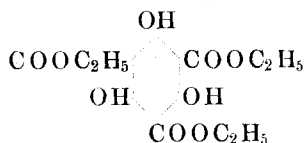


318. Oscar Bally: Zur Kenntniss des Phloroglucintricarbonsäureesters.

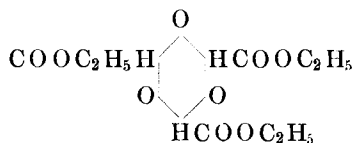
(Eingegangen am 18. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der Hoffnung, die immerhin noch wenig zahlreichen und bisher fast nur bei Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers ange-
troffenen Beispiele für Desmotropie vermehren zu können, habe ich
den von v. Baeyer¹⁾ zuerst aus Malonsäureäther und Natrium und
sodann von E. Lang²⁾ aus Malonsäureäther und Zinkäthyl dargestellten
Phloroglucintricarbonsäureäther ebenfalls in dem angedeuteten
Sinne untersucht d. i. denselben in Bezug auf sein chemisches Ver-
halten, d. h. auf Tautomerie und sodann, nach dem Nachweise der-
selben, auf Desmotropie, d. i. auf das Vorhandensein verschiedener
physikalischer Modificationen geprüft.

Genau wie nach v. Baeyer das Phloroglucin sowohl als Trioxy-
benzol als auch als Triketohexamethylen reagirt, so könnte der Ester
 $C_6O_3H_3(COOC_2H_5)_3$ in zwei isomeren oder richtiger in zwei tauto-
meren Formen reagiren:



Trioxybenzoltricarbonsäureäther



Triketohexamethylentricarbonsäureäther

und vielleicht auch in zwei denselben entsprechenden desmotropen
Zuständen existiren.

Der zur Untersuchung nöthige Ester wurde nach der Methode
von A. v. Baeyer aus Malonsäureäther und Natrium dargestellt. Da
hierbei die Bildung eines bisher nicht erwähnten Nebenproductes be-
obachtet wurde, welches die an und für sich nicht sehr erhebliche
Ausbeute beträchtlich verminderte, so sei die Operation etwas aus-
führlicher beschrieben: 200 g Malonsäureäther wurden mit 14.4 g
Natrium im Oelbade erst auf 100° bis zur Lösung des Natriums und
dann 6 Stunden lang auf 145° erhitzt. Das feste Reactionsproduct
in möglichst wenig Wasser gelöst, schied beim Verdünnen ein Oel
ab, welches nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen erstarrte. Die-
selben schmolzen exsiccator trocken bei 106°, waren also reiner Phlo-
roglucintricarbonsäureäther. Aus der wässerig-alkalischen Flüssigkeit
wurde alsdann durch Schwefelsäure eine feste Substanz gefällt, welche
an siedenden Aether noch etwas Phloroglucintricarbonsäureäther ab-

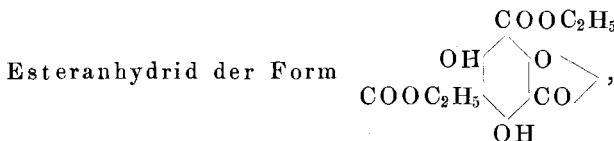
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3457.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2937.

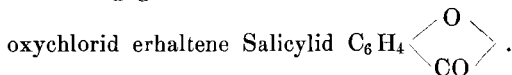
gab, der Hauptmasse nach indess ungelöst zurückblieb. Dieselbe ist auch in Benzol und Alkohol, im Gegensatz zum Phloroglucintricarbonsäureäther beinahe unlöslich und schmilzt in reinem Zustand bei 168—170°. Bei dem erwähnten Versuch wurden 14 g dieses Nebenproductes erhalten; auch in Wiederholungsfällen trat dasselbe in wechselnder, stets indess in nicht unerheblicher Menge auf. Es entspricht der Formel $C_{13}H_{12}O_8$:

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_8$	Gefunden
C . . . 52.70	52.20 pCt.
H . . . 4.05	4.32 »

ist also aus dem Phloroglucintricarbonsäureäther $C_{15}H_{18}O_9$ durch Austritt eines Moleküls Alkohol abzuleiten und daher jedenfalls ein

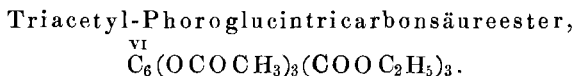


dessen Bildung durch die weitere Einwirkung des Natriumalkoholats auf den Ester leicht verständlich ist. Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, sondern sogar wahrscheinlich, dass dieser, in allen Lösungsmitteln äusserst schwer lösliche Körper mindestens der doppelten Molecularformel entspricht. Sein einfachster Verwandter ist jedenfalls das analog gebaute, von R. Schiff¹⁾ aus Salicylsäure und Phosphor-



Von einer eingehenden Untersuchung dieses Esteranhydrids wurde, als dem Zwecke dieser Arbeit fernliegend, abgesehen; es galt ja zunächst die Tautomerie des Esters $C_6O_3H_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ nachzuweisen, d. i. wenigstens zwei Umsetzungsproducte darzustellen, deren eines sich von einem Trihydroxyderivat (Phloroglucintricarbonsäureester), deren anderes sich von einem Triketoderivat (Triketohexamethylentricarbonsäureester) ableitet. In der That verhält sich der Ester $C_6H_3O_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ ganz ähnlich, wie dies A. v. Baeyer für das Phloroglucin selbst ermittelte.

Zuerst reagirt derselbe gegenüber Essigsäureanhydrid als ein, seiner üblichen Bezeichnungswiese entsprechendes Trioxybenzolderivat. Der so erhaltene Acetylkörper ist zu bezeichnen als:



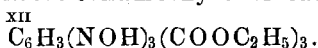
¹⁾ Ann. Chem. Pharm 163, 220.

2 g Ester wurden mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein Oel ab, welches beim Neutralisiren der Essigsäure durch Pottasche krystallinisch erstarrte und aus Alkohol oder Aether umkrystallisirt, in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 75—76° erhalten wurde.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6(OCOCH_3)_3(COOC_2H_5)_2$		
C	53.84	53.92 pCt.
H	5.13	5.02 »

Obschon die Unterschiede des procentischen Gehaltes an Kohlenstoff zwischen einer Mono-, einer Di- und einer Tri-Acetylverbindung ziemlich gering sind (die Monoverbindung erfordert 53.15 pCt. C und 5.21 pCt. H; die Diacetylverbindung 53.52 pCt. C und 5.16 pCt. H), so spricht doch obige Analyse entschieden für das Vorhandensein einer Triacetylverbindung. Vor allem ist aber die Unlöslichkeit der Verbindung in kalten, verdünnten Alkalien im Gegensatz zu der Leichtlöslichkeit des ursprünglichen Esters nur mit dieser Annahme zu vereinigen, welche die Existenz von Hydroxylgruppen ausschliesst. Es hatte also der Phloroglucintricarbonsäureäther hiernach als Trihydroxylverbindung reagirt und es blieb nur noch übrig, auf ähnliche Weise, wie aus Phloroglucin, auch aus dessen Tricarbonsäureäther ein Trioxim darzustellen, um so dessen Reactionsfähigkeit als Triketon nachzuweisen.

Trioxim des Triketohexamethylentricarbonsäureäther,



Allerdings misslang der Versuch, dieses Trioxim genau wie dasjenige des Phloroglucins darzustellen. Selbst nach tagelangem Stehen einer alkalischen Lösung des Esters mit salzsaurem Hydroxylamin fiel durch Säurezusatz nur wieder der unveränderte Ester aus. Besser wirkte freies Hydroxylamin in alkoholischer Lösung mit einer eben solchen des Esters, indem sich alsdann ein stark stickstoffhaltiges, jedoch noch ziemlich unreines Krystallpulver abschied. Am bequemsten erhält man das Oxim durch Lösen des Esters in überschüssigem Ammoniak und Versetzen mit salzsaurem Hydroxylamin; beim Stehen an der Luft scheidet sich aus der ammoniakalischen Lösung eine röthlich braune Krystallkruste ab, welche jedoch ebenfalls noch nicht das reine Oxim, sondern eine Verbindung desselben mit Ammoniak darstellt. Durch Auflösen des Körpers in Kali — wobei Ammoniakgeruch wahrzunehmen ist — und Fällen mit Salzsäure oder noch besser durch directes Behandeln mit verdünnter Essigsäure erhält man ein röthlich-gelbes Pulver, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol das reine Trioxim in Gestalt feiner, röthlicher, warzenförmig gruppirter

Nädelchen liefert. Dasselbe zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 169 bis 171° unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_3(NO_2)_3(COOC_2H_5)_3$		
N	10.85	11.02 pCt.

Durch die Darstellung dieser beiden Körper: des Phloroglucin-tricarbonsäureäther-Triacetats und des Triketohexamethylentricarbonsäureäther-Trioxims aus einem und demselben Ester $C_6O_3H_3(COOC_2H_5)_3$ ist somit bewiesen, dass der letztere tautomer ist, d. h. das eine Mal im Sinne einer hydroxylhaltigen Verbindung, das andere Mal als ketonartiger Körper reagieren kann.

Es konnte nunmehr vermuthet werden, dass der Ester in zwei desmotropen Zuständen, d. i. in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen auftreten würde. Von diesen beiden Formen müsste, allen Analogien nach zu schliessen, diejenige des Phloroglucin-tricarbonsäureäthers als ächtes Benzolderivat farblos und ohne Fluorescenz sein, während diejenige des Triketohexamethylentricarbonsäureäthers mit Farbe und Fluorescenz begabt sein würde, ähnlich wie dies bei den analogen Derivaten des Succinylobernsteinsäureäthers der Fall ist. Indessen wurden, trotz aller Bemühungen in dieser Richtung, nicht zwei verschiedene Modificationen aufgefunden. Zunächst wurde constatirt, dass der reine Ester farblos ist und in Lösungen keine Fluorescenz zeigt. Zwar erscheint der unreine Ester aus seiner alkoholischen fluorescirenden Lösung anfänglich in feinen, gelben Nadeln, indess verschwindet nach mehrmaligem Umkrystallisiren Farbe und Fluorescenz vollständig. Auch bei Aenderung der äusseren Bedingungen lässt sich, wie Herr Prof. O. Lehmann in Aachen zu constatiren die Güte hatte, keine zweite, etwa bei höherer Temperatur beständige Modification nachweisen: Der Ester $C_6H_3O_3(COOC_2H_5)_3$ reagirt also zwar im Sinne zweier Constitutionsformeln, existirt aber nur als farblose, nicht fluorescirende Substanz, also wahrscheinlich wirklich als Phloroglucin-tricarbonsäureäther.

Das Fehlen einer desmotropen Form ist indess nicht auffallend; er stellt sich hierdurch vielmehr in vollkommene Parallele mit dem Succinylobernsteinsäureäther $C_6O_2H_6(COOC_2H_5)_2$, welcher, im Gegensatz zu den meisten seiner Derivate ebenfalls nur in einer Modification, in dieser freilich, wie auch aus seiner Fluorescenz hervorgeht¹⁾, als Hexamethylenderivat auftritt.

Versuche zur Spaltung des Phloroglucin-tricarbonsäureäthers.

Nachdem H. Ebert¹⁾ den Succinylobernsteinsäureäther durch trockene salpetrige Säure und nachherige Behandlung mit kaltem

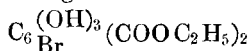
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 229, 45—88.

Wasser in Oximidoätherbernsteinsäure übergeführt und A. Hantzsch und A. Zeckendorf¹⁾ ein Oxydationsproduct desselben, den Dioxychinondicarbonsäureäther durch Chlor in Tetrachlordiketoadipinsäureäther gespalten hatten, sollte auch der demselben in vieler Hinsicht ähnliche Phloroglucintricarbonsäureäther in derselben Richtung untersucht werden. Salpetriger Säure gegenüber verhält er sich allerdings indifferent. Günstigere Resultate liefert die Einwirkung von Halogenen.

a) Einwirkung von Brom.

Setzt man zu einer Lösung des Esters in Chloroform langsam eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, so fällt unter schwacher Erwärmung ein weisser Niederschlag, welcher sich aus Alkohol umkrystallisiren und so in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 128° erhalten lässt. Der Körper ist zufolge der Analyse ein

Monobromphloroglucindicarbonsäureäther,



	Berechnet	Gefunden	
für $\text{C}_6\text{O}_3\text{H}_3\text{Br}(\text{COO C}_2\text{H}_5)_2$		I.	II.
C	41.26	40.76	— pCt.
H	3.72	3.89	— »
Br	22.95	—	23.38 »

Es verdrängt also hier auffallender Weise das Brom unter Abspaltung von Kohlensäure und Bromäthyl eine Carbäthoxylgruppe; dagegen scheint es nicht im Stande zu sein, auf dieses Monobromderivat in derselben Weise weiter zu wirken oder gar den Benzolring zu sprengen; denn dasselbe ist nunmehr gegenüber Brom sehr widerstandsfähig. Bessern Erfolg durfte man erwarten von der

b) Einwirkung von Chlor.

Bei der Anwendung einer alkoholischen Lösung des Esters, in welcher sich der Dioxychinondicarbonsäureäther glatt in Tetrachlordiketoadipinsäureäther spaltet, werden aus dem Phloroglucintricarbonsäureäther keine leicht isolirbaren Reactionsproducte erhalten, weil dieselben nicht krystallisiren und Chlorirungsproducte des Alkohols enthalten, welche kaum zu entfernen sind.

Beim Chloriren in Chloroformlösung bis zum Nachlassen der anfänglich starken Erwärmung und Salzsäureentwicklung hinterbleibt nach Verdunsten des Chloroforms ein dickes, gelbliches Oel. Proben von verschiedenen Darstellungen gaben bei der Analyse keine, weder unter einander, noch auf eine Formel stimmende Werthe. Das Oel zersetzte sich bei der Destillation partiell und liess sich weder durch Kali noch durch Ammoniak in leicht fassbare Verseifungsproducte

¹⁾ Diese Berichte XX, 1308.

überführen. Beim Zusatz des letztgenannten Reagens entstanden zwar Spuren eines festen Körpers, der später als Trichloracetamid erkannt wurde, die Hauptmasse jedoch verharzte vollständig, trotz der sorgfältigsten Kühlung.

Ein einigermaassen besseres Resultat wurde beim Chloriren des Esters in alkalischer Lösung erhalten. Auch hier schied sich ein Oel ab, nach dessen Erscheinen der Chlorstrom bald unterbrochen wurde, da das Oel bei längerem Chloriren unter Gasentwicklung schliesslich wieder zu verschwinden pflegte. Die Analyse des mit Aether extrahirten Oeles lieferte wie im vorigen Falle keine brauchbaren Resultate; dagegen liess es sich durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak unter guter Kühlung leicht in eine krystallisirbare Substanz überführen. Extrahirt man die über Schwefelsäure getrocknete Krystallmasse mit Aether, so krystallisiren beim Verdunsten desselben schöne, wasserhelle Tafeln vom Schmelzpunkt $135-136^{\circ}$ aus; dieselben werden auch aus Wasser in gleichen Formen erhalten, reagiren neutral, schmecken süss und sind zufolge des Schmelzpunktes, des Habitus der Krystalle und aller übrigen Eigenschaften, desgleichen des Chlorgehaltes, Trichloracetamid, $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$.

Ber. für $\text{CCl}_3\text{CONH}_2$	Gefunden
Cl 65.53	65.04 pCt.

Die bei der Extraction mit Aether zurückbleibende Partie, feine, weisse bei $180-181^{\circ}$ schmelzende Nadeln darstellend, löst sich leicht in Wasser und ist das Ammonsalz einer Säure; denn sie entwickelt schon in der Kälte mit Alkali Ammoniak. Leider trat diese Substanz aber in so geringer Menge auf, dass es nicht möglich war, die Natur derselben und damit auch diejenige des ursprünglichen Oeles aufzuklären, als dessen constantes Spaltungsproduct sie beobachtet wurde.

Die Spaltung des Phloroglucintricarbonsäureäthers verläuft also nicht glatt; indess ist durch obige Versuche doch wenigstens der Nachweis geliefert, dass das Chlor eine Spaltung des Esters in Fettkörper bewirkt und sich hier also ähnlich wie gegen das Phloroglucin selbst verhält, welches nach Hlasiwetz und Habermann¹⁾ hierbei in Dichloressigsäure gespalten wird. Bemerkenswerth ist schliesslich auch hier die Verschiedenheit in der Wirkungsweise des Broms von der des Chlors. Während das erstere nur ein Carbäthoxyl verdrängt, ohne den Benzolkern anzugreifen, wird derselbe durch das letztere mit Leichtigkeit gespalten; genau so lässt sich nach A. Hantzsch¹⁾ die Spaltung des Phenols in eine Fettsäure nur durch Chlor, nicht durch Brom ausführen.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2780.