

Zur Kenntnis der Amyrine III

Zur Konstitution des Sapotalins und des Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$

Von

OTTO BRUNNER, HANS HOFER und ROSA STEIN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juni 1933)

In unserer letzten Mitteilung¹ haben wir über die Produkte berichtet, welche wir bei der Dehydrierung der *Amyrine* mittels Selen nach der bewährten DIELSSCHEN Methode erhalten haben. Wir konnten hiebei vier Körper isolieren, deren Einheitlichkeit sicher und einwandfrei festgestellt werden konnte: das Sapotalin $C_{13}H_{14}$, einen kristallisierten Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{16}$, einen weiteren kristallisierten Kohlenwasserstoff vom Fp. 304—305° und schließlich ein Naphthol $C_{13}H_{14}O$. Alle diese Körper stimmen in ihren Schmelzpunkten wie in denen ihrer Derivate völlig mit den Dehydrierungsprodukten überein, welche von verschiedenen anderen Autoren² bei einer ganzen Reihe von Naturstoffen aus der Gruppe der Triterpene und Sapogenine erhalten wurden. Sie sind — wenn man von dem Kohlenwasserstoff vom Fp. 304—305°, für den die Identität wohl wahrscheinlich, aber noch nicht exakt bewiesen ist, vorläufig noch absieht — sicher mit diesen identisch.

Im nachfolgenden berichten wir über die Ergebnisse unserer Untersuchungen hinsichtlich der Konstitution der beiden erstgenannten Verbindungen. Beide Körper wurden zwar inzwischen schon von anderer Seite aufgeklärt und synthetisiert^{3, 4, 5}; da wir zum Unterschied von diesen Forschern jedoch auf ganz anderem Wege zu den gleichen Resultaten gelangten, veröffentlichen wir ebenfalls unsere Ergebnisse.

Bei der Oxydation nach WEISSGÄRBER und KRUBER mit Kaliumferri-

¹ BRUNNER, HOFER und STEIN, Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 293, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 671.

² Literaturzitate siehe II. Mitteilung.

³ RUZICKA und EHMANN, Helv. chim. Acta 15, 1932, S. 140.

⁴ SPÄTH und HROMATKA, Monatsh. Chem. 60, 1932, S. 117, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 141, 1932, S. 117.

⁵ RUZICKA, EHMANN und MÖRGEL, Helv. chim. Acta 16, 1933, S. 314.

zyanid erhielten Ruzicka und Mitarbeiter⁶ aus dem Sapotalin, für welches sie die Formel $C_{13}H_{14}$ feststellen konnten, eine Naphthalintrikarbonsäure, woraus sich für den Kohlenwasserstoff die Formel eines Trimethylnaphthalins ergibt. Die Stellung der drei Methylgruppen ermittelten sie nun so, daß sie einfach sämtliche 14 isomere Trimethylnaphthaline auf synthetischem Wege darstellten und mit dem aus den Naturprodukten gewonnenen Kohlenwasserstoff verglichen. Hierbei erwies sich das 1,2,7-Trimethylnaphthalin mit dem Sapotalin identisch.

Unabhängig von ihnen beschäftigten sich auch Späth und Hromatka⁴, welche das Sapotalin bei der Dehydrierung des Gypsophilasapogenins erhalten hatten, mit der Aufklärung und Synthese dieses Dehydrierungsproduktes. Sie oxydierten zunächst den Kohlenwasserstoff mit Kaliumpermanganat und erhielten hierbei als Oxydationsprodukte Mellophansäure und Trimellithsäure. Damit war die Zahl der in Betracht zu ziehenden Isomeren auf drei eingeschränkt; die Synthese des 1,2,7-Trimethylnaphthalins, welches als erstes dargestellt wurde, zeigte ebenfalls volle Übereinstimmung mit dem natürlichen Sapotalin.

In beiden Fällen war die Synthese auf dem gleichen Wege durchgeführt worden: als Ausgangsmaterial wurde der β -(*p*-Tolyl)-äthylalkohol verwendet, welcher in das Bromid übergeführt und dann mit Natriummethylmalonester zur Reaktion gebracht wurde. Die durch Verseifung und Dekarboxylierung daraus erhaltene α -Methyl- γ -(*p*-tolyl)-buttersäure gab als Chlorid den Ringschluß zum 2,7-Dimethyl-1-keto-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin, welches nach der Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid und der darauffolgenden Dehydrierung das 1,2,7-Trimethylnaphthalin gab.

Wir haben das Sapotalin zunächst mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung in der Kälte behandelt und so das schön kristallisierende Sapotalinchinon erhalten. Dieses Chinon ist seinen Eigenschaften zufolge ein 1,4-Chinon; aus der Bildung eines solchen folgt, daß zumindest in einem der beiden Ringe des Naphthalinkernes die 1,4-Stellung unbesetzt sein muß. Durch vorsichtige Oxydation dieses Chinons mit Kaliumpermanganat gelang es uns dann weiter, den sauerstoffhaltigen Ring aufzusprengen und als Oxydationsprodukt eine Säure zu erhalten, welche sich auf Grund der Analyse als Dimethyl- oder Äthylphthalsäure erwies. Von den vier möglichen isomeren Dimethylphthalsäuren sind bisher nur drei in der Literatur beschrieben: die 3,5-⁷, 3,6-⁸ und 4,5-⁹-Dimethylphthalsäure. Die erhaltene Abbausäure erwies sich aber mit keiner dieser drei Säuren identisch. Wir haben daher die noch unbekannte 3,4-Dimethylphthalsäure synthetisiert,

⁶ Ruzicka, Huyser, Pfeiffer und Seidel, Liebigs Ann. 471, 1929, S. 21.

⁷ Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 1898, S. 810.

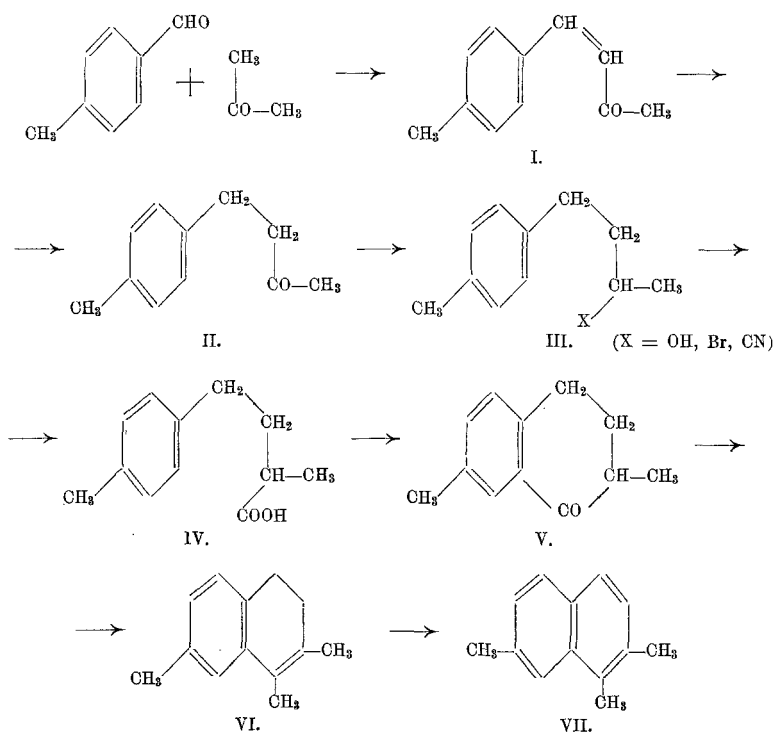
⁸ Freund und Fleischer, Liebigs Ann. 411, 1916, S. 16.

⁹ Coffey, Rec. trav. chim. 42, 1923, S. 387.

indem wir 1,2-Dimethyl-butadien mit Maleinsäureanhydrid kondensierten¹⁰ und das entstandene 3,4-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid¹¹ durch Dehydrierung nach WILLSTÄTTER und EINHORN¹² mit der genau berechneten Menge Brom in das 3,4-Dimethylphthalsäureanhydrid überführten. Dieses erwies sich nun mit dem Anhydrid der Abbausäure identisch.

Auf Grund dieser Oxydationsprodukte konnte dem Sapotalin nur mehr die Formel eines 1,2,6- oder 1,2,7-Trimethylnaphthalins zukommen. Das erstere war aber bereits von BAYER und VILLIGER¹³ aus dem Ionen durch erschöpfende Bromierung erhalten worden und war vom Sapotalin verschieden. Somit blieb für das Sapotalin nur mehr die Formel des 1,2,7-Trimethylnaphthalins übrig.

Die Synthese dieser Verbindung nahmen wir auf folgendem Wege vor:



¹⁰ Vgl. DIELS und ALDER, Liebigs Ann. 470, 1929, S. 101.

¹¹ FARMER und WARREN, Journ. Chem. Soc. London 1931, S. 3221; C. 1932 I, S. 1075.

¹² WILLSTÄTTER und EINHORN, Liebigs Ann. 280, 1893, S. 91.

¹³ BAYER und VILLIGER, Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 2447.

p-Tolylaldehyd wurde mit Azeton zum 4-(*p*-Tolyl)- Δ^3 -butanon-(2) (Formel I) nach GATTERMANN¹⁴ kondensiert und dieses durch katalytische Reduktion zum 4-(*p*-Tolyl)-butanon-(2) (Formel II) hydriert. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol wurde daraus das 4-(*p*-Tolyl)-butanol-(2) (Formel III, X = OH) gewonnen, welches mit Bromwasserstoff-Eisessig in das Bromid übergeführt (III, X = Br) wurde. Dieses wurde durch Kochen mit alkoholischer Kaliumcyanidlösung in das Nitril (III, X = CN) umgesetzt. Die durch Verseifung desselben erhaltene α -Methyl- γ -(*p*-tolyl)-buttersäure (IV) gab dann bei der Wasserabspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure nach Limpricht¹⁵ das 2, 7-Dimethyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydronaphthalin (V), welches nach dem Umsetzen mit Methylmagnesiumjodid das Dihydronaphthalin der Formel VI und bei der Dehydrierung mit Selen das 1, 2, 7-Trimethylnaphthalin (VII) ergab.

Der Versuch, das ungesättigte Keton I direkt mit Natrium und Alkohol in das Butanol III überzuführen, schlug fehl, da hiebei zum größten Teil Verharzung eintrat. Ebenso führten auch Versuche zur Abkürzung der Synthese durch direkte Anlagerung von Blausäure an die Ketogruppe der Verbindungen I und II und darauffolgende Verseifung der gebildeten Zyanhydrine zu den entsprechenden Oxysäuren zu keinen brauchbaren Resultaten.

Die Konstitution des zweiten Kohlenwasserstoffes $C_{14}H_{16}$, welcher ebenfalls im vorletzten Heft der *Helv. Chim. acta* von RUZICKA und Mitarbeitern⁵ geklärt und synthetisiert werden konnte, fanden wir ebenfalls in vollster Übereinstimmung mit diesen Autoren als 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphthalin.

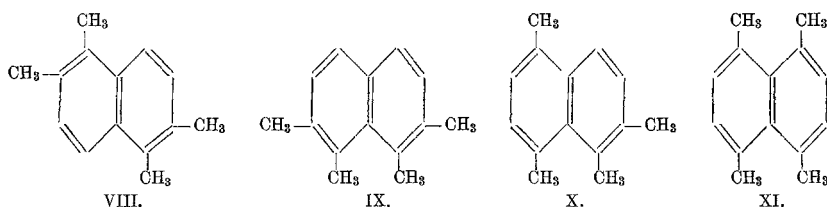
Auch hier gingen RUZICKA und Mitarbeiter wieder so vor, daß die wahrscheinlichsten Tetramethylnaphthaline synthetisiert wurden, von denen das oben genannte mit dem Dehydrierungskohlenwasserstoff identisch war. Die Synthese erfolgte, indem durch Einwirkung von Äthylenoxyd auf vic.-*o*-Bromxylol der (2, 3-Dimethylphenyl)-äthylalkohol dargestellt und dieser ganz analog der Sapotalinsynthese weiter verarbeitet wurde.

Wir haben — um zunächst die Zahl der Seitenketten festzustellen und eine engere Auswahl an Isomeren zu bekommen — auch hier zuerst das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Oxydationsmittel untersucht. Als wir unter den gleichen Bedingungen, die uns beim Sapotalin zum Sapotalinchinon führten, mit Chromsäure in der Kälte oxydierten, konnten wir nicht eine Spur

¹⁴ GATTERMANN, Liebigs Ann. 347, 1906, S. 361; vgl. VORLÄNDER, *ibid.* 294, 1896, S. 275.

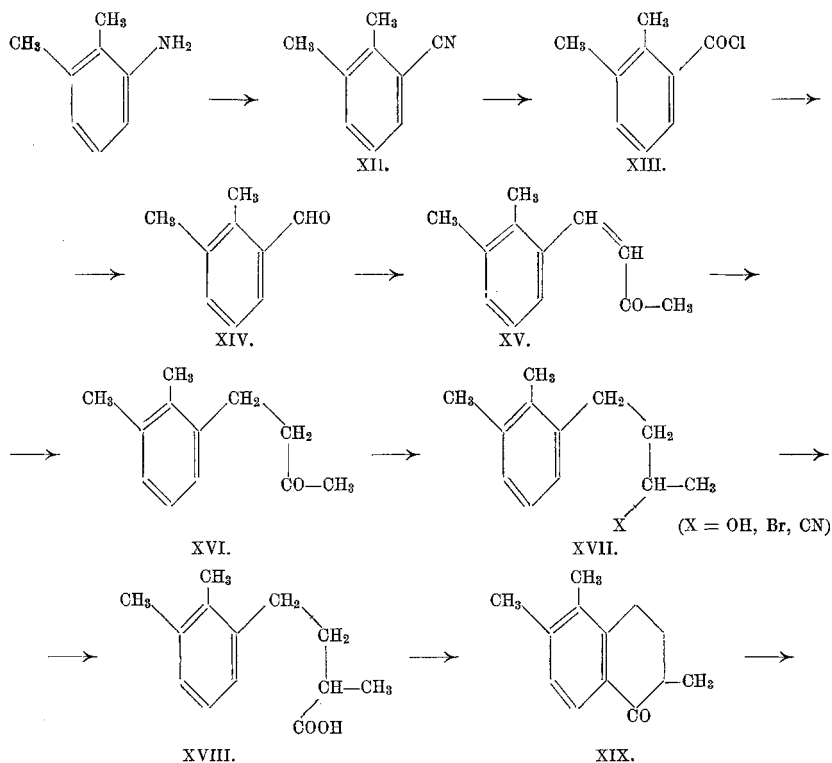
¹⁵ LIMPRICHT, Liebigs Ann. 312, 1900, S. 101.

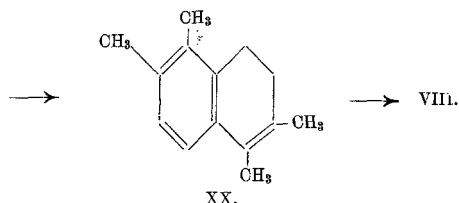
eines Chinons erhalten. Dies ließ den Schluß zu, daß wohl in jedem der beiden Ringe des Naphthalinkernes zumindest je eine α -Stellung durch eine Seitenkette besetzt sein mußte. Eine weitere Entscheidung brachte die Oxydation des Kohlenwasserstoffes mit Kaliumpermanganat, bei der aus dem Reaktionsprodukt ausschließlich Mellophansäure erhalten werden konnte. Daraus folgte, daß die überzähligen vier Kohlenstoffatome in Form von vier Methylgruppen vorhanden sein mußten. Für den Kohlenwasserstoff kamen daher nur mehr die Formeln VIII—XI



in Betracht.

Die Synthese des 1,2,5,6-Tetramethylnaphthalins (VIII) führten wir auf folgendem Wege durch:





Ausgehend vom vic.-*o*-Xylidin wurde durch Diazotieren und Verkochen mit Kaliumkupferzyanür das 2, 3-Dimethyl-benzonitril (XII) gewonnen, welches nach dem Verseifen die 2, 3-Dimethyl-benzoesäure gab. Das Chlorid der letzteren (XIII) wurde dann nach der bekannten ROSENMUNDSCHE Aldehydsynthese zum Aldehyd XIV reduziert und dieser in schwach alkalischer wässriger Lösung mit Azeton zum 4-(2, 3-Dimethylphenyl)- Δ^8 -butenon-(2) (Formel XV) kondensiert. Letzteres wurde dann katalytisch zur Verbindung XVI hydriert, welche bei der darauffolgenden Reduktion mit Natrium und Alkohol in das 4-(2, 3-Dimethylphenyl)-butanol-(2) (Formel XVII, X = OH) überging. Durch Austausch des Hydroxyls gegen Brom und weiter gegen Zyan wurde die α -Methyl- γ -(2, 3-dimethylphenyl)-buttersäure (XVIII) erhalten, welche beim Ringschluß das 2, 5, 6-Trimethyl-1-keto-1, 2, 3, 4-tetrahydro-naphthalin (XIX) gab. Aus dieser Verbindung resultierte durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid das 1, 2, 5, 6-Tetramethyl- Δ^1 -dihydronaphthalin (XX). Die Dehydrierung dieses Körpers mit Selen lieferte schließlich das gesuchte 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphthalin (VIII). Dieses erwies sich in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Dehydrierungskohlenwasserstoff identisch. Auch das Pikrat und das Styphnat zeigten vollkommene Übereinstimmung. Unsere Ergebnisse stehen daher mit den Angaben von RUZICKA und Mitarbeitern in vollstem Einklang.

Zum Schlusse sei noch kurz eine Synthese der 4, 5-Dimethyl-phthalsäure erwähnt, welche wir als Modells substanz benützten. Über diese Säure existieren in der bisherigen Literatur nur zwei Angaben. Die eine stammt von v. KORCZYNSKI¹⁶ und ist auch in BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie, 4. Auflage, aufgenommen¹⁷. Sie ist jedoch nach den Angaben von COFFEY¹⁸ zu streichen, da v. KORCZYNSKI von einem falschen Ausgangsmaterial

¹⁶ v. KORCZYNSKI, Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 871.

¹⁷ BEILSTEIN'S Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., B. IX, S. 876.

¹⁸ COFFEY, Rec. trav. chim. 42, 1923, S. 387.

ausging. COFFEY, welcher diese Säure gelegentlich seiner Untersuchungen über das Kantharidin benötigte, gelang nach mehreren vergeblichen Versuchen die Darstellung auf einem sehr umständlichen Wege: *o*-Xylol wurde mit Oxalylchlorid nach FRIEDEL-CRAFFT kondensiert und so die 3,4-Dimethylbenzoesäure erhalten. Um nun die zweite Karboxylgruppe in *o*-Stellung zur bereits vorhandenen einzuführen, mußte zunächst mit Quecksilberazetat merkuriiert, der Quecksilberrest gegen die Sulfogruppe ausgetauscht und die entstandenen zwei isomeren Dimethylsulfobenzoesäuren durch fraktionierte Kristallisation der Bariumsalze getrennt werden. Das Natriumsalz der so erhaltenen 3,4-Dimethyl-6-sulfo-benzoesäure gab dann bei der Schmelze mit Natriumformiat eine geringe Menge 4,5-Dimethylphthalsäureanhydrid.

Während diese Synthese ziemlich mühsam und zeitraubend ist, konnten wir durch einfache Dehydrierung des 4,5-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrids mit der genau berechneten Menge Brom das 4,5-Dimethylphthalsäureanhydrid in über 80%iger Ausbeute gewinnen. Das so erhaltene Produkt stimmte im Schmelzpunkte mit dem von COFFEY beschriebenen vollkommen überein.

Experimenteller Teil.

Sapotalinchinon.

2.75 g Sapotalin wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer Lösung von 11 g Chromsäureanhydrid in 20 cm³ Wasser und 60 cm³ Eisessig versetzt. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, daß die Temperatur nicht über 5° anstieg. Nach Beendigung des Eintragens wurde bis zum nächsten Tag in Eiswasser und dann noch zwei weitere Tage im kühlen Zimmer stehengelassen. Nach dieser Zeit wurde mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag abgesaugt. Er wurde im Vakuumexsikkator über Chlorkalzium getrocknet und dann mit leicht siedendem Petroläther ausgekocht. Die Petrolätherlösung wurde vom Ungelösten abfiltriert und am Wasserbade vorsichtig eingeeengt. Beim Abkühlen schied sich das Sapotalinchinon in schönen goldgelben Nadeln ab. Sie sind mit Wasserdampf flüchtig und weisen den typischen Chinongeruch auf. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0.7 g, d. s. 22% der Theorie. Nach dem Umlösen aus Petroläther und Sublimieren im Vakuumröhrchen schmolz das Chinon bei 113°.

Analyse:

5·393 mg Substanz gaben 3·055 mg H₂O und 15·410 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₂O₂: H 6·0, C 78·0%.

Gef.: H 6·3, C 77·9%.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Sapotalinchinon mit orangeroter Farbe, die auch bei mehrtägigem Stehen unverändert bestehen bleibt.

Oxydation des Sapotalinchinons.

0·478 g Sapotalinchinon wurden in 10 cm³ Azeton (welches vorher mit Kaliumpermanganat behandelt worden war) gelöst und unter kräftigem Umschütteln mit 50 cm³ Wasser versetzt. Die entstandene Emulsion wurde dann unter guter Eiskühlung tropfenweise mit 1·312 g Kaliumpermanganat, gelöst in 50 cm³ Wasser, oxydiert. Nach beendeter Eintragung wurde kurze Zeit stehengelassen und dann der gebildete Braunstein mit Natriumbisulfit reduziert. Die Lösung wurde zur Entfernung von Verunreinigungen zuerst alkalisch ausgeäthert, dann angesäuert und im Extraktionsapparat mit Äther erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches teilweise zu Kristallen erstarrte. Es wurde im Vakuumexsikkator getrocknet und die Kristalle auf Ton abgepreßt. Die Säure wurde zunächst aus Eisessig umgelöst und durch Sublimieren im Vakuumröhrchen in ihr Anhydrid verwandelt. Dieses wurde dann durch abwechselndes Umkristallisieren aus Eisessig und Sublimieren unter vermindertem Druck weiter gereinigt. Der Schmelzpunkt des Anhydrides lag bei 124—125°. Der Mischschmelzpunkt mit synthetischem 3, 4-Dimethylphthalsäureanhydrid gab keine Depression.

Analyse:

4·481 mg Substanz gaben 1·872 mg H₂O und 11·226 mg CO₂.

Ber. für C₁₀H₈O₃: H 4·5, C 68·3%.

Gef.: H 4·7, C 68·3%.

Synthese der 3, 4-Dimethylphthalsäure.

(Mitbearbeitet von FRANZ GROF.)

Die Darstellung der 3, 4-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäure erfolgte nach der bekannten DIELSSCHEN Dien-Synthese aus 1, 2-Dimethylbutadien und Maleinsäureanhydrid. Das 1, 2-Dimethylbutadien wurde hiebei nach ABELMANN bereitet, wobei wir jedoch in folgender Weise vorgingen:

17.2 g Magnesiumspäne wurden mit Äther überschichtet und Methylbromid (bereitet durch Veresterung von Methylalkohol mit Kaliumbromid und Schwefelsäure und Einleiten des Methylbromids in stark gekühlten Äther) bis zur vollständigen Umsetzung des Magnesiums eingeleitet. Zu der so bereiteten Grignardlösung wurden dann 60 g Tiglinaldehyd, gelöst im gleichen Volumen Äther, zutropfen gelassen. Die Aufarbeitung in üblicher Weise gab dann das Methyl-3-penten-2-ol-(4), welches bei 47—49° bei 11 mm übergang. Zur Überführung in das Dien wurden 20 g Alkohol in einem mit Fraktionieraufsatz versehenen Kolben unter Zugabe von 0.5 g Anilinbromhydrat erhitzt, wobei darauf geachtet wurde, daß das Thermometer nicht über 90° stieg. Das übergegangene Dien wurde vom Wasser abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und schließlich über Natrium destilliert. Siedepunkt 79°. Ausbeute 7.08 g.

7.08 g 1, 2-Dimethylbutadien wurden mit 8.46 g Maleinsäureanhydrid, gelöst in 80 cm³ Benzol, unter Eiskühlung im Einschmelzrohr versetzt und nach eintägigem Stehen 5 Stunden im Wasserbad erwärmt. Das Benzol wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Maleinsäureanhydrid mit heißem Wasser behandelt und nach dem Erkalten abgesaugt. Nach dem Trocknen im Vakuum am siedenden Wasserbad wurde aus Petroläther umgelöst. Das so erhaltene 3, 4-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydrophthalsäureanhydrid schmolz bei 67—68°.

Analyse:

4.320 mg Substanz gaben 2.531 mg H₂O und 10.525 mg CO₂.

Ber. für C₁₀H₁₂O₃: H 6.7, C 66.7%.

Gef.: H 6.6, C 66.5%.

3, 4 - D i m e t h y l p h t h a l s ä u r e.

4.75 g Brom wurden in eine mit Kapillare versehene dünnwandige Kugel eingeschmolzen und diese mit der genau berechneten Menge (2.68 g) 3, 4-Dimethyl- Δ^4 -tetrahydro-phthalsäureanhydrid in ein Bombenrohr gebracht. Durch kräftiges Schütteln wurde dann die Kugel zerschlagen und das Rohr durch 5 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Brom vollständig verbraucht; beim Öffnen des Rohres entwich der gebildete Bromwasserstoff in Strömen. Die Substanz wurde nun in verdünnter Sodalösung gelöst, von kohligen Anteilen abfiltriert und durch Ansäuern mit Salzsäure wieder ausgefällt. Die abgeschiedene

Säure wurde sodann neuerlich in doppelt normaler Natriumkarbonatlösung gelöst und zur Entfernung bromhaltiger Verbindungen am Wasserbad mit Natriumamalgam reduziert. Nach dem Abgießen vom Quecksilber wurden durch Zugabe von Kaliumpermanganatlösung bis zum Bestehen der Farbe die Reste des unveränderten Ausgangsmaterials zerstört, das überschüssige Kaliumpermanganat sowie der gebildete Braunstein mit Natriumbisulfit reduziert und die Säure neuerdings mit Salzsäure gefällt. Die so erhaltene Säure wurde nun durch Behandeln mit Azetylchlorid in das Anhydrid übergeführt.

Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bildete das 3,4-Dimethylphthalsäureanhydrid schöne weiße Nadeln, welche bei 126° schmolzen.

Analyse:

4·136 *mg* Substanz gaben 1·706 *mg* H₂O und 10·344 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₀H₈O₃: H 4·5, C 68·2%.

Gef.: H 4·6, C 68·2%.

Durch Lösen in verdünnter Lauge und Fällen mit Säure wurde die freie 3,4-Dimethylphthalsäure erhalten, welche weiße Kristalle vom Fp. 149—150° (bei raschem Erhitzen) bildete.

Durch Versetzen des Säureanhydrids mit 30%iger Methylaminlösung, Abdampfen auf dem Wasserbade und Sublimation des Rückstandes im Vakuumröhrchen wurde das 3,4-Dimethylphthalsäure-methylimid dargestellt. Es wurde aus Petroläther (vom Kp. 60°) umgelöst. Weiße Nadeln vom Fp. 98—99°.

Analyse:

4·422, 3·863 *mg* Substanz gaben 2·393, 2·080 *mg* H₂O und 11·294, 9·858 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₁H₁₁O₂N: H 5·8, C 69·8%.

Gef.: H 6·1, 6·0, C 69·7, 69·6%.

Das auf analoge Weise dargestellte Äthylimid schmolz bei 89°.

Analyse:

3·688, 4·270 *mg* Substanz gaben 2·209, 2·532 *mg* H₂O und 9·569, 11·051 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₂H₁₃O₂N: H 6·5, C 70·9%.

Gef.: H 6·7, 6·6, C 70·8, 70·6%.

Synthese des Sapotalins.

p-Methyl-benzylazeton (Formel II).

16 *g* *p*-Methyl-benzal-azeton, welches nach der Vorschrift von GATTERMANN durch Kondensation von *p*-Tolylaldehyd mit

Azeton in wässerig-alkalischer Lösung erhalten worden war, wurden in 40 cm^3 Eisessig gelöst und nach Zugabe von 0.9 g Platinschwarz katalytisch hydriert. Nach Verbrauch von zwei Wasserstoffatomen war die Hydrierung beendet. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und im Filtrat die Säure mit Natriumkarbonat neutralisiert. Nach dem Ausäthern wurde das Öl im Vakuum destilliert, wobei es unter 20 mm Druck bei 138° überging. Ausbeute quantitativ.

Das in üblicher Weise daraus hergestellte Semikarbazon bildete weiße Kristalle vom Fp. 148°.

4 - (*p*-Tolyl) - butanol - (2) (Formel III, X = OH).

15.6 g *p*-Methyl-benzyl-azeton wurden mit 150 cm^3 absolutem Äthylalkohol versetzt und zu 15.6 g klein geschnittenem Natrium langsam zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde so lange noch am Wasserbade erhitzt, bis die letzten Reste Natrium verbraucht waren. Dann wurde mit Essigsäure neutralisiert, der Alkohol im Vakuum abdestilliert und die zurückbleibende Lösung ausgeäthert. Sodann wurde die ätherische Lösung zur Entfernung unveränderten Ausgangsmaterials mit kalt gesättigter Natriumbisulfidlösung mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann der Äther abdestilliert und der Alkohol im Vakuum rektifiziert. Bei 138—140° ging unter 18 mm Druck die Substanz als farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 10.5 g, d. i. 67% der Theorie.

4 - (*p*-Tolyl) - 2 - brom - butan (Formel III, X = Br).

6.5 g des vorhergehenden Alkohols wurden mit 45 g bei 0° gesättigtem Bromwasserstoff-Eisessig durch 20 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Sodann wurde auf Eis gegossen, mit verdünnter Lauge neutralisiert und ausgeäthert. Bei der darauffolgenden Destillation ging das Bromid unter 20 mm Druck bei 139—140° über. Die Ausbeute betrug 7.3 g, d. i. 81% der Theorie.

γ - (*p*-Tolyl) - α - methyl - buttersäure (Formel IV).

7.3 g Bromid wurden in 150 cm^3 Alkohol gelöst und mit 6.3 g Kaliumzyanid, gelöst in 25 cm^3 Wasser, durch 20 Stunden am siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde der Alkohol im

Vakuum abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die Rohausbeute an Nitril betrug 6.5 g.

Das Nitril wurde nun mit 20 g Kaliumhydroxyd (in möglichst wenig Wasser gelöst und mit ungefähr 100 cm³ Alkohol verdünnt) durch Kochen am Rückflußkühler verseift, bis keine Ammoniakentwicklung mehr zu beobachten war. Die Reaktion dauerte ungefähr 30 Stunden. Dann wurde der Alkohol vertrieben, durch Ausäthern unverändertes Nitril entfernt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die ausgeschiedene Säure mit Äther ausgezogen. Die Ausbeute betrug 3.6 g; durch neuerliche Verseifung des zurückgewonnenen Nitrils kann eine weitere Menge Säure erhalten werden. Die Eigenschaften des so gewonnenen Produktes stimmten mit den Angaben von MAYER und STAMM sowie von RUZICKA und Mitarbeitern überein.

2, 7 - Dimethyl - 1 - keto - 1, 2, 3, 4 - tetrahydro -
naphthalin (Formel V).

3.6 g Säure wurden mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure zwei Stunden erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge gewaschen und über Chlorkalzium getrocknet. Die Ausbeute betrug nach dem Destillieren im Vakuumröhrchen (Badtemperatur 150°, 14 mm) 2.4 g, d. s. 65% der Theorie.

1, 2, 7 - Trimethyl - naphthalin (Formel VII).

2.4 g Keton wurden in ätherischer Lösung zu einem Überschuß an Methylmagnesiumjodid langsam zugetropft und dann zur Beendigung der Reaktion noch einige Zeit am Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Eis zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und die Ätherschicht abgehoben und mit verdünnter Lauge gewaschen. Bei der Destillation im Röhrchen ging das 1, 2, 7-Trimethyldihydronaphthalin unter 20 mm Druck bei einer Badtemperatur von 145—150° als farbloses Öl über. Ausbeute 1.7 g.

Zur Dehydrierung wurde es mit der gleichen Menge Selen 38 Stunden auf 280° erhitzt. Dann wurde mit Äther aufgenommen und im Röhrchen destilliert. Bei 133° Badtemperatur und 10 mm Druck ging es als farbloses Öl über. Ausbeute 0.8 g.

Das Pikrat bildete orangegelbe Nadeln, welche bei 130° schmolzen.

Analyse:

4·303, 3·926 mg Substanz gaben 1·673, 1·503 mg H₂O und 9·020, 8·197 mg CO₂.

Ber. für C₁₉H₁₇O₇N₃: H 4·3, C 57·1%.

Gef.: H 4·4, 4·3, C 57·2, 56·9%.

Das Styphnat kristallisierte in hellgelben Nadeln, die bei 157—158° schmolzen.

Analyse:

3·848 mg Substanz gaben 1·474 mg H₂O und 7·746 mg CO₂.

Ber. für C₁₉H₁₇O₈N₃: H 4·13, C 54·92%.

Gef.: H 4·29, C 54·90%.

Das in gleicher Weise wie aus dem natürlichen Produkt dargestellte Chinon bildete goldgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

Analyse:

3·702 mg Substanz gaben 2·082 mg H₂O und 10·510 mg CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₂O₂: H 6·0, C 78·0%.

Gef.: H 6·3, C 77·4%.

Sämtliche beschriebenen Derivate gaben im Gemisch mit den entsprechenden Produkten aus dem durch Dehydrierung gewonnenen Sapotalin keine Schmelzpunktsdepression.

Oxydation des Kohlenwasserstoffes C₁₄H₁₆.

I. *Oxydation mit Chromsäure*: 0·1 g Kohlenwasserstoff wurde in 7 cm³ Eisessig gelöst und 0·4 g Chromsäureanhydrid, in 1·5 cm³ Eisessig gelöst, unter Eiskühlung langsam zugetropft. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht im Eisschrank und dann noch 2½ Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dieser Zeit wurde mit viel Wasser gefällt, wobei sich nach längerem Stehen nur eine ganz geringfügige Menge einer flockigen Substanz absetzte. Diese wurde abgesaugt; sie zeigte nicht die geringsten Eigenschaften eines Chinons. Zu einer Analyse reichte jedoch die vorhandene Menge nicht aus. Es dürfte sich hiebei um unveränderten Kohlenwasserstoff gehandelt haben.

II. *Oxydation mit Kaliumpermanganat*: 0·4599 g fein verriebener Kohlenwasserstoff wurden in 100 cm³ Wasser suspendiert und unter Rückflußkühlung am lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, wobei partienweise fein pulverisiertes Kaliumpermanganat eingetragen wurde. Nach Verbrauch von 5·618 g Kaliumpermanganat blieb auch bei längerer Einwirkung die Farbe bestehen. Die Reaktion beanspruchte eine Zeitdauer von 18 Tagen. Zur

Aufarbeitung des Oxydationsproduktes wurde dann mit Salzsäure schwach angesäuert, der Braunstein mit SO_2 in Lösung gebracht, sodann schwach alkalisiert, um eventuelle nicht saure Anteile ausäthern zu können. Nach neuerlichem Ansäuern wurde dann mit Äther im Extraktionsapparat erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben die Rohsäuren als weiße feste Masse. Sie wurden in absolutem Äther gelöst und mit einer absolut-ätherischen Lösung von Diazomethan in die Methylester übergeführt. Nach zweitägigem Stehen wurde das überschüssige Diazomethan durch Abdestillieren des Äthers entfernt, die neuerlich in Äther aufgenommenen Ester mit verdünnter Natriumbikarbonatlösung durchgeschüttelt und sodann im Vakuumröhrchen destilliert. Bei einer Badtemperatur von $100\text{--}140^\circ$ im Vakuum der Quecksilberdampfpumpe wurden zwei Fraktionen aufgefangen. Fraktion I bildete größtenteils wasserhelle Nadeln, Fraktion II ein dickes gelbliches Öl. Dieses wurde mit Petroläther überschichtet und mehrere Tage stehengelassen. Hierbei ging es in ein weißes Kristallpulver über, welches mit durch Kohlensäure-Azeton gekühltem Petroläther gewaschen wurde. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol schmolz die Substanz bei $119\text{--}125^\circ$ und konnte durch weiteres Umkristallisieren bis auf den Fp. 129 bis 130° (Mellophansäuretetramethylester Fp. 132°) gebracht werden. Die Kristalle der Fraktion I zeigten sich mit denen der Fraktion II identisch, auch aus den Petrolätherlösungen konnte keine andere Substanz isoliert werden. Es konnte somit nur Mellophansäure nachgewiesen werden.

Synthese des 1, 2, 5, 6-Tetramethylnaphthalins.

2, 3-Dimethylbenzonitril (Formel XII).

45.6 g vic.-o-Xylidin¹⁹ wurden mit 100 g konzentrierter Salzsäure und 300 cm^3 Wasser bis zur Lösung erhitzt, dann in Eiswasser getaucht und turbinirt. Die erhaltene feine Suspension wurde dann unter Eis-Kochsalzkühlung mit einer Lösung von 32 g Natriumnitrit in 160 cm^3 Wasser diazotiert. Die Diazolösung wurde langsam in eine warme Kupferzyanidlösung (bereitet aus 100 g Kupfersulfat, gelöst in 400 cm^3 Wasser, und 110 g Kaliumcyanid in 200 cm^3 Wasser) eingetragen und dann noch eine Viertel-

¹⁹ Der I. G. Farbenindustrie A. G., welche uns in entgegenkommender Weise vic.-o-Xylidin zur Verfügung stellte, möchten wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

stunde am Wasserbad erwärmt. Sodann wurde das gebildete Nitril mit Wasserdampf abgeblasen, ausgeäthert und die Ätherlösung zur Entfernung des gleichzeitig gebildeten Xylenols mehrmals mit Lauge gewaschen. Ausbeute 18 g.

Das Nitril destillierte unter 30 mm Druck bei 123° als gelbes Öl.

2, 3 - D i m e t h y l b e n z o e s ä u r e.

Zur Verseifung wurde das 2, 3-Dimethylbenzonitril mit der dreifachen Menge eines fein pulverisierten Gemisches gleicher Teile Kalium- und Natriumhydroxyd, das mit wenig Wasser angefeuchtet war, angesetzt. Die Reaktion wurde in einem eisernen Kolben, welcher mit einem Rückflußkühler verbunden war, unter gleichzeitigem Turbinieren vorgenommen. Die Temperatur des Sandbades wurde auf 200° gehalten; die Dauer der Reaktion, deren Ende durch das Aufhören der Ammoniakentwicklung gekennzeichnet war, betrug ungefähr 30 Stunden. Es wurde mit Wasser digeriert, alkalisch zur Entfernung unverseiften Nitriles ausgeäthert und durch Ansäuern die Säure gefällt. Durch Absaugen und Ausäthern der Mutterlauge wurden so aus 53 g Nitril 50 g Säure erhalten, d. i. 82% der Theorie.

Die Säure bildete weiße Kristalle, welche aus Alkohol umgelöst wurden und bei 145—146° schmolzen.

A n a l y s e:

4·012 mg Substanz gaben 2·415 mg H₂O und 10·562 mg CO₂.

Ber. für C₉H₁₀O₂: H 6·7, C 72·0%.

Gef.: H 6·7, C 71·8%.

50 g Säure wurden mit 100 g Thionylchlorid 3 Stunden auf 80° erhitzt. Sodann wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert und das Säurechlorid rektifiziert. Es sott unter 22 mm Druck bei 128°. Ausbeute: 48 g.

Zur Charakterisierung der Säure wurde durch Versetzen des Säurechlorides mit Ammoniak das Amid hergestellt. Feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 155—156°.

A n a l y s e:

3·889 mg Substanz gaben 2·739 mg H₂O und 10·358 mg CO₂.

Ber. für C₉H₁₁ON: H 7·4, C 72·5%.

Gef.: H 7·9, C 72·6%.

2, 3 - D i m e t h y l b e n z a l d e h y d (Formel XIV).

48 g 2, 3-Dimethylbenzoylchlorid wurden in 200 cm³ absolutem Xylol gelöst und unter Zugabe von 7 g Palladium-Barium-

sulfat-Katalysator, welcher mit 0.02 g geschwefeltem Chinolin partiell vergiftet war, nach ROSENMUND im Wasserstoffstrom zum Sieden erhitzt. Nach 30 Stunden hörte die Chlorwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde in Äther aufgenommen und mit kalt gesättigter Natriumbisulfitlösung mehrere Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die abgeschiedene Bisulfitverbindung wurde abgesaugt und mit 10%iger Lauge zerlegt. Es wurde ausgeäthert und der Aldehyd sofort weiterverarbeitet, da dieser gegen Luftsauerstoff ungemein empfindlich ist. Zur Charakterisierung wurde in üblicher Weise das Oxim und das Semikarbazon dargestellt.

Das Oxim bildet weiße Kristallaggregate vom Schmelzpunkt 80—82°.

Analyse:

3.734 mg Substanz gaben 2.415 mg H₂O und 9.909 mg CO₂.

Ber. für C₉H₁₁ON: H 7.4, C 72.5%.

Gef.: H 7.2, C 72.4%.

Das Semikarbazon kristallisiert in weißen Blättchen und schmilzt im Vakuumröhrchen bei 222°.

Analyse:

3.997 mg Substanz gaben 2.389 mg H₂O und 9.143 mg CO₂.

Ber. für C₁₀H₁₃ON₃: H 6.9, C 62.8%.

Gef.: H 6.7, C 62.4%.

4 - (2, 3 - Dimethyl - phenyl) - Δ³ - butenon - (2)

(Formel XV).

14 g Aldehyd wurden mit 75 cm³ Azeton und 500 cm³ Wasser versetzt und 20 cm³ 10%ige Natronlauge zugegeben. Es wurde 36 Stunden auf der Maschine geschüttelt, dann mit Essigsäure angesäuert und ausgeäthert. Beim Destillieren im Vakuum ging das Keton unter 16 mm Druck bei 166° als gelbstichiges Öl über, welches nach längerem Stehen erstarrte. Aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, umkristallisiert, schmolz es bei 37°; Ausbeute 14.6 g, d. s. 81% der Theorie.

Analyse:

3.946 mg Substanz gaben 2.904 mg H₂O und 11.972 mg CO₂.

Ber. für C₁₂H₁₄O: H 8.0, C 82.7%.

Gef.: H 8.24, C 82.74%.

Das Oxim bildet weiße Blättchen und schmilzt bei 160 bis 162° im evakuierten Schmelzpunktröhrchen.

Analyse:

4·258 *mg* Substanz gaben 2·985 *mg* H₂O und 11·870 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₂H₁₅ON: H 7·9, C 76·2%.

Gef.: H 7·9, C 76·0%.

Das Semikarbazon kristallisiert in gelben Blättchen, welche im Vakuumröhrchen bei 215° schmolzen.

Analyse:

3·950 *mg* Substanz gaben 2·548 *mg* H₂O und 9·786 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₇ON₃: H 7·4, C 67·5%.

Gef.: H 7·2, C 67·6%.

4 - (2, 3 - Dimethylphenyl) - butanon - (2) (Formel XVI).

14·6 *g* des vorher beschriebenen Ketones wurden in 40 *cm*³ Alkohol gelöst und mit Palladium-Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Nach Verbrauch der berechneten Menge Wasserstoff wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol im Vakuum abgedunstet und das Keton im Vakuum destilliert. Es ging bei 10 *mm* Druck und 139° vollkommen konstant als wasserhelles Öl über.

Zur Charakterisierung wurde das Semikarbazon dargestellt; es bildete weiße, derbe Kristalle und schmolz im Vakuumröhrchen bei 204°.

Analyse:

3·753 *mg* Substanz gaben 2·759 *mg* H₂O und 9·216 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₃H₁₉ON₃: H 8·2, C 66·9%.

Gef.: H 8·2, C 67·0%.

4 - (2, 3 - Dimethylphenyl) - butanol - (2)

(Formel XVII, X = OH).

13·2 *g* Keton wurden mit der gleichen Menge Natrium und 150 *cm*³ absolutem Alkohol reduziert. Nach beendeter Reaktion wurde bis zur vollständigen Lösung des Natriums am Wasserbad gekocht und dann mit Essigsäure neutralisiert. Nach dem Verreiben des Alkohols im Vakuum wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung nicht reduzierten Ketons mit gesättigter Bisulfitlösung 1 Stunde auf der Maschine geschüttelt und der Alkohol sodann im Vakuum bei 156° und 20 *mm* destilliert. Ausbeute 8·2 *g*.

8·2 *g* des so erhaltenen Alkohols wurden mit 55 *g* Bromwasserstoff-Eisessig 20 Stunden im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde auf Eis gegossen und nach

dem Alkalisieren ausgeäthert. Das Bromid sott bei 14 *mm* und 151—152°. Ausbeute 9·7 *g*.

Das Bromid wurde nun mit 8 *g* Kaliumzyanid, gelöst in 30 *cm*³ Wasser und 150 *cm*³ Alkohol, 20 Stunden am Wasserbad gekocht. Dann wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die Rohausbeute betrug 7·8 *g*.

2, 5, 6 - Trimethyl - 1 - keto - 1, 2, 3, 4 - tetrahydro -
naphthalin (Formel XIX).

7·8 *g* des vorhergehenden Nitrils wurden mit 25 *g* Kaliumhydroxyd, gelöst in wenig Wasser und 150 *cm*³ Alkohol, 48 Stunden am Rückflußkühler gekocht, bis keine Ammoniakentwicklung zu bemerken war. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und alkalisch ausgeäthert, wobei eine geringe Menge Nitril zurückgewonnen werden konnte. Nach dem Ansäuern wurde neuerlich ausgeäthert und die so erhaltene Rohsäure (5·3 *g*) sofort weiterverarbeitet.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit der dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden am Wasserbad erhitzt, dann auf Eis gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit verdünnter Lauge gewaschen. Die Ausbeute an Keton betrug 3·0 *g*, nachdem es im Röhrchen bei einer Badtemperatur von 160—170° und 12 *mm* destilliert worden war. Das Keton erstarrte, der Schmelzpunkt wurde jedoch nicht bestimmt.

1, 2, 5, 6 - Tetramethyl - naphthalin (Formel VIII).

3 *g* Keton wurden in das Doppelte der berechneten Menge Methylmagnesiumjodid eintropfen lassen. Zur Beendigung der Reaktion wurde kurz erwärmt, dann auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Ausäthern wurde die Ätherlösung mit Lauge gewaschen und das Reaktionsprodukt im Röhrchen destilliert, wobei es unter 8 *mm* Druck bei einer Badtemperatur von 140—145° überging. Ausbeute 2·5 *g*.

Das so gewonnene Produkt wurde nun zur Dehydrierung mit der gleichen Menge Selen durch 40 Stunden auf 325° erhitzt. Dann wurde in Äther aufgenommen und im Röhrchen destilliert, wobei der Kohlenwasserstoff unter 10 *mm* Druck bei einer Badtemperatur von 150—160° überging. Er wurde zweimal aus Alkohol umgelöst und schmolz sodann konstant bei 118°.

Analyse:

4·329 *mg* Substanz gaben 3·347 *mg* H₂O und 14·477 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₄H₁₆: H 8·7, C 91·3%.

Gef.: H 8·7, C 91·2%.

Das Pikrat bildete intensiv rote Nadeln, welche im Vakuumröhrchen bei 156—157° schmolzen.

Analyse:

3·699 *mg* Substanz gaben 1·546 *mg* H₂O und 7·858 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₄H₁₆·C₆H₅O₇N₃: H 4·6, C 58·1%.

Gef.: H 4·7, C 57·9%.

Das Styphnat (bereitet aus genau berechneten Mengen Kohlenwasserstoff und Styphninsäure in benzolischer Lösung) schmolz nach vorangehendem Sintern bei 166° (Sintern bei 164°). Bei weiterem Umlösen sank aber der Schmelzpunkt infolge Dissoziation der Molekülverbindung.

Die Mischschmelzpunkte mit den entsprechenden, durch Dehydrierung der Amyrine erhaltenen Produkten ergaben keine Depression.

4, 5 - D i m e t h y l p h t h a l s ä u r e.

Das 4, 5-Dimethyl-Δ⁴-tetrahydrophthalsäureanhydrid ist bereits von DIELS und ALDER beschrieben.

Die freie Säure wurde durch Lösen des Anhydrids in verdünnter Lauge und Fällen mit Säure dargestellt. Aus Wasser umgelöst schmolz sie bei raschem Erhitzen bei 189—190°.

Analyse der freien Säure:

4·185, 3·894 *mg* Substanz gaben 2·719, 2·563 *mg* H₂O und 9·284, 8·669 CO₂.

Ber. für C₁₀H₁₄O₄: H 7·1, C 60·6%.

Gef.: H 7·3, 7·4, C 60·5, 60·7%.

Das 4, 5-Dimethyl-Δ⁴-tetrahydrophthalimid schmolz aus Petroläther umgelöst bei 126·5—127·5°.

Analyse:

4·072, 4·166 *mg* Substanz gaben 2·734, 2·806 *mg* H₂O und 9·968, 10·241 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₀H₁₃O₂N: H 7·3, C 67·0%.

Gef.: H 7·5, 7·5, C 66·8, 67·0%.

Die Dehydrierung zur 4, 5-Dimethylphthalsäure erfolgte genau so, wie es bei der 3, 4-Dimethylphthalsäure beschrieben wurde. Wir erhielten aus 5·28 *g* Anhydrid der Tetrahydrosäure 4·40 *g* 4, 5-Dimethylphthalsäureanhydrid. Es schmolz aus Benzin umgelöst bei 208—209°.

Analyse:

4·242, 4·256 *mg* Substanz gaben 1·833, 1·796 *mg* H₂O und 10·581, 10·584 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₀H₈O₃: H 4·6, C 68·2%.

Gef.: H 4·8, 4·7, C 68·0, 67·8%.

Die freie Säure schmolz bei 196° (aus Wasser).

Analyse:

4·161, 3·942 *mg* Substanz gaben 2·027, 1·927 *mg* H₂O und 9·387, 8·906 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₀H₁₀O₄: H 5·2, C 61·8%.

Gef.: H 5·5, 5·5, C 61·5, 61·6%.

Das Methylimid schmolz aus Petroläther umkristallisiert bei 150—151°.

Analyse:

3 858, 4·229 *mg* Substanz gaben 2·099, 2·284 *mg* H₂O und 9·885, 10·776 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₁H₁₁O₂N: H 5·8, C 69·8%.

Gef.: H 6·1, 6·0, C 69·9, 69·5%.

Das Äthylimid wurde aus Petroläther umgelöst und schmolz bei 89°.

Analyse:

3·710, 4·044 *mg* Substanz gaben 2·135, 2·379 *mg* H₂O und 9·618, 10·503 *mg* CO₂.

Ber. für C₁₂H₁₃O₂N: H 6·4, C 70·9%.

Gef.: H 6·4, 6·6, C 70·7, 70·8%.