag entsprechend den Angaben von Simon bei 133—134°.

Durch Wiederholung dieser Reduktion unter Verwendung des nur mit geringen Verlusten zurückgewonnenen Orzylaldehyds wurden etliche Gramme des Phenols hergestellt.

1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4).

1.5 g des Phenols wurde mit 8 g Kaliumbikarbonat und 6 cm³ Wasser unter ständigem Durchleiten von Kohlendioxyd 6 Stunden am kochenden Wasserbade erhitzt. Das bräunliche Reaktionsgemisch wurde in wenig Wasser gelöst und ausgeäthert, um das unveränderte Phenol zu entfernen. Die wässrige Phase wurde nun angesäuert und die sich abscheidende Säure mit Äther aufgenommen. Es wurden so 0.6 g einer in Nadeln sich abscheidenden Säure gewonnen, welche nach Umlösen aus Alkohol bei 159—160° schmolz.

4.311 mg Substanz gaben (nach Pregl) 9.371 mg CO₂, 2.136 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.24, H 5.54 %.

Gef. C 59.33, H 5.54 %.

Wenn auch der Eintritt der Karboxylgruppe beim Behandeln eines metaständigen Dioxybenzols mit Kaliumbikarbonat nicht immer ausschließlich zwischen den beiden phenolischen Hydroxylresten erfolgt, sondern die eintretende Karboxylgruppe öfters eine der beiden anderen Orthostellungen zu den phenolischen Hydroxylen besetzt und so Gemische der beiden möglichen Formen auftreten, schreiben wir doch unserer Säure, auf Grund der Tatsache, daß beim Einwirken von Bikarbonat auf Orzin vorwiegend die 1-Methyl-3,5-dioxybenzoesäure (4) auftritt, die Konstitution der 1,2-Dimethyl-3,5-dioxy-benzoesäure (4) zu.

1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4).

0.2 g der Säure wurden mit 3 cm³ analysenreinem Dimethylsulfat und 30%iger Lauge bei 50—60° methyliert. Nach halbstündigem Stehen bei gelinder Temperatur wurde ausgeäthert

und so 0.1 g eines Öles erhalten, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Es wurde sofort der Verseifung zugeführt.

0.5 g des Rohesters wurden in 5 cm³ Alkohol gelöst und 1.5 g Stangenkali in 5 cm³ Wasser hinzugefügt. Nach dreistündigem Erhitzen wurde die alkalische Flüssigkeit zur Entfernung von Verunreinigungen ausgeäthert, angesäuert und neuerlich mit Äther ausgeschüttelt. Es wurden so 0.48 g einer Säure gewonnen, die noch stark mit Schmieren verunreinigt war. Durch zweimaliges Umlösen aus Alkohol wurde die Verbindung beim langsamen Erkalten in prächtigen Prismen erhalten, die im evakuierten Röhrchen bei 185° schmolzen.

2.843 mg Substanz gaben (nach Zeisel) 6.320 mg AgJ.

C₁₁H₁₄O₄. Ber. (2 OCH₃) OCH₃ 29.5%.

Gef. OCH₃ 29.36%.

Mit unserer Abbausäure vom Schmelzpunkt 182—184° gemischt, ergab sich keine Depression. Unsere Abbausäure ist demnach mit der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxy-benzoesäure (4) identisch.

Methylierung der 1,2-Dimethyl-3,5-dimethoxybenzoesäure (4).

Sowohl die durch Oxydation wie die durch Synthese gewonnene Säure gab bei der Methylierung mit Diazomethan einen öligen Ester, der nur nach langen Bemühungen kristallisiert erhalten werden konnte. Die Verbindungen schmolzen nach dem Sublimieren im Vakuum und Abpressen auf Fließpapier bei 40—41°. Miteinander gemischt, lag der Fließpunkt bei derselben Temperatur. Die Stoffe sind demnach identisch.

2.696 mg Substanz gaben (nach Zeisel) 8.400 mg AgJ.

C₁₃H₁₆O₄. Ber. OCH₃ (3 OCH₃) 41.50%.

Gef. OCH₃ 41.18%.

Orzin.

Werden die wässerigen Mutterlaugen, wie sie beim Umlösen des gelben Abbaudehyds gewonnen werden, im Vakuum eingedunstet und bei kleinem Volumen die in Wasser schwerlöslichen Bestandteile durch Filtration entfernt, so resultiert ein gelblicher Sirup, welcher süß schmeckt, mit etwas brennendem Nachgeschmack und nach Tagen keine Kristallisation erkennen ließ. Der Stoff wurde zweimal im Vakuum destilliert, dann in Wasser gelöst und mit wenig Bromwasser behandelt. Wir erhalten eine gelbliche Fällung, welche aus Alkohol in

Nadeln erhalten wurde und einen Schmelzpunkt 102° aufwies. Mit nach Lamparter¹³ erhaltenem Tribromorzin vom Schmelzpunkt 102—103° gemengt, ergab sich keine Veränderung des Schmelzpunktes. Es liegt demnach Orzin vor.

Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung aus den Erträgen der Scholz-Stiftung der Akademie der Wissenschaften in Wien durchgeführt. Wir fühlen uns verpflichtet, auch an dieser Stelle unseren ergebensten Dank für die uns zuteil gewordene Hilfe zum Ausdruck zu bringen.

¹³ Liebigs Ann. 134, 1863, S. 258.