

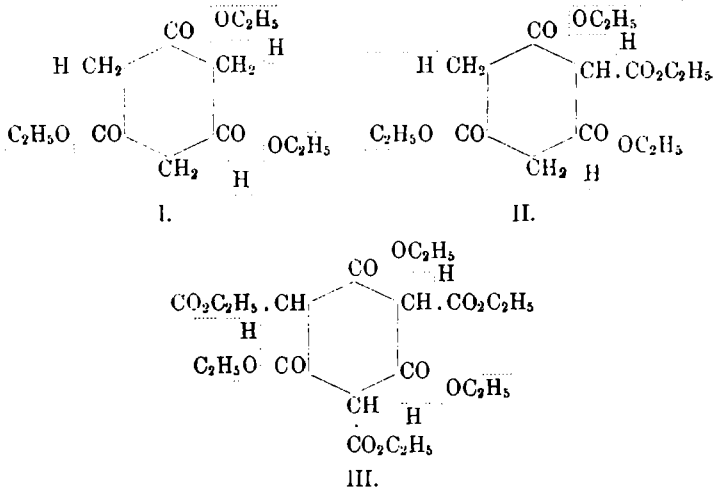
**246. Hermann Leuchs und Fritz Simion:
Über die bei der Darstellung des Phloroglucin-dicarbonsäure-
esters entstehenden Nebenprodukte.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 19. Juni 1911.)

Unter den Bedingungen der bekannten Baeyerschen Synthese des genannten Esters findet, wie früher¹⁾ nachgewiesen worden ist, eine teilweise Spaltung des Malonesters unter Aufnahme von Alkohol in Essigester und Kohlensäureester statt. Dies ist dann der Grund, warum eben durch Vereinigung von einem Molekül Essigester mit 2 Mol. Malonester ein unsymmetrisches Derivat des Phloroglucins, der Dicarbonsäureester, sich bildet an Stelle des zu erwartenden Triesters.

Das Vorhandensein von Malonester und Essigester in der Reaktionsmasse läßt aber eine ringschließende Kondensation noch in anderer Weise möglich erscheinen. Eine Vereinigung dreier Moleküle Essigester würde das Phloroglucin selbst geben; eine solche zweier Moleküle und eines Mol. Malonesters den Phloroglucin-monocarbonsäureester; und schließlich könnte doch auch Malonester für sich zusammentreten und müßte so den Tricarbonsäureester liefern:



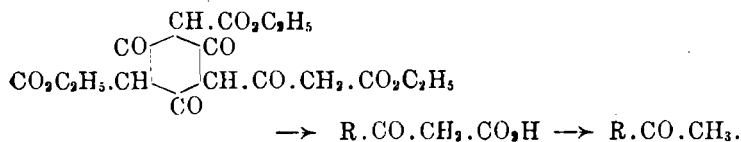
Die vorliegende Arbeit enthält die in dieser Hinsicht unternommene Untersuchung der Nebenprodukte.

¹⁾ H. Leuchs und A. Geserick, B. **41**, 4172 [1908]; R. Willstätter, B. **32**, 1272 [1899].

Nach dem früher beschriebenen Verfahren erhält man sehr reinen Diester, wenn man die Abscheidung nur mit einem Teil der berechneten Säuremenge vornimmt.

Das Filtrat gibt dann bei weiterem Ansäuern einen harzigen Niederschlag, der frei von Diester ist und nach längerem Stehen teilweise krystallinisch wird.

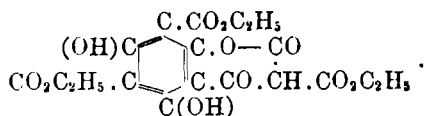
Wir haben daraus in umständlicher Weise fünf verschiedene Körper isoliert. Am reichlichsten fand sich ein bei 96° schmelzender Ester vor; seine Menge betrug gegen 3% des verbrauchten Malonesters und 12% des entstandenen Diesters. Auf Grund der Verbrennungswerte, der Bestimmung des Molekulargewichts und der Überführbarkeit in Phloroglucin haben wir ihn lange für den gesuchten Tricarbonsäureester gehalten, bis die Ermittlung der Äthoxylzahl und die Untersuchung der Derivate zeigten, daß ihm die Formel $C_{17}H_{20}O_{10}$ und folgende Konstitution zukommen:



In geringer Menge fanden sich eine Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ und ein Ester $C_{14}H_{16}O_8$, die offenbar sekundär durch Einwirkung der bei der Isolierung vorhandenen alkalischen und sauren Lösung aus dem Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ durch Verseifung bezw. nachherige Kohlensäure-Abspaltung entstanden sind, wie dies oben angedeutet ist.

Einer beim normalen Gang der Verarbeitung nicht stattfindenden Reaktion infolge Temperaturerhöhung ist die Bildung eines weiteren Produktes zuzuschreiben, dessen Formel $C_{22}H_{20}O_{12}$ oder eine ähnliche ist.

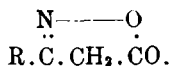
Ferner stießen wir auch auf ein schon bekanntes Nebenprodukt, das bei 177–178° schmilzt und nach O. Bally¹⁾ ein Lacton, $C_{12}H_{12}O_8$, des Phloroglucintricarbonsäureesters darstellt, während R. Willstätter²⁾ ihm die mehr Wasserstoff verlangende Formel $C_{18}H_{18}O_{11}$ zuweist. Wir haben diese letztere analytisch (Bestimmung der Äthoxyle, des Molekulargewichts) bestätigen können; da uns der Ester bei der Kalischmelze Phloroglucin lieferte, halten wir folgende Konstitution für möglich, bei der eine Vereinigung von 4 Molekülen Malonester stattgefunden hat:



¹⁾ B. 21, 1766 [1888].

²⁾ B. 32, 1272 [1899].

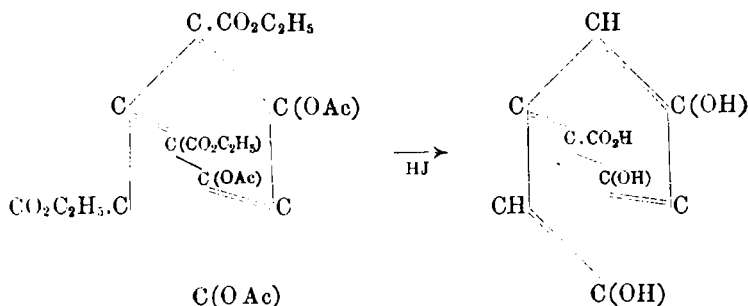
Der Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ ist eingehend untersucht worden. Die Einwirkung von freiem, überschüssigem Hydroxylamin in heißer, alkoholischer Lösung lieferte ein Monoxim, und zugleich spaltete sich ein Molekül Alkohol ab. Das Produkt dürfte folgendes Isoxazon sein:



Die im Kern (R) befindlichen tautomeren Ketogruppen lassen sich also auch hier, wie in ähnlichen Fällen, nicht nachweisen.

Konzentrierte Salpetersäure spaltete den Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$, wohl zuerst durch Verseifung der Seitenkette und Zerfall der β -Ketosäure, zu $C_{14}H_{16}O_8$ ($\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) — einem Ester, der sich auch, wie erwähnt, unter den Nebenprodukten fand, und der ferner aus der Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$ durch Kohlendioxyd-Abgabe sich darstellen ließ. Die Substanz ist isomer mit einem von D. S. Jordan¹⁾ aus Acetondicarbonsäureester und Natrium gewonnenen Ester vom Schmp. 90° , der, gleichfalls ein Derivat des Phloroglucins, die zwei Carbäthoxyle auf Kern und Seitenkette verteilt enthält.

Die Acetylierung des Esters C_{17} gab ein Triacetylderivat von einfacher Molekulargröße, in dem außerdem eine Wasserabspaltung stattgefunden hatte. Es bietet sich dafür nur folgende Möglichkeit:



wobei das Methylen der Seitenkette mit einer tautomeren Ketogruppe des Kerns, jedenfalls der *para*-ständigen, reagiert hat.

Durch völlige Verseifung mit Jodwasserstoff und Kohlensäure-Abspaltung, haben wir eine Säure $C_9H_8O_5$ gewonnen, deren Konstitution oben angezeigt ist.

Eine Anhydrierung des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$ erfolgte übrigens auch durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure. Sie ist wohl in gleicher Weise zu erklären, denn eine der Mesitylen-Bildung aus Aceton ähnliche Kondensation ist nach den Eigenschaften des Anhydrids wenig wahrscheinlich.

¹⁾ Soc. **71**, 1111.

Kondensation des Malonesters.

Die Reaktion läßt sich bequemer als bei der früheren Arbeitsweise durch Darstellung des Natriumsalzes in alkoholischer Lösung ausführen, ohne daß die Isolierung von Kohlensäureester dadurch erschwert würde.

Die verwendeten Mengen waren 200 g reiner Ester, 15 g Natrium, 200 ccm absoluter Alkohol. Das Gemisch wurde nach dem Abdestillieren des Alkohols im Ölbad noch 12 Stunden auf 135–140° erhitzt. Das Produkt wurde bei 0° in Wasser gelöst, die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit (a) wurde zweimal mit Äther extrahiert und der Rückstand davon vereinigt mit dem während der Kondensation Übergegangenen. Das im Vakuum von Alkohol und Essigester befreite Estergemisch fraktionierte man sorgfältig zuerst unter vermindertem, dann bei gewöhnlichem Druck und erhielt schließlich 37 g Malonester (18.5%) und 14 g präparativ reinen Kohlensäureester (Hauptmenge bei 125–126°; aufgefangen von 110–135°) gegen 10.4 g früher isoliertes, analysenreines Produkt.

Die Lösung (a) wurde sofort mit 70 ccm 5-n. Schwefelsäure versetzt; den abfiltrierten, mit Wasser gewaschenen Niederschlag krystallisierte man aus Alkohol um (b). Die Menge des direkt ausgefallenen und des durch Eindampfen der Mutterlauge (b) gewonnenen, sehr reinen und kaum gefärbten Diesters betrug 37.6 g.

Das wäßrige Filtrat (a) wurde mit noch 100 ccm 5-n. Säure versetzt (Gesamtsäure $1\frac{1}{3}$ Äquiv.). Der ölige Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen halbfest, so daß er abfiltriert werden konnte. Durch Digerieren mit kaltem Äther wurde er zerlegt in ein braunrotes Öl (c) und ein darin schwer lösliches Pulver (d): 7.4 g.

Das Öl (c) schied, in 20 ccm Alkohol gelöst, bei mehrtägigem Stehen 0.25 g eines bei 165° unter Gasentwicklung schmelzenden Produktes I ab. Das Filtrat gab bei weiterem Stehen etwa 1 g eines gegen 90° schmelzenden Körpers (II).

Zwei weitere Ester wurden isoliert, als die Mutterlauge von II eine Stunde im Vakuum auf 130° erhitzt worden war. Sie zeigte dabei Gasentwicklung und färbte sich tiefrot, während gleichzeitig einige Gramm Malonester abdestillierten.

Der in Alkohol gelöste Rückstand gab nach längerem Stehen ca. 1 g eines durch kalten Petroläther zu trennenden Gemisches von etwa gleichen Teilen eines rein bei 196–197° (III) und eines bei 129° schmelzenden Esters (IV).

Das Pulver (d) wurde in 100 ccm Alkohol gelöst (f). Der gelbe Niederschlag von 1.4 g wurde nach 2 Tagen abfiltriert. Er war in heißem Benzol ganz unlöslich und enthielt Natrium. Das Salz wurde deshalb wieder in Ammoniak gelöst und durch Zugabe von viel überschüssiger Schwefelsäure zersetzt (1.1 g). Die Säure ging beim Aufkochen mit 30 ccm Alkohol teilweise in Lösung. Die Menge der nach dem Erkalten abfiltrierten, bei 170° schmelzenden Substanz (V) war 0.7 g; das Filtrat enthielt davon noch einige Zehntel gramm.

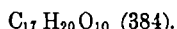
Die Mutterlauge (f) gab bei 4-tägigem Stehen 3.4 g der in Äther leicht löslichen Substanz II vom Schmp. ca. 90°. Diese enthielt geringe Mengen des Produktes vom Schmp. 129°. Durch Erhitzen des Rückstandes von (f) auf 130° wurde nichts mehr gewonnen.

Die schwefelsaure Lösung (a) wurde mit noch mehr Säure versetzt und ausgeäthert. In den Äther gingen ca. 7 g eines braunen Öles, das, in Alkohol gelöst, keine Abscheidung gab. Als es aber eine Stunde im Vakuum auf 130° erhitzt worden war, entstanden unter den gleichen Erscheinungen und in gleicher Weise, wie oben angegeben, 0.4 g des bei 196—197° schmelzenden Esters.

Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$.

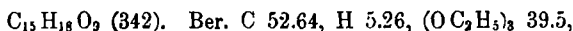
Die bei 80—90° schmelzenden Fraktionen enthielten im allgemeinen noch etwas des Produktes vom Schmp. 165°, bisweilen auch geringe Mengen des Esters IV. Vom ersteren wurden sie befreit durch Aufnehmen in kaltem Petroläther, wovon zur Lösung gegen 500 Tle. gebraucht wurden, vom zweiten, das ebenfalls sich löst, durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol.

Der so gereinigte Ester wurde für die Analyse noch zweimal aus je 20 Volumteilen Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt lange, verfilzte, reinweiße Nadeln vom unveränderlichen Schmp. 95½—96½°. Sie wurden bei 78° getrocknet.

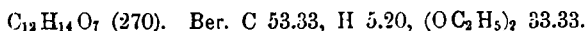


Ber. C 53.13, H 5.21, $(OC_2H_5)_3$ 35.15.
Gef. » 52.93, 52.94, 52.79, » 5.29, 5.40, 5.34, » 34.00, 34.9.

Für den Phloroglucintricarbonsäureester sind diese Werte berechnet:



und für den Dicarbonsäureester:



Die Bestimmung des Molekulargewichts in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen gab folgende Werte:

Gef. 375, 366, 347, 356.

Der Ester ist in Chloroform, Benzol sehr leicht, in Äther ziemlich, in Petroläther schwer löslich, ebenso in kaltem Alkohol, während in der Hitze weniger als 3 Tle. zur Lösung genügen. Noch leichter wird er von kochendem Eisessig aufgenommen.

Der Ester löst sich in Alkali und Soda ohne Farbe auf; in Alkohol mit Eisenchlorid lieferte er eine tiefrotbraune Lösung.

Ein charakteristischer Unterschied vom Phloroglucindicarbonsäureester zeigt sich bei der Einwirkung konzentrierter, kalter Salpetersäure. Diese liefert eine schwach gelbe Lösung, während der

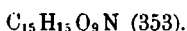
Diester eine auf die Bildung eines komplizierten Ketenchinons zurückzuführende tiefviolette Farbreaktion ¹⁾ gibt.

Kalischmelze.

1 g Ester wurde mit 5 g Kali und 2 g Wasser eine halbe Stunde auf 110—130° erhitzt, wobei Alkoholdampf sich entwickelte. Der Rückstand wurde schwach angesäuert und öfters mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterließ nach dem Verdampfen 0.2 g einer süß schmeckenden Substanz, die aus heißem Wasser in rhombischen Blättchen krystallisierte und dann bei 217—219° schmolz. Sie zeigte also alle Eigenschaften des Phloroglucins; sie gab ferner auch die für seinen Nachweis üblichen Farbreaktionen.

Oximierung.

Die verwendeten Mengen waren: 1 g Ester, 30 ccm Alkohol und eine Lösung von 4 Mol. Hydroxylamin, die aus 0.73 g des Hydrochlorids in 1 ccm Wasser und 1.1 ccm 10-n. Lauge bereitet war. Die Mischung wurde zwei Stunden gekocht. Dann verdünnte man mit Wasser und versetzte mit wenig überschüssiger Essigsäure. Das ausgefallene Produkt (0.63 g; Schmp. 195°) wurde aus 15 Volumteilen heißem Alkohol, dann aus viel heißem Benzol umkrystallisiert. Es scheidet sich in vierseitigen, glänzenden, kleinen Tafeln bezw. Prismen ab und schmilzt rein bei 203—204° unter Zersetzung. In Soda löst es sich farblos.



Ber. C 50.99, H 4.25, N 3.97.

Gef. » 50.79, 51.18, 51.10, » 4.40, 4.58, 4.57, » 3.89, 3.91.

Die erste essigsäure Mutterlauge gab auf Zusatz von wenig Schwefelsäure bald 0.1 g eines gegen 190° schmelzenden Niederschlages, der neben Produkt I noch geringe Mengen von Tafeln enthielt. Aus dem Filtrat extrahierte Chloroform 0.1 g eines in heißem Alkohol sehr schwer löslichen, in kurzen Nadeln krystallisierten Esters, der rasch erhitzt gegen 230° unter Zersetzung schmolz.

Acetylierung.

4 g Ester wurden mit 40 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem Natriumacetat eine halbe Stunde gelinde am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbte sich zuerst gelb, dann rot. Sie wurde durch längeres Stehen mit Eiswasser von Anhydrid befreit. Der schmierige, halbste Niederschlag wurde beim Digerieren mit 20—30 ccm lauwarmem, absolutem Alkohol krystallinisch. Er wurde abfiltriert (Menge bis 2.0 g) und aus einem Überschuß von heißem Alkohol umkrystallisiert. Die ausgefallenen, massiven, gelblichen, domatischen Prismen wurden bald abfiltriert, da sich bei längerem Stehen noch wenig feine Nadeln abschieden.

¹⁾ B. 41, 4172 [1908].

Zur weiteren Reinigung wurden die Prismen durch Behandeln mit Tierkohle in ätherischer Lösung entfärbt, und ein zweites Mal aus 20 Volumteilen Alkohol umgelöst. Für die Analyse trocknete man sie bei 78°.

$C_{28}H_{34}O_{12}$.	Ber. C 56.10,	H 4.88,	$(OC_2H_5)_8$ 27.4.
	Gef. » 56.17, 56.23,	» 4.92, 4.99,	» 28.2.
	Mol.-Gew. Ber. 492.	Gef. 495.	

Das Derivat ist in Aceton, Benzol, Eisessig leicht löslich, schwer in Äther; es schmilzt bei 109—110°.

Die Mutterlauge von den 2 g gab bei eintägigem Stehen sehr wenig einer zweiten gelblichen Substanz, die, aus 80 Volumteilen Alkohol in einheitlichen, vierseitigen, gelben Blättchen krystallisierend, bei 260° unter Rotfärbung schmolz. Sie war in Wasser ziemlich leicht löslich und stellte ein Natriumsalz dar, aus dem durch Zusatz von Schwefelsäure der in Nadeln krystallisierende Ester abgeschieden wurde.

Die so und aus den verschiedenen Mutterlaugen gewonnenen Nadeln wurden zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 78° getrocknet.

$C_{21}H_{20}O_{12}$ (464).	Ber. C 54.31, H 4.31.
$C_{19}H_{18}O_{11}$ (422).	» » 54.03, » 4.27.
	Gef. » 53.94, » 4.29.

Der Ester schmilzt bei 145—146°. Er verdankte seine Entstehung vermutlich der Anwesenheit geringer Mengen der Säure vom Schmp. 165° im Ausgangsmaterial. Denn diese lieferte in ziemlich glatter Reaktion das gleiche Derivat.

Acetylderivat und Jodwasserstoff.

Die Bestimmung der Äthoxylgruppen im Derivat vom Schmp. 109—110° lieferte neben Jodäthyl ein krystallinisches Verseifungsprodukt. Seine Darstellung erfolgte so:

1 g Ester wurde mit 3 ccm Eisessig und 10 ccm Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.7) eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Der ausgeschiedene Niederschlag vermehrte sich bei Zugabe von Wasser. Er wurde abfiltriert (Menge 0.4 g, ber. 0.4 g) und aus viel heißem Eisessig umkrystallisiert. Die zuerst über Kali im Vakuum, dann bei 105° getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

$C_9H_6O_3$ (194).	Ber. C 55.67,	H 3.1.
	Gef. » 55.67, 55.82,	» 3.49, 3.43.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sehr schwer in heißem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, woraus sie in fadenförmig verwachsenen Nadeln krystallisiert, die bei 300° noch nicht geschmolzen sind. Sie

wird von Bicarbonatlösung aufgenommen und fällt beim Ansäuern wieder aus. Diese alkalische Lösung reduziert Permanganat.

Anhydrid des Esters $C_{17}H_{20}O_{10}$.

1 g Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ wurde gelöst in 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure. Die Mischung blieb über Nacht stehen und wurde dann auf Eis gegossen. Der flockige Niederschlag wurde aus 25 Tln. Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an reiner Substanz vom Schmp. 153—154° betrug 0.36 g. Sie wurde über Schwefelsäure getrocknet.

$C_{17}H_{18}O_9$. Ber. C 55.73, H 4.92.
Gef. » 55.69, » 4.98.

Das Präparat ist in Äther mäßig schwer löslich, ziemlich leicht in heißem Benzol, leicht in Eisessig, Aceton. Es krystallisiert aus Benzol und Alkohol in sechseckigen, langen Nadeln.

Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ und Natronlauge.

Eine Lösung von 1 g Ester in 10 ccm *n*-Lauge (ca. 4 Mol.) blieb eine Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der auf Zusatz überschüssiger Schwefelsäure in einer Menge von 0.9 g ausfallende Niederschlag schmolz gegen 160° und nach zweimaligem Umlösen aus wenig heißem Benzol (15 Tln.) bei 162—163°. Es wurde bei 100° getrocknet.

$C_{15}H_{14}O_9$. Ber. C 53.26, H 4.14.
Gef. » 53.31, 53.30, » 4.25, 4.14.

Die Substanz scheidet sich aus Benzol in massiven, gerietten, prismatischen Krystallen ab.

Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ und konzentrierte Salpetersäure.

1 g Ester wurde übergossen mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4), wobei er sich unter Gelbfärbung verflüssigte. Nach vierstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurden die abgetrennten, in Öl eingebetteten Krystalle auf Nitrocellulose abfiltriert, oder man verdünnte mit Wasser und saugte dann den Niederschlag ab. Dieser wurde aus heißem absolutem Alkohol umkrystallisiert, und man erhielt so 0.4 g farblose, glänzende, breite Nadeln vom Schmp. 128—129°, die frei von Stickstoff waren. Sie wurden bei 78° getrocknet.

$C_{14}H_{16}O_8$ (312).
Ber. C 53.9, H 5.13, $(OC_2H_5)_2$ 28.6.
Gef. » 54.18, 53.94, 53.67, » 5.36, —, 5.86, » 28.6.

Die Substanz ist identisch mit dem bei der Kondensation isolierten Ester IV, der gereinigt den gleichen Schmelzpunkt besaß und die

gleichen Analysenzahlen lieferte. (Gef. C 53.66, H 5.07.) Sie ist in Chloroform, Aceton leicht, Benzol, Äther ziemlich leicht, Petroläther schwer, ebenso in kaltem Alkohol und Eisessig ziemlich schwer löslich.

Ein zweites Produkt befand sich in der stark sauren Lösung neben weiteren Mengen des ersten; es kann daraus durch Wasser gefällt werden und findet sich natürlich auch in dem sofort so isolierten Niederschlag.

Es ist viel leichter löslich in Alkohol und wird deshalb beim Konzentrieren der alkoholischen Lösungen nach Abtrennung des Esters I erhalten.

Zur weiteren Reinigung wurden die Nadeln oder Prismen einige Male aus wenig heißem Alkohol umgelöst. Sie schmolzen bei 99—100° und gaben über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen:

$C_{16}H_{18}O_{10}$. Ber. C 51.90, H 4.86.
Gef. » 51.80, » 4.86.

Säure $C_{15}H_{16}O_{10}$.

Dieses bei der Kondensation erhaltene und mit I bezeichnete Nebenprodukt wurde für die Analyse aus viel heißem Benzol umkrystallisiert und im Vakuum getrocknet.

$C_{15}H_{16}O_{10}$ (356). Ber. C 50.56, H 4.5.
Gef. » 50.97, » 4.68.

Das Präparat bestand aus farblosen, glänzenden, schief abgeschnittenen Prismen, die rasch erhitzt unter lebhafter Gasentwicklung gegen 165° schmolzen. Es war in Äther sehr schwer, viel leichter in Alkohol löslich, unlöslich in kaltem Petroläther.

Verflüssigt verlor es Kohlendioxyd und verwandelte sich, wie durch den Vergleich von Schmelzpunkt und Krystallform festgestellt wurde, in das mit Salpetersäure aus dem Ester $C_{17}H_{20}O_{10}$ erhaltene Hauptprodukt $C_{14}H_{16}O_8$.

Die Säure C_{15} dürfte demnach das erste Reaktionsprodukt der Mineralsäure sein.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine halbe Stunde gekocht, ging sie in das schon früher beschriebene Derivat $C_{21}H_{20}O_{12}$ (Schmp. 145—146°) über.

Nebenprodukt III.

Dieser Ester fand sich nur vor in Mutterlaugen, die vorher auf etwa 140° erhitzt worden waren.

Zur weiteren Reinigung wurde er in heißem Eisessig mit Tierkohle behandelt, durch Wasser ausgefällt und entweder aus viel heißem Alkohol oder etwa 20 Tln. Eisessig umkrystallisiert. Die schwach gelblichen Nadeln wurden bei 100° im Vakuum getrocknet.

$C_{27}H_{30}O_{12}$. Ber. C 55.47, H 4.20, $(OC_2H_5)_2$ 28.36.
 Gef. » 55.46, 55.47, 55.69, » 4.27, 4.25, 4.30, » 27.8.

Die Substanz ist in kaltem Eisessig, Benzol, Alkohol sehr schwer, in Äther kaum löslich, leicht in Chloroform. Die Lösung in Alkohol fluoresciert schwach grünlich-gelb. Der Schmelzpunkt liegt bei 196—197°.

Nebenprodukt V.

Der Ester vom Schmp. 170° wurde für die Analyse aus 30 Thn. Benzol umgelöst. Er schied sich daraus in Aggregaten gelblicher, spitziger, vierseitiger Blättchen aus, die konstant bei 177—178° schmolzen. Sie wurden bei 105° getrocknet.

$C_{18}H_{18}O_{11}$. Ber. C 52.68, H 4.38, $(OC_2H_5)_2$ 32.9.
 Gef. » 52.80, 52.95, » 4.44, 4.49, » 34.0, 31.3.
 Mol.-Gew. Ber. 410. Gef. 386 (in Naphthalin).

$C_{13}H_{12}O_8$ (296). Ber. C 52.70, H 4.05, $(OC_2H_5)_2$ 30.4.

Der Ester ist in Chloroform ziemlich leicht löslich, ebenso in heißem Eisessig, schwerer in heißem Aceton, Essigester, Alkohol. Von Äther wird er äußerst wenig, von Petroläther gar nicht aufgenommen. Er löst sich in überschüssiger Sodalösung, bei schwachem Ansäuern, am besten mit Essigsäure, fällt ein in Wasser schwer lösliches Natriumsalz.

Die Substanz ist nach ihren Eigenschaften identisch mit dem von R. Willstätter¹⁾ isolierten Produkt (Schmp. 177—178°, gelblich, schwer löslich in Benzol, gef. C 52.5, 52.6, 52.8, H 4.6, 4.6, 4.5). Auch das von O. Bally isolierte Nebenprodukt (Schmp. 170°) wird im wesentlichen die gleiche Substanz dargestellt haben; die dafür aufgestellte Formel $C_{13}H_{12}O_8$ eines Lactons des Phloroglucintricarbonsäureesters halten wir deshalb für unzutreffend, und dies auch aus dem Grunde, weil der Ester vom Schmp. 177° mit einer Substanz $C_{13}H_{12}O_8$ (Schmp. 175—177°), die von H. Leuchs²⁾ aus Malonesterchlorid dargestellt war, eine Depression von etwa 30° gibt.

Die Substanz $C_{18}H_{18}O_{11}$ ist jedoch ein Derivat des Phloroglucins.

1 g wurde mit 5 g Kali und 2 g Wasser im Wasserstoffstrom $\frac{1}{4}$ Stunde auf 100—130° erhitzt. Dann säuerte man schwach an, isolierte und identifizierte das Phloroglucin wie bei dem oben beschriebenen Versuch. Die Ausbeute an reiner Substanz war 0.12 g (ber. 0.3 g).

¹⁾ B. 32, 1272 [1899].

²⁾ B. 39, 2642 [1906].