

# Über substituierte Cumarsäuren.

(II. Mitteilung.)<sup>1</sup>

Von

W. Gruber.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. März 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 30. März 1944.)

In der I. Mitteilung wurden höher substituierte Cumarsäuren, wie sie aus vielen leicht zugänglichen synthetischen und natürlichen Cumarinen entstehen, auf ihr Verhalten bei der Destillation untersucht. Es ergab sich dabei, daß im ganzen und großen Phloroglucinderivate das Ausgangscumarin zurückliefern, während alle anderen unter den entsprechenden Druck- und Temperaturbedingungen CO<sub>2</sub> verlieren und in das zugehörige Styrol übergehen, das in einigen wenigen Fällen in seiner monomeren Form zu fassen war. In dieser Arbeit sind nun die entsprechenden O-Äthylverbindungen der trans- und cis-o-Oxyzimtsäuren der Vakuumdestillation unterworfen worden, in der Erwartung, auch hier von der Substitution abhängige Unterschiede in der Reaktionsweise aufzufinden.

Die Darstellung der cis-Äthylcumarsäuren war sehr einfach; sie gelingt durch aufspaltende Äthylierung der Cumarine mit 2 Molen Diäthylsulfat und 10 bis 20% wäßriger Kalilauge im großen Überschuß bei 60 bis 70°. Dabei entsteht primär in ausgezeichneter Ausbeute der Äthylester, den ich teils als solchen isoliert und teils im gleichen Milieu durch weiteren Zusatz von wäßriger Lauge verseift habe. — Aus der homogenen Lösung war die Cumarinsäure mittels Salzsäure fällbar und konnte je nach Löslichkeit abgesaugt oder in Äther gesammelt werden. Die beschriebenen cis-Äthylcumarinsäuren lassen sich im Vakuum (0,003 bis 10 Torr) ohne Zersetzung sublimieren oder destillieren und gehen in den einfacheren Fällen viel tiefer über als die entsprechenden trans-Verbindungen. Die cis-2-Äthoxy-6-methoxyzimtsäure (aus 5-Methoxycumarin) destilliert sogar unter Normaldruck unzersetzt und ließ sich erst mit

<sup>1</sup> I. Mitteilung Mh. Chem. **75**, 14 (1944); S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **153**, 14 (1944).

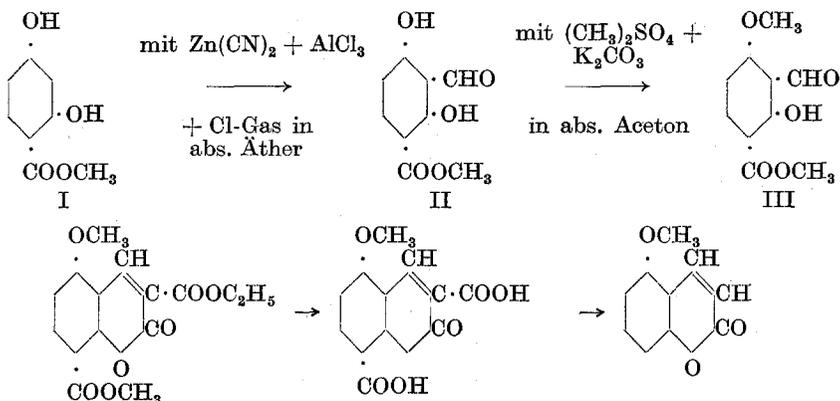
Kupferbronze in Chinolin decarboxylieren, ohne daß unter diesen extremen Bedingungen monomeres Styrol zu fassen war. Selbst durch Kochen mit Naturkupfer C in Pyridin ergab sich als Endprodukt nur eine glasig erstarrende Masse, deren Analyse auch wegen Unreinheit nicht stimmte. Auch alle anderen cis-Säuren spalten bei schlechterem Vakuum CO<sub>2</sub> ab unter Polymerisation des dabei entstandenen Styrols, wovon nur die cis-Äthylbergaptensäure eine Ausnahme macht; hier bleibt nämlich das Styrol in der monomeren Form als Öl erhalten, zeigt nach Reinigung übereinstimmende Alkoxy-O-Werte und nimmt bei der Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig die berechnete Menge Wasserstoff auf. Was die Schmelzpunkte anlangt, so liegen sie durchschnittlich um 20 bis 50° tiefer als die der trans-Verbindungen; während diese Zersetzungspunkte vorstellen, schmelzen die cis-Formen unter geringem Aufschäumen. Trotzdem erstarrt der Röhrcheninhalt beim Abkühlen sofort und schmilzt auch bei öfterer Wiederholung des Schmelzpunktes immer gleich hoch. Nachdem die Säuren im Hochvakuum übergetrieben waren, ist für diese Erscheinung auch Kristalllösungsmittel nicht verantwortlich zu machen. Im allgemeinen lösen sich die cis-Formen in Äther und Methanol viel leichter als die zugehörigen trans-Formen, was man geradezu ideal zu ihrer Trennung ausnutzen kann.

Da die auf dem eben beschriebenen Wege leicht darstellbaren cis-Formen nur in minimalen Ausbeuten in die trans-Formen übergehen, habe ich letztere aus den früher (I. Mitteilung) beschriebenen trans-o-Oxymzimtsäuren durch Äthylierung mit Diäthylsulfat und Lauge dargestellt. Es entsteht dabei natürlich wieder zuerst der Äthylester, der sich im Falle des Phloroglucinderivats Citropten nur äußerst schwer verseifen ließ, während alle anderen Ester leicht mit wäßriger Lauge bei 60° in die freie Säure übergangen. Die trans-o-Äthoxysäuren lassen sich gut aus Äther umlösen oder unterhalb ihres Schmelzpunktes im Hochvakuum von 0,003 Torr sublimieren und stellen fast weiße Verbindungen vor, die unter Zersetzung schmelzen. Durch Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe gehen sie leicht in die stereomeren cis-Formen über, wozu beim Citropten schon 5 Stunden genügte, während bei allen anderen Säuren die Umlagerung auch nach 50 Stunden Bestrahlungsdauer nur bis etwa 65% fortgeschritten war.

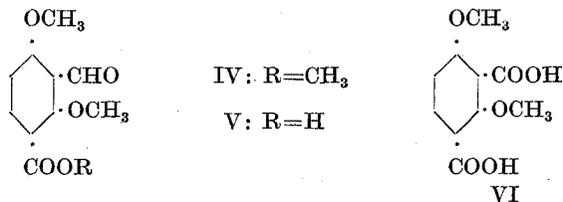
Da die trans-o-Oxymzimtsäuren von Phloroglucinderivaten bei der Vakuumdestillation Ringschluß erleiden, lag die Vermutung nahe, daß unter denselben Bedingungen die o-Äthoxyverbindung aus Citropten wenigstens in die cis-Form umklappen würde, da ja Ringschluß unmöglich ist. Trotz weitester Variation von Druck und Temperatur (0,003 bis 10 Torr, 150 bis 270°) gelang es nicht, aus dem Destillat die cis-Säure zu isolieren, die infolge ihrer Löslichkeitseigenschaft leicht abzutrennen gewesen wäre. Waren die Bedingungen so gewählt, daß die trans-Form

destillierte und nicht sublimierte, so trat partielle Decarboxylierung ein und es ging neben unveränderter Säure ein in Alkalien unlösliches Öl über, das bald kristallisierte und sich gut aus Äther bis zur völligen Reinheit umlösen ließ (Schmp. 58 bis 60°). Dieses Produkt stellt ein höheres Polymerisat des Styrols vor, daß auch durch zersetzende Destillation der eis-Säure erhältlich war und mit jenem durch Analyse und Mischprobe identifiziert wurde. Alle anderen untersuchten trans-Säuren ergaben bei der decarboxylierenden Destillation glasig erstarrende Massen mit schlechten Analysenwerten, die nur polymere Styrole vorstellen können.

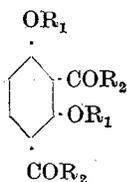
Die Synthese des in dieser Arbeit verwendeten 5-Methoxycumarins wurde von *H. A. Shah* und *R. C. Shah*<sup>2</sup> beschrieben und verläuft über die unten skizzierten Stufen:



Den genannten Autoren ist offenbar entgangen, daß bei der *Claisen*-schen Methylierung von II mit Dimethylsulfat und Pottasche in absol. Aceton außer dem Hauptprodukt III noch in geringerer Menge ein Nebenprodukt entsteht, das ich durch vollkommene Aufarbeitung der Acetonmutterlauge und Reinigung der Substanz durch Vakuumdestillation und Umlösen aus Äther gewinnen konnte. Die Methoxybestimmung nach *Zeisel* legte die Vermutung nahe, daß es sich hier um den Dimethyläther IV handelt, was durch Abbau auch bestätigt werden konnte.



<sup>2</sup> J. chem. Soc. London 1938, 1832.



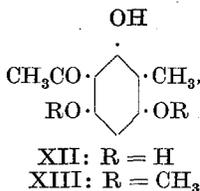
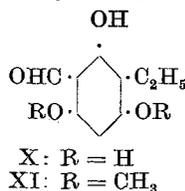
VII:  $R_1 = H, R_2 = OH.$

VIII:  $R_1 = CH_3, R_2 = OCH_3$

IX:  $R_1 = CH_3, R_2 = HNC_6H_5$

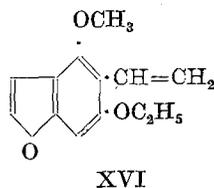
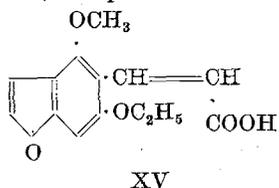
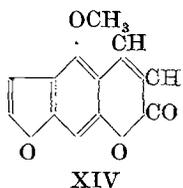
Durch Behandlung von IV mit warmer wäßriger 5%iger Kalilauge stellte ich die freie 2,4-Dimethoxy-3-formylbenzoesäure V dar, die durch die Oxydation mittels Kaliumpermanganat in die 2,4-Dimethoxybenzoldicarbonsäure-(1,3) VI überging. Da die Verbindung VI keinen definierten Schmelzpunkt besitzt, habe ich sie nach *E. Späth* und *O. Pesta*<sup>3</sup> über ihr Säurechlorid in das Dianilid IX verwandelt, das sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt mit einer synthetischen Probe als identisch erwies. Die 2,4-Dioxybenzoldicarbonsäure-(1,3) VII war glatt auf dem von *Senhofer* und *Brunner*<sup>4</sup> angegebenen Wege zu erhalten und wurde durch Behandeln mit kochender überschüssiger ätherischer Diazomethanolösung in ihren Dimethylätherdimethylester VIII übergeführt. Durch mehrstündiges Kochen dieses Esters mit einem Überschuß von Anilin entstand in guter Ausbeute das Dianilid IX.

Es verdient der Erwähnung, daß bei der Methylierung des Phloroglucinderivats X unter denselben Bedingungen nur der 2,4-Dimethoxy-6-oxy-5-äthylbenzaldehyd XI entsteht und kein höherer Methyläther zu isolieren war; genau so verhält sich auch die Verbindung XII bei der *Claisenschen* Methylierung, die lediglich den Dimethyläther XIII liefert.



**Experimenteller Teil.**

Bergapten (XIV).  
 (Schmp. 181 bis 183°.)



<sup>3</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 853 (1934).

<sup>4</sup> S.-B. Akad. Wiss. Wien **80**, II, 505. — S. auch *Errera*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 2797 (1899).

cis-Äthylbergaptensäure (cis-2-[4-Methoxy-6-äthoxycumaronyl]-acrylsäure XV: aus 76,5 mg Bergapten durch Schütteln mit 1 ccm Diäthylsulfat und 4 ccm 10%iger wäßriger Kalilauge (das sind zirka 8 Mole Überschuß) bei 70° und nachfolgender Verseifung des Äthylesters (Öl) mit wäßriger Kalilauge. Nach dem Ansäuern wurde mit Äther erschöpft und der Abdampfrückstand aus Äther umgelöst. Die Säure, die schon *Pomeranz*<sup>5</sup> erhielt, schmolz bei 139 bis 142° (Vak. Röhrechen). Ausbeute 68,2 mg.

$C_{14}H_{14}O_5$ . Ber. 12,20 Alkoxy-O. Gef. 12,06 Alkoxy-O.

Während diese Transsäure bei einem Druck unter 10 Torr unzersetzt destilliert, gibt sie im Wasserstrahl-Vakuum bei 180 bis 190° Luftbadtemperatur unter Aufschäumen  $CO_2$  ab, wobei das entstehende Styrol XVI in seiner monomeren Form zu fassen war. Zur Reinigung wurde die äther. Lösung zweimal mit 10 ccm 2%iger Kalilauge durchgeschüttelt und das im Äther verbleibende Öl im Vakuum (0,01 Torr, 120 bis 130°) destilliert. Ausbeute 59,7 mg.

$C_{13}H_{14}O_3$ . Ber. 14,66 Alkoxy-O. Gef. 14,42 Alkoxy-O.

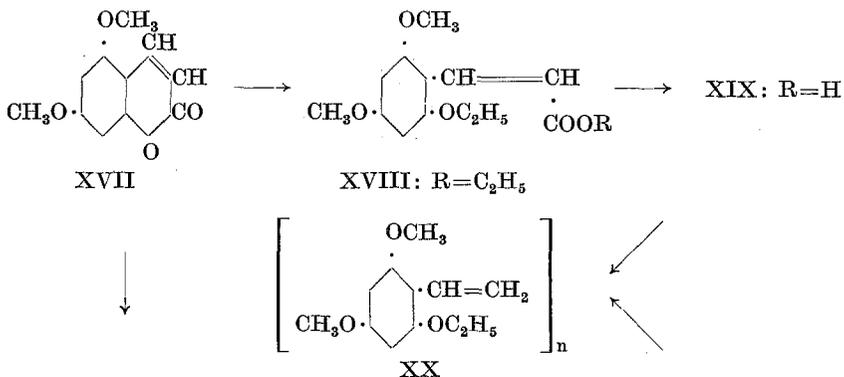
Bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig nahmen 23,5 mg Styrol 4,80 ccm Wasserstoff (760 Torr, 0°) auf; während sich für 2 Doppelbindungen 4,83 ccm berechnen.

### Citropten (XVII).

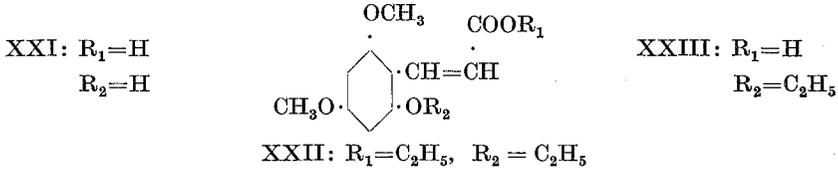
(Schmp. 146 bis 148°.)

cis-Äthylcitroptensäureäthylester (cis-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure-äthylester XVIII: 1,30 g Citropten wurden in 11 ccm 20%iger wäßriger Kalilauge suspendiert, 5 ccm Diäthylsulfat zugesetzt und bei 70° geschüttelt; das Zusetzen und Schütteln wurde noch zweimal wiederholt, wobei die Kristalle einem Öl, dem Äthylester XVIII, Platz machten. Nach Abtrennung des Öls wurde vakuum-destilliert (0,02 Torr, 130 bis 140° Luftbad) und aus Äther umgelöst. Schmp. nach dem Trocknen im Hochvakuum: 102 bis 104°, Ausbeute 1,05 g.

$C_{15}H_{20}O_5$ . Ber. 22,80 Alkoxy-O. Gef. 22,47 Alkoxy-O.



<sup>5</sup> Mh. Chem. 12, 384 (1891).



cis-Äthylcitroptensäure (cis-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure XIX) aus 1,00 g Ester XVIII durch Digestion mit 25 ccm 5%iger wäßriger Natronlauge am Wasserbad bis zur vollständigen Lösung. Um Spuren Ausgangsmaterial zu entfernen, wurde die alkalische Lösung mit Äther geschüttelt, die Unterlauge nach Ansäuern mit frischem Äther extrahiert und der Extrakt bis zum konstanten Schmelzpunkt von 169 bis 171° aus Äther umgelöst. Ausbeute 0,80 g. Die Säure sublimiert bei 0,03 Torr und 160 bis 170° Luftbad unzersetzt in kompakten, blaßgelben Quadern.

$C_{13}H_{16}O_5$ . Ber. 19,02 Alkoxy-O. Gef. 18,89 Alkoxy-O.

Die Säure ist decarboxylierbar, wenn man sie unter gleichem Vakuum auf 230 bis 240° anheizt. Neben unzersetzttem Ausgangsmaterial destilliert ein bald erstarrendes Öl, das in Alkohol leicht, in Äther schwer löslich ist. Es läßt sich aus der ätherischen Lösung mit 2%iger Lauge nicht entfernen, wodurch es leicht gänzlich rein zu erhalten ist. Nach dem Umlösen aus Äther blieb der Schmp. konstant bei 58 bis 60°. Ausbeute 101 mg aus 325 mg Säure.

$C_{12}H_{16}O_3$ . Ber. 23,05 Alkoxy-O. Gef. 23,10 Alkoxy-O.

Während bei der katalytischen Hydrierung mit Pd-Tierkohle in Eisessig 24,4 mg monomeres Styrol 2,63 ccm Wasserstoff (770 Torr, 0°) aufnehmen müßten, sind tatsächlich nur 0,97 ccm Wasserstoff absorbiert worden.

trans-Äthylcitroptensäure (trans-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure) XXIII: aus 422 mg trans-2-Oxy-4, 6-dimethoxyzimtsäure (XXI) durch Schütteln mit 4 ccm Diäthylsulfat und 7,5 ccm 20%iger wäßriger Kalilauge (= 10 Mole Überschuß) bei 70° und Erwärmen des dabei entstandenen Öls (= Äthylester XXII) mit 5 ccm 20%iger Lauge. Der Ester XXII verseift unter den gleichen Bedingungen äußerst schwer im Gegensatz zu allen in dieser Arbeit beschriebenen cis- und trans-Säureestern anderer Substitution. Zur Abtrennung des unverseiften Esters wurde die alkalische Lösung mit Äther durchgeschüttelt und die Unterlauge nach dem Ansäuern mit frischem Äther erschöpft. Der Abdampfdruckstand ging im Hochvakuum bei 150 bis 160° über und schmolz nach dem Umlösen aus Äther bei 106 bis 108°. Ausbeute an trans-2-Äthoxy-4, 6-dimethoxyzimtsäureäthylester XXII: 252 mg.

$C_{15}H_{20}O_5$ . Ber. 23,18 Alkoxy-O. Gef. 22,90 Alkoxy-O.

Die so gewonnene Säure sublimiert bei 0,003 Torr und 170 bis 180° Luftbad in derben, quaderförmigen Kristallen, die bei 186 bis 188° unter Aufschäumen (Vak.-Röhrchen) schmelzen; Ausbeute 112 mg.

$C_{13}H_{16}O_5$ . Ber. 19,02 Alkoxy-O. Gef. 18,94 Alkoxy-O.

Beim Destillationsversuch aus einem auf 230 bis 250° angeheizten Luftbad unter 0,003 Torr tritt teilweise Zersetzung ein, wobei neben unveränderter trans-Säure ein bald erstarrendes Öl übergang. Schmp. nach Abtrennung der Säure und Umlösen aus Äther: 58 bis 60°. Diese Verbindung ergab in

der Mischprobe mit dem aus der cis-Säure erhaltenen Produkt keine Depression und zeigte dieselben Analysenwerte:

$C_{12}H_{16}O_3$ . Ber. 23,05 Alkoxy-O. Gef. 23,16 Alkoxy-O.

21,4 mg nahmen beim Schütteln mit Wasserstoff und Pd-Tierkohle in Eisessig nur 0,83 ccm unter Normalbedingungen auf, während sich 2,31 ccm für das einfache Molekül errechnen.

UV-Bestrahlung: 69,5 mg wurden in 50 ccm 80%igem Methanol gelöst und in einer Entfernung von zirka 25 cm während 20 Stunden mit der Quecksilberdampflampe bestrahlt, dann am Wasserbad eingeeengt und zweimal aus Äthanol umgelöst. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen cis-Säure lag dann bei 166 bis 168° und gab keine Depression mit der direkt aus Citropten durch aufspaltende Äthylierung erhaltenen cis-Form.

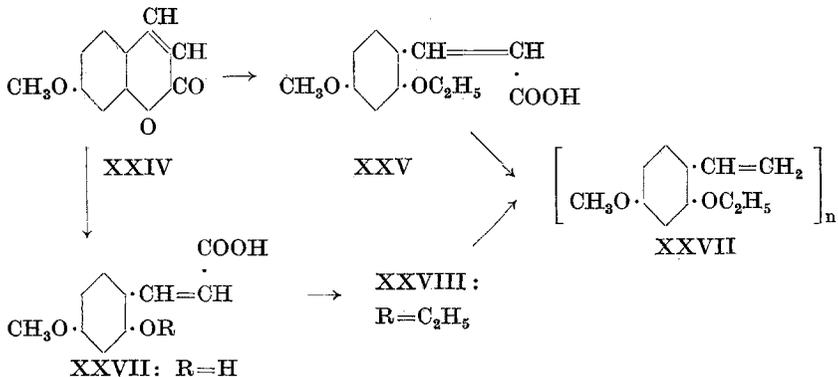
### 7-Methoxycumarin (XXIV).

(Herniarin, Schmp. 117 bis 119°.)

cis-Äthylherniarinsäure (cis-2-Äthoxy-4-methoxyzimtsäure) XXV: durch aufspaltende Äthylierung von 1,00 g XXIV mit 4,5 ccm Diäthylsulfat und 12 ccm 20%iger wäßriger Kalilauge bei 70°. Der primär entstandene Äthylester wurde durch weiteres Erwärmen mit derselben Lauge verseift und zur Gewinnung der freien Säure nach dem Erkalten angesäuert und ausgeäthert. Der Abdampfrückstand ließ sich bei 0,03 Torr und 140 bis 150° Luftbad unzersetzt destillieren und war nach dem Umlösen aus Methanol analysenrein. Ausbeute 759 mg, Schmp. 137 bis 139°. Weißes Kristallmehl, leicht löslich in Methanol.

$C_{12}H_{14}O_4$ . Ber. 14,39 Alkoxy-O. Gef. 14,32 Alkoxy-O.

Bei der Destillation unter 10 Torr und 160 bis 170° tritt unter Aufschäumen  $CO_2$ -Abspaltung zum Styrol ein, das als glasig erstarrendes Öl bereits polymerisiert ist und schlechte Analysenwerte zeigt. Der Brechungsindex einer mit Lauge gereinigten und neuerlich destillierten Probe lag bei 1,428 (*Abbe*).



trans-Äthylherniarinsäure (trans-2-Äthoxy-4-methoxyzimtsäure) XXVI: 320 mg trans-2-Oxy-4-methoxyzimtsäure XXVII (Schmp. 174 bis 177°) wurden in 2,35 ccm 20%iger wäßriger KOH gelöst, mit 1,3 ccm Diäthylsulfat versetzt und bei 70° kräftig geschüttelt; der dabei entstandene Ester

verseifte leicht mit 5 cem obiger Lauge durch Erwärmen auf 60° während 5 Stunden; nach Erkalten und Ansäuern wurde die Säure mit Äther abgetrennt. Schmp. nach Sublimation im Hochvakuum und Umlösen aus Äther 191 bis 193° (Aufschäumen, Vak.-Röhrchen).

$C_{12}H_{14}O_4$ . Ber. 14,39 Alkoxy-O. Gef. 14,21 Alkoxy-O.

Die Säure decarboxyliert unter 10 Torr zum gleichen polymeren Styrol wie die cis-Säure. Brechungsindex (*Abbe*) 1,424. Durch Bestrahlung mit der UV-Lampe während 34 Stunden (in 80%igem Methanol gelöst) ging sie glatt in die cis-Form über, die durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde.

### 5-Methoxycumarin (XXIX).

(Schmp. 85 bis 87°.)

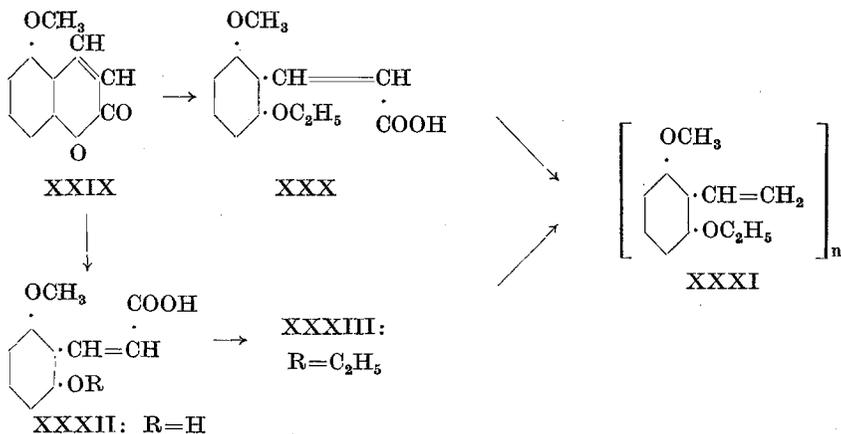
Die einzelnen Derivate von 5-Methoxycumarin wurden in der schon öfter angegebenen Weise dargestellt.

cis-2-Äthoxy-6-methoxyzimtsäure XXX: Schmp. 114 bis 116° (Äther-Petroläther). Ausbeute 256 mg aus 300 mg XXIX, unter Normaldruck unzersetzt destillierbar.

$C_{12}H_{14}O_4$ . Ber. 14,39 Alkoxy-O. Gef. 14,09 Alkoxy-O.

Durch Decarboxylierung in Chinolin und Cu-Bronze entstehen nur Zersetzungsprodukte und keine einheitliche Substanz.

trans-2-Äthoxy-6-methoxyzimtsäure XXXIII: Schmp. 142 bis 144° (Äther). Ausbeute 86 mg aus 124 mg XXXII, nur im Hochvakuum unzersetzt destillierbar. Die Säure decarboxyliert erst bei 10 Torr und ergibt ein öliges Destillat, das sofort verharzt und wahrscheinlich polymeres Styrol XXXI vorstellt.



Nebenprodukt bei der Synthese von 5-Methoxycumarin.

Isolierung: Das bei der *Claisenschen* Methylierung mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton entstandene Hauptprodukt, der 4-Methoxy-2-oxy-3-formylbenzoesäuremethylester III, wurde samt den anorganischen Substanzen abgesaugt und die Acetonmutterlauge im Vakuum bei 60 Torr am Wasserbad zur Trockne gedampft, der Rückstand bei 0,01 Torr frak-

tioniert. Die Fraktion, die unterhalb 130° Luftbadtemperatur übergang, wurde zweimal aus Äther umgelöst. Weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 63 bis 66°. Ausbeute 1,00 g bei der Methylierung von 8,05 g II und 16 g Dimethylsulfat, 27 g Pottasche in 250 ccm abs. Aceton.

$C_{11}H_{12}O_5$ . Ber. 41,52  $CH_3O$ . Gef. 41,47  $CH_3O$ .

Abbau des 2,4-Dimethyl-3-formylbenzoesäuremethylesters IV: 805 mg wurden mit 20 ccm 5%iger wäßriger KOH versetzt und bei zirka 60° bis zur vollständigen Lösung digeriert, wozu 5 Stunden nötig waren. Nach dem Erkalten wurde mit Äther erschöpft, um Spuren unverseiften Esters zu entfernen, dann angesäuert und die freie, 2,4-Dimethoxy-3-formylbenzoesäure V ausgeäthert. Zur Reinigung wurde zweimal aus viel Äther umgelöst und zur Analyse im Hochvakuum (0,003 Torr) bei 170 bis 180° Luftbad sublimiert. Schmp. 186 bis 188°. Ausbeute 650 mg (93% d. Th.).

$C_{10}H_{10}O_5$ . Ber. 29,53  $CH_3O$ . Gef. 29,42  $CH_3O$ .

600 mg der Säure wurden in 200 ccm n/10-Natronlauge gelöst und bei 50° ccm-weise n/10-KMnO<sub>4</sub>-Lösung zugesetzt. Für die eingesetzte Menge berechnen sich 99 ccm Permanganatlösung, während tatsächlich nach Zusatz von 105 ccm die Entfärbung nur mehr äußerst langsam vor sich ging. Zur Aufarbeitung wurde mit SO<sub>2</sub>-Wasser entfärbt und nach Ansäuern mit Äther extrahiert. Die so erhaltene 2,4-Dimethoxybenzoldicarbonsäure-(1,3) VI schmolz bei 215 bis 220° unter Aufschäumen und wurde zwecks Charakterisierung in ihr Dianilid übergeführt. 200 mg gut getrockneter Säure wurden mit 7 ccm über Bienenwachs destilliertem Thionylchlorid versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Überschusses von Thionylchlorid an der Wasserstrahlpumpe ging das Säurechlorid bei 0,003 Torr und 120 bis 130° als viskoses Öl über, das sofort roh in Äther mit 1 ccm Anilin versetzt wurde. Unter heftiger Reaktion schied sich das Dianilid in Form weißer Kristalle aus, die, in Äther gelöst, mit 10%iger Salzsäure und hierauf mit 10%iger NaOH gewaschen wurden. Der Abdampfrückstand schmolz dann sofort bei 207 bis 209°. Zur Analyse wurde wenig aus Methanol umgelöst und dann im Hochvakuum bei 60° getrocknet.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$ . Ber. 16,48  $CH_3O$ . Gef. 16,45  $CH_3O$ .

Synthese der 2,4-Dimethoxybenzoldicarbonsäure-(1,3): 1,00 g 2,4-Dioxybenzoldicarbonsäure-(1,3)<sup>3</sup> wurden mit einem Überschuß ätherischer Diazomethanolösung 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und nach dem Erkalten solange mit 1%iger Lauge geschüttelt, bis auf Ansäuern keine Trübung mehr kam. Nach dem Abdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das unter 0,02 Torr bei 110 bis 120° Luftbad übergang und den Dimethylätherdimethylester VIII vorstellt. Ausbeute 360 mg.

$C_{12}H_{14}O_6$ . Ber. 48,82  $CH_3O$ . Gef. 48,45  $CH_3O$ .

306 mg Ester VIII wurden 3 Stunden mit 2 ccm Anilin gekocht, nach dem Erkalten in Äther aufgenommen und das überschüssige Anilin mit 10%iger Salzsäure entfernt. Der Abdampfrückstand war nach dem Umlösen aus Äther analysenrein. Schmp. 206 bis 208°.

$C_{22}H_{20}O_4N_2$ . Ber. 16,48  $CH_3O$ . Gef. 16,40  $CH_3O$ .

Im Gemisch mit der Abbausubstanz trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.