

409. K. W. Rosenmund und Hans Lohfert: Über Synthese von Polyphenol-ketonen¹⁾.

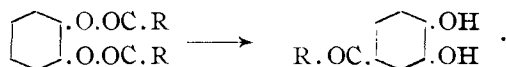
[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 9. November 1928.)

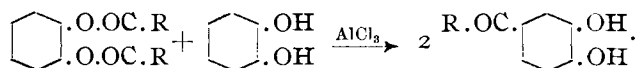
Von Rosenmund und Schulz²⁾ ist gezeigt worden, daß die Synthese einfacher Phenol-ketone mit Hilfe der Friedel-Craftsschen Reaktion modifiziert nach Behn³⁾ vorteilhaft verläuft. Weiterhin konnten Rosenmund und Schnurr⁴⁾ feststellen, daß die Umlagerung von Phenol-estern zu Phenol-ketonen mit Hilfe von Aluminiumchlorid ebenfalls bei Gegenwart von Nitro-benzol glatt und leicht erfolgt. Diese Beobachtungen, in Verbindung mit der Erkenntnis, daß es sich bei der letztgenannten Umlagerung wahrscheinlich um eine dimolekulare Reaktion handelt^{4a)}, haben sich für die Synthese von Polyphenol-ketonen verwenden lassen.

Ketone des Brenzcatechins sind bisher nur in geringer Zahl und zum Teil auf umständliche, keineswegs lohnende Art erhalten worden. 4-Aceto-brenzcatechin⁵⁾ wurde z. B. bisher nur durch Reduktion des Chloraceto-brenzcatechins erhalten. Die Gewinnung des letzteren, das für die Synthese des Adrenalins wichtig geworden ist, aus Brenzcatechin, Chlor-essigsäure und Phosphoroxchlorid verläuft sehr unbefriedigend. Eine bessere, aber sehr zeitraubende Darstellungsweise gab kürzlich Ott⁶⁾ an. Wir erhielten es durch Umlagerung des Brenzcatechin-monochloracetats in Nitro-benzol mit Aluminiumchlorid durch 15 Min. langes Erwärmen in einer Ausbeute von 60%.

Die einfachen Brenzcatechin-ketone haben wir nach drei verschiedenen Methoden, die unter sich nicht gleichwertig sind, gewinnen können: I. Brenzcatechin und Aluminiumchlorid wurden durch Erwärmen in Nitro-benzol gelöst und zu dieser Lösung eine äquivalente Menge Säure-chlorid zugetropft⁷⁾; II. Die Di-ester des Brenzcatechins wurden in Nitro-benzol gelöst und durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid umgelagert. Hierbei wandert eine Acylgruppe in den Kern, die zweite wird abgespalten:



III. Man verfährt nach II., fügt jedoch noch 1 Mol. Brenzcatechin hinzu. Durch Zugabe dieses Mols wird der abgespaltene Säure-Rest von ihm unter Keton-Bildung abgefangen:



Die Ausbeuten nach dieser Methode waren zum Teil die besten.

¹⁾ Dissertat. Lohfert, Kiel 1927.

²⁾ Arch. Pharmaz. **1927**, 308; Dissertat. Schulz, Berlin 1924.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 95901 [1897].

⁴⁾ A. **460**, 56—98 [1928].

^{4a)} vergl. jedoch v. Auwers und Mauss, A. **464**, 293 [1928].

⁵⁾ Dzierzowski, B. **26**, Ref. 589 [1893].

⁶⁾ B. **59**, 1068 [1926].

⁷⁾ Finzi, Monatsh. Chem. **26**, 1121 [1905], hat auf diese Weise das Phenaceto-brenzcatechin dargestellt.

Um die günstigsten Bedingungen der Keton-Bildung bei der Ester-Umlagerung zu ermitteln, wurden in einer Reihe von Versuchen Temperatur und Erhitzungsdauer systematisch geändert. Wie aus nachstehender Tabelle zu ersehen ist, verfährt man am zweckmäßigsten derart, daß man das Reaktionsgemisch 2 Stdn. auf 75° erwärmt.

Tabelle 1.

	1 Stde.	2 Stdn.	3½ Stdn.	5 Stdn.
	%	%	%	%
30°	43.5	45.9	48.5	25.5
60°	60.0	61.4	57.4	80.6
75°	46.0	80.0	79.0	51.2
100°	51.2	60.8	59.5	53.5

Über die Leistungsfähigkeit der drei genannten Methoden geben die Tabellen 2 und 3 Aufschluß.

Tabelle 2.

	Methode:		
	I	II	III
4-Aceto-brenzcatechin ..	34.0 %	46.6 %	88.0 %
4-Butyro-brenzcatechin .	27.0 %	35.0 %	70.0 %

Tabelle 3.

	I	II	III	Nencki
Chinacetophenon ⁸⁾	40 %	23 %	54 %	—
Chinpropylophenon ⁹⁾	40 %	34 %	61 %	gering ¹⁰⁾

Für die Darstellung der Phloroglucin-monoketone, die wegen ihrer Verwandtschaft zu wichtigen Pflanzenstoffen und als Baustein therapeutisch wertvoller Verbindungen, z. B. der Filix-Gruppe, Beachtung gefunden haben, diente bisher ausschließlich die Hörsche¹¹⁾ Methode. Obwohl diese für die Synthese von Polyphenol-ketonen von größtem Wert ist, haften ihr eine Anzahl von Mängeln an, welche einmal in der langen Dauer der Reaktionszeit und zweitens in der Kostspieligkeit und schlechten Zugänglichkeit der für die Synthese erforderlichen Nitrile liegen. Außerdem versagt sie bei einer Anzahl ungesättigter Säuren. Auf Grund der guten Erfahrungen, die wir mit der einfachen Friedel-Craftsschen Keton-Synthese unter Mitverwendung von Nitro-benzol gemacht hatten, haben wir unsere Methode auch für die Synthese von Phloroglucin-ketonen angewendet.

Maßgebend für den Erfolg war, daß man von den Reaktions-Komponenten zuerst das Phloroglucin und das Aluminiumchlorid in Nitro-benzol aufeinander wirken läßt, bis sich eine Komplexverbindung gebildet hat und alles in Lösung gegangen ist (Methode I). Erst dann wird das Säure-chlorid zugetropft.

⁸⁾ Nencki, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 546 [1881].

⁹⁾ Goldzweig und Kaiser, Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 93 [1891].

¹⁰⁾ Dakin, Amer. chem. Journ. **42**, 496.

¹¹⁾ B. **48**, 1122 [1915].

Beschreibung der Versuche.4-Aceto-brenzcatechin¹²⁾.

A. aus Brenzcatechin-diacetat¹³⁾: 5 g Diacetat wurden in ungefähr 20 g Nitro-benzol aufgelöst und 7 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach 2-stdg. Erwärmen auf 75° wurde das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt. Das Nitro-benzol wurde dann aus der salzsauren Lösung mit Wasserdampf vertrieben und die wäßrige Flüssigkeit im Flüssigkeits-Extraktionsapparat (Hagemann) so lange ausgeäthert, bis der über der Flüssigkeit befindliche Äther farblos geworden war. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb ein braunes Öl zurück, das sehr bald krystallinisch erstarrte und nach dem Trocknen auf Ton und dem Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol den Schmp. 116° zeigte; der Schmelzpunkt wird durch Spuren von Feuchtigkeit stark herabgedrückt. Die Ausbeute betrug 3.15 g = 80% der Theorie.

B. aus Guajacol-acetat: 5 g Acetat¹⁴⁾ wurden in Nitro-benzol suspendiert und 8 g Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nach 3-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde das Nitro-benzol aus der salzsauren Lösung abgetrieben. Der Rückstand der Wasserdampf-Destillation wurde ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des getrockneten Äthers blieb eine ölige Masse zurück, die bald krystallinisch erstarrte und nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 116° zeigte. Die Ausbeute betrug ungefähr 30%.

Chloraceto-brenzcatechin¹⁵⁾.

6.3 g Brenzcatechin-monochloracetat¹⁶⁾ wurden in Nitro-benzol und etwas Benzol gelöst und 5.0 g (1 Mol.) Aluminiumchlorid hinzugefügt. Nachdem das Gemisch $\frac{1}{4}$ Stde. auf 100° erwärmt worden war, wurde das Nitro-benzol abgetrieben. Aus der salzsauren Flüssigkeit im Kolben fielen beim Erkalten dunkel gefärbte Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 120° zeigten. Wasser-frei schmilzt der Körper bei 173°. Die Ausbeute betrug 3.8 g = 60%, d. Th. Bei längerem Erhitzen fällt die Ausbeute.

Brenzcatechin-dipropionat.

13 g Brenzcatechin und 20 g Propionylchlorid wurden bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und zur Entfernung des Brenzcatechins mit Alkali gewaschen. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde es der fraktionierten Destillation unterworfen; die Hauptmenge ging bei 14 mm zwischen 153° und 157° über. Bei 760 mm siedet das Brenzcatechindipropionat bei 281°.

0.1980 g Sbst.: 0.4697 g CO₂, 0.1150 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₄ (222). Ber. C 64.9, H 6.3. Gef. C 64.7, H 6.5.

¹²⁾ Dzierzowski, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **25**, 157 [1893]; Perkin, Horsfall, Journ. chem. Soc. London **77**, 1322 [1900].

¹³⁾ Nachbaur, A. **107**, 246 [1858].

¹⁴⁾ Freiß, C. **1899**, I 835.

¹⁵⁾ Dzierzowski, B. **26**, Ref. 589 [1893]; Mannich, B. **44**, 1548 [1911].

¹⁶⁾ Ott, B. **59**, 1070 [1926].

Propionylo-brenzcatechin.

6.3 g Brenzcatechin-dipropionat wurden in der 4-fachen Menge Nitro-benzol gelöst und mit 6.5 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt. Nachdem das Gemisch 45 Stdn. bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen war, wurde es einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und in der gleichen Weise wie beim Chloraceto-brenzcatechin verarbeitet. Die Rohausbeute betrug 1.8 g = 39% d. Th. Aus Benzol krystallisiert das Produkt in gelben Nadeln, die in reinem Zustand bei 146° schmelzen.

0.1139 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0638 g H₂O.

C₉H₁₀O₃ (166). Ber. C 65.06, H 6.07. Gef. C 65.1, H 6.3.

Brenzcatechin-dibutyrat.

10 g Brenzcatechin wurden mit 20 g Butyrylchlorid zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Salzsäure-Entwicklung wurde der Körper mehrfach bei gewöhnlichem Druck destilliert. Der Siedepunkt lag bei 305°. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Butyro-brenzcatechin.

A. Aus Brenzcatechin und Butyrylchlorid: 3 g Brenzcatechin wurden in Nitro-benzol gelöst, 3.6 g Aluminiumchlorid hinzugesetzt und nach beendeter Salzsäure-Entwicklung 3.0 g Butyrylchlorid langsam unter Erwärmen zugefügt. Nachdem keine Salzsäure mehr entwich, wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt und aus der salzsauren Flüssigkeit das Nitro-benzol mit Wasserdampf abgetrieben. Aus der noch heißen Flüssigkeit fielen beim Erkalten 1.3 g Butyro-brenzcatechin aus = 27% der theoretisch möglichen Ausbeute, berechnet auf Brenzcatechin.

B. Durch Umlagerung des Di-esters: 20 g Brenzcatechin-dibutyrat wurden in Nitro-benzol mit 26 g Aluminiumchlorid versetzt. Es setzte eine stürmische Salzsäure-Entwicklung ein. Nach 1/2-stdg. Erwärmen auf 100° wurde das Gemisch aufgearbeitet. Nachdem das Nitro-benzol abgetrieben war, krystallisierte im Kolben das Butyro-brenzcatechin aus. Die Ausbeute betrug nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser 4.9 g = 35% d. Th. Aus Wasser weiße, silberglänzende Nadeln vom Schmp. 146–147°. Das Butyro-ke-ton ist in Alkohol, Aceton und Essigester sehr leicht löslich, schwerer jedoch in Benzol. Eisenchlorid ruft in wäßriger Lösung Grünfärbung hervor.

C. Durch Umlagerung des Di-esters + Brenzcatechin: 2 g Brenzcatechin-dibutyrat wurden in Nitro-benzol gelöst, 4 g Aluminiumchlorid und 0.9 g Brenzcatechin (1 Mol.) hinzugesetzt. Das Gemisch wurde 2 Stdn. auf 80° erhitzt und in üblicher Weise aufgearbeitet, wobei beachtet wurde, daß die der Wasserdampf-Destillation unterworfenen Flüssigkeitsmenge 100 ccm nicht überstieg. Beim Abkühlen fielen schöne Blättchen vom Schmp. 130° bis 140° aus. Nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigte das Produkt den Schmp. 146°. Die Ausbeute betrug 1 g = 70% d. Th., bezogen auf die angewandte Menge Di-ester.

0.1177 g Sbst.: 0.2870 g CO₂, 0.0703 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃ (180). Ber. C 66.6, H 6.7. Gef. C 66.5, H 6.7.

Brenzcatechin-diisovalerianat.

11 g Brenzcatechin wurden mit 24 g Isovalerylchlorid versetzt. Nach kurzem Erwärmen trat eine heftige Salzsäure-Entwicklung ein. Das Reaktionsprodukt wurde

in Äther aufgenommen und zur Entfernung des Brenzcatechins mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers blieb eine dicke, ölige Flüssigkeit zurück, die im Vakuum mehrfach fraktioniert wurde. Die Hauptmenge ging zwischen 153° und 173° über. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie.

Isovalero-brenzcatechin.

22 g Brenzcatechin-diisovalerianat wurden in viel (100 ccm) Nitro-benzol gelöst und dann die gleiche Menge Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Reaktion verlief sehr stürmisch und mußte durch Kühlung gemäßig werden. Nachdem das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf 80° erwärmt worden war, wurde es in üblicher Weise aufgearbeitet. Die Rohausbeute betrug 6.2 g = 40% d. Th. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Kalilauge gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Aus Tetrachlorkohlenstoff und Wasser kristallisierte er in sehr schönen Nadeln vom Schmp. 108°. In kaltem Wasser und kaltem Benzol ist er wenig löslich, in heißem Wasser und heißem Benzol gut löslich, in Alkohol sehr leicht löslich.

0.1140 g Sbst.: 0.2834 g CO₂, 0.0781 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃ (194). Ber. C 68.0, H 7.2. Gef. C 67.8, H 7.7.

Brenzcatechin-distearat.

7.2 g Brenzcatechin wurden mit 20 g Stearinsäure-chlorid¹⁷⁾ bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Das beim Erkalten erstarrte Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte den Schmp. 83–85°. Es ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Chloroform in der Kälte wenig, in der Hitze sehr gut löslich. In Wasser ist es sehr schwer löslich; von Äther und Essigester wird es gut aufgenommen.

Stearo-brenzcatechin.

5 g Ester wurden mit 3 g Aluminiumchlorid innig vermischt und 1 Stde. auf 110° erwärmt. Das Aluminiumchlorid wurde durch verd. Salzsäure zersetzt und aufgelöst. Das Ungelöste wurde abgenutscht, in Benzol gelöst, mit Wasser mehrfach durchgeschüttelt und dann mit 5-proz. Kalilauge behandelt. Aus der abgetrennten alkalischen Lösung schied sich beim Ansäuern eine kristallinische Masse ab. Die Benzol-Lösung wurde dann mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Abtrennen der schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit diese ebenfalls angesäuert. Das so erhaltene Produkt konnte zwar kristallisiert, aber aus keinem Lösungsmittel analysenrein erhalten werden. Nach wiederholtem Auflösen in Petroläther, Filtrieren und langsamem Verdampfen des Lösungsmittels schmolz es bei 70°.

4-Benzoyl-brenzcatechin¹⁸⁾.

7 g Brenzcatechin-dibenzoat¹⁹⁾ wurden in Nitro-benzol gelöst, mit 6 g Aluminiumchlorid versetzt und dann 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nachdem das Nitro-benzol abgetrieben war, fiel beim Erkalten ein dunkles Öl aus, das bald erstarrte. Das Rohprodukt wog annähernd 4.8 g = theoretische Ausbeute. Es wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser rein weiß erhalten und zeigte trocken in Übereinstimmung mit Bartolotti²⁰⁾ den Schmp. 134°. Der Körper besaß die von Döbner²¹⁾ angegebenen Löslichkeitsverhältnisse.

Chinacetophenon²²⁾.

A. Aus Hydrochinon und Acetylchlorid: 2 g Hydrochinon, 4.7 g Aluminiumchlorid wurden in Nitro-benzol bis zum Aufhören der Salzsäure-

¹⁷⁾ Krafft, B. **17**, 1379–1380 [1884].

¹⁸⁾ Döbner, A. **210**, 261 [1881].

¹⁹⁾ Nachbaur, A. **107**, 247 [1858]; Döbner, A. **210**, 261 [1881].

²⁰⁾ Bartolotti, Gazz. chim. Ital. **27**, 286 [1897].

²¹⁾ Döbner, A. **210**, 261 [1881].

²²⁾ Nencki, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 546 [1881].

Entwicklung erhitzt. Nach dem Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 80—90° wurden 1.5 g Acetylchlorid langsam zugesetzt und so lange erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung aufgehört hatte. Das Reaktionsgemisch wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und die wäßrige Lösung im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ eingedampft. Beim Abkühlen fielen gelbbraune, spießige Nadeln vom Schmp. 202° aus. Alle beobachteten Erscheinungen stimmen mit denen der von Nencki²³⁾ und Klinger²⁴⁾ dargestellten Präparate überein. Die Ausbeute betrug 1.1 g = 40% der Theorie.

B. Aus Hydrochinon-diacetat: Angewandte Mengen: 2,8 g Hydrochinon-diacetat²⁵⁾, 4.0 g Aluminiumchlorid und 20 ccm Nitro-benzol. Die Reaktion und Aufarbeitung verlief wie bei den beschriebenen Brenzcatechin-ketonen. Die Ausbeute betrug 0.95 g = 23%.

C. Aus Hydrochinon - diacetat + Hydrochinon: Angewandte Mengen: 9 g Di-ester²⁶⁾, 14 g Aluminiumchlorid, 5 g Hydrochinon und 70 g Nitro-benzol. Die Reaktion und Aufarbeitung verliefen in der üblichen Weise. Das Gemisch wurde 3 Stdn. auf 45° und dann 2 Stdn. auf 95° erhitzt. Die Ausbeute betrug 7.5 g = 54% der Theorie.

Chinpropylophenon²⁷⁾.

A. Aus Hydrochinon und Propionylchlorid: Angewandte Mengen: 2 g Hydrochinon, 2 g Propionylchlorid, 5 g Aluminiumchlorid und 30 ccm Nitro-benzol. Der Versuch wurde in derselben Weise, wie beim Chinacetophenon beschrieben wurde, geleitet und aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug 1.2 g = 40% der Theorie.

B. Aus Hydrochinon-dipropionat: Angewandte Mengen: 3.1 g Di-ester²⁸⁾, 4 g Aluminiumchlorid und 50 g Nitro-benzol. Die Reaktion und Aufarbeitung gingen in üblicher Weise vor sich. Die Ausbeute betrug 0.8 g = 24% d. Th. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Waser zeigte das Chinpropylophenon den Schmp. 92°²⁷⁾.

C. Aus Hydrochinon-dipropionat + Hydrochinon: Zur Feststellung der Ausbeute wurde der Versuch mit Zusatz von Hydrochinon wiederholt. Angewandt wurden: 6 g Hydrochinon-dipropionat, 3 g Hydrochinon und 5 g Aluminiumchlorid. Die Ausbeute betrug 4.2 g = 61% d. Th. Die Substanz zeigte nach 2-maligem Umkrystallisieren den Schmp. 92°.

Phlorbutyrophenon²⁹⁾.

3.5 g Phloroglucin, 10.5 g Aluminiumchlorid und 80 g Nitro-benzol wurden bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung und klaren Lösung erwärmt und dann tropfenweise unter Erwärmen auf ca. 90° 2.9 g Butyrylchlorid hinzugesetzt. Nach beendeter Salzsäure-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt und das Nitro-benzol mit Wasserdampf abdestilliert; die im Kolben verbleibende wäßrige Lösung wurde heiß filtriert. Aus dem Filtrat fielen beim Erkalten sehr schön ausgebildete Nadeln aus, die nach dem 1-maligen Umkrystallisieren aus Wasser den von Karrer³⁰⁾ mitgeteilten Schmp. 179—180° zeigten. Die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Wasser analysenrein erhaltene, exsiccator-

²³⁾ Nencki, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 546 [1881].

²⁴⁾ Klinger, B. **31**, 1215 [1898].

²⁵⁾ Kaufmann, B. **42**, 3482 [1909].

²⁶⁾ Kaufmann, B. **42**, 3482 [1909].

²⁷⁾ Goldzweig und Kaiser, Journ. prakt. Chem. [2] **43**, 93 [1891].

²⁸⁾ Hesse, A. **200**, 246 [1879].

²⁹⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **2**, 460—470.

³⁰⁾ Karrer, Helv. chim. Acta **2**, 473.

trockne Substanz verlor beim Erhitzen auf 110° in der Trockenpistole 1 Mol. Krystallwasser.

0.1422 g Sbst.: Verlust 0.0124 g H_2O . — Ber. H_2O 8.4. Gef. H_2O 8.7.

Auch alle übrigen, von Karrer für das Phlorbutyrophenon aufgezählten Eigenschaften, die Rotfärbung mit Eisenchlorid und die Löslichkeits-Verhältnisse in Alkohol, Äther und Wasser, sind auch dieser Substanz eigentümlich. Die Ausbeute betrug je nach der Beschaffenheit des Aluminiumchlorids 2.7—3.4 g.

4.858 mg Sbst.: 10.950 mg CO_2 , 2.78 mg H_2O .

$C_{10}H_{12}O_4$ (196). Ber. C 61.2, H 6.1. Gef. C 61.5, H 6.4.

Phlorcapronophenon³¹⁾.

Angewandte Mengen: 3 g Phloroglucin, 1.5 g Capronsäure-chlorid³²⁾, 50 g Nitro-benzol und 5 g Aluminiumchlorid. Die Reaktion und Aufarbeitung verlief genau, wie beim Phlorbutyrophenon beschrieben. Die Ausbeute betrug 1.0 g = 63% d. Th. Der krystallwasser-haltige Körper schmilzt bei 100° , der wasser-freie bei 120° .

Phlorisovalerophenon³³⁾.

Die Darstellung geschah entsprechend dem Phlorbutyrophenon aus 3 g Phloroglucin, 3 g Isovalerylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid und 30 ccm Nitro-benzol. Schmp. 145° .

Tribenzoyl-phloroglucin.

22 g Phloroglucin-tribenzoat³⁴⁾ wurden mit der gleichen Menge feingepulvertem Aluminiumchlorid innig vermischt und 30 Min. auf $130-140^{\circ}$ erhitzt. Das Gemisch erweichte zunächst und erstarrte nach kurzer Zeit zu krümeligen Brocken, die nach dem Zerkleinern mit verd. Salzsäure behandelt wurden. Die Flüssigkeit erwärmte sich stark, und das Reaktionsgemisch ballte sich zu einer halbfesten Masse zusammen, die aus der Flüssigkeit herausgenommen und nach dem Erstarren gepulvert wurde. Um das noch darin enthaltene Aluminiumoxydhydrat und Tribenzoat zu entfernen, wurde das Produkt in verd. Kalilauge gelöst und filtriert. Mit Salzsäure fiel ein weißer Körper aus, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 185° zeigte. Die Ausbeute betrug 6.5 g = 30% d. Th. In Wasser ist der Körper sehr schwer löslich; in Alkohol löst er sich in der Kälte wenig, in der Wärme gut. Von Tetrachlorkohlenstoff wird er sehr leicht aufgenommen.

0.0869 g Sbst.: 0.2352 g CO_2 , 0.0326 g H_2O .

$C_{27}H_{18}O_8$ (438). Ber. C 74.0, H 4.1. Gef. C 73.8, H 4.2.

³¹⁾ Karrer, *Helv. chim. Acta* **4**, 713.

³²⁾ Meyer, *Monatsh. Chem.* **22**, 418.

³³⁾ Karrer, *Helv. chim. Acta* **4**, 712.

³⁴⁾ Skraup, *Monatsh. Chem.* **10**, 390; Hlasiwicz, *A.* **119**, 201; de Laire, *B.* **26**, 2026 [1893].