

phenyltetracarbonsäure-Ester sein konnte. Der Versuch, ihn zu reinigen und ihn zur freien Säure zu verseifen, führte aber bei der sehr geringen Menge nicht zu unzweideutigen Ergebnissen; von einer Gewinnung etwas größerer Mengen auf diesem Wege konnte keine Rede sein<sup>1)</sup>.

Die gesättigte Lösung des dimethyl-hemimellitsauren Natriums schied beim Verdunsten gut ausgebildete, rechteckige Prismen ab, deren Analyse zu der Formel  $C_6H_3(COOCH_3)_2 \cdot COONa + 6H_2O$  führten.

0.4166 g lufttrocknes Salz gaben im Vakuum 0.1205 g, bei 110–120° 0.1270 g Gewichtsverlust und 0.0796 g  $Na_2SO_4$ .

$C_{11}H_9O_6Na + 6H_2O$ . Ber. Na 6.25,  $H_2O$  29.36.

Gef. „ 6.19, „ 28.92.

Der Gewichtsverlust bei 110–120° ergibt 30.48%, so daß bei dieser Temperatur schon beginnende Zersetzung eintrat, vermutlich unter Abspaltung von Kohlensäure.

## 72. A. Wohl und Fr. Momber: Die sterische Beziehung zwischen Glycerinaldehyd und Weinsäure.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1917.)

Vor zwei Jahren haben wir<sup>2)</sup> einen Weg beschrieben, über die beiden gut trennbaren Menthylharnstoffe des Isoserinaldehyd-acetals,  $C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$ , zu den beiden aktiven Amino-milchsäurealdehyd-acetalen<sup>3)</sup>,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$ , und durch Austausch von  $NH_2$  gegen  $OH$  zu *d*- und *l*-Glycerinaldehyd-dimethylacetal,  $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OCH_3)_2$ , zu gelangen.

<sup>1)</sup> Näheres über die Aufarbeitung der elektrolytischen Produkte in der Dissertation Wesche.

<sup>2)</sup> B. 47, 3346 [1914].

<sup>3)</sup> Der Harnstoff spaltet sich nicht immer glatt in gleiche Mole Aminoacetal, *l*-Menthylamin und Kohlensäure, wie in B. 47, 3346 [1914] angenommen ist, sondern es entsteht unter Umständen auch ein neutrales Nebenprodukt, das 2 Menthylreste auf 1 Aminoacetalrest enthält. — Die Ausbeute-Bestimmung durch Titration wird dadurch beeinflußt, so daß die tatsächlichen Ausbeuten sich um ein wenig höher stellen, als dort angegeben. Es gelingt übrigens bei Verarbeitung kleinster Mengen Harnstoff und schneller Durchheizung, eine glatte Spaltung ohne Bildung des Nebenproduktes zu erzielen.

Während aber das früher untersuchte racemische Glycerin-diäthylacetal durch zweitägiges Stehen mit zehnfacher Menge  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure hydrolytisch glatt gespalten werden konnte<sup>1)</sup>, zeigen das racemische wie die aktiven Dimethylacetale unter gleichen Bedingungen eine wesentlich schwerere Spaltbarkeit<sup>2)</sup>. Erst bei etwas mehr als einstündiger Erwärmung auf  $50^\circ$  ist die Spaltung durch  $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure vollendet. Wird die Schwefelsäure durch Baryt und der Überschuß davon durch Kohlensäure in der Kälte gefällt, der Niederschlag durch Zentrifugieren abgetrennt und die farblose, klare Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet, so erhält man farblose Sirupe, die aber bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

Da bei der Hydrolyse des Dimethylacetals zuerst nur bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde, ergaben die Versuche zur Blausäure-Anlagerung unbefriedigende Ergebnisse; das wurde als Besonderheit des Glycerinaldehyds angesehen und deshalb zunächst allerlei Umwege der Blausäure-Anlagerung versucht:

Das Acetal wurde benzoyliert bezw. acetyliert, wobei gleichzeitig eine bessere Krystallisationsfähigkeit der dann herzustellenden Blausäure-Anlagerungsprodukte erzielt werden sollte. Das Dibenzoyl-glycerinaldehydacetal<sup>3)</sup> spaltete jedoch bei der hydrolytischen Acetalspaltung zugleich mit den Acetalgruppen auch Benzoylgruppen ab.

Das Diacetyl-glycerinaldehyd-dimethylacetal wurde in üblicher Weise mittels Anhydrids und Natriumacetats hergestellt. Sdp.<sub>14 mm</sub> 128—129°, Bad 40—150°. Ausbeute fast 90% der Theorie.

0.2327 g Subst.: 0.4157 g CO<sub>2</sub>, 0.1497 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 49.06, H 7.33.

Gef. » 48.72, » 7.20.

0.2651 g Acetal verbrauchten: 24.00 cem  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Für 2 Acetylgruppen ber. 24.12 » » » »

Auch dieses Produkt spaltete hydrolytisch zugleich mit den Acetal-Gruppen Acetylgruppen ab; in Eisessig unter Zusatz von  $\frac{1}{10}$ % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verlief die Spaltung auch bei 4-stündiger Dauer bei  $50^\circ$  unvollständig. Bei 126—142°, 0.38 mm destillierend, wurde ein dünnflüssiges Produkt gefaßt, das sich nach kurzem Stehen durch Polymerisation verdickte. Zur Entpolymerisierung wurde das Produkt mit Phosphorpentoxyd gemischt, im

<sup>1)</sup> Wohl und Neuberg, B. 33, 3100 [1900].

<sup>2)</sup> Bei den B. 47, 3357 [1914] beschriebenen Versuchen ist für das Methylacetal noch die gleich leichte Spaltbarkeit wie für das racemische Äthylacetal vorausgesetzt. Dementsprechend ist die dort für *d*-Glycerinaldehyd angegebene ungefähre Drehungszahl von  $[\alpha_D] = \text{ca.} + 24^\circ$  zu hoch, da die Lösung noch ungespaltenes Acetal enthalten hat; sie liegt bei + 13 bis 14°.

<sup>3)</sup> Dargestellt nach K. Moers, Inaug.-Dissert., Berlin 1907.]

hohen Vakuum destilliert<sup>1)</sup>. Aus dem stark essigsauren Destillat konnte durch Phenylhydrazin nur Methylglyoxalosazon gewonnen werden. Vermutlich lag also in dem flüchtigen Produkt ein acetyliertes  $\alpha$ -Oxy-acrolein vor, von dem leichte Polymerisierbarkeit zu erwarten ist.

Acetalspaltung in Eisessig oder Essigsäureanhydrid (mit  $1/10\%$  Schwefelsäure mit oder ohne Gegenwart von Blausäure) oder Versuche, vom Iso-serinaldehyd oder unmittelbar von dem hydrolytisch gespaltenen Harnstoff auszugehen und Blausäure anzulagern, führten auch nicht zum Ziele.

Nach Aufklärung der Spaltungsbedingungen wurden die ursprünglichen Versuche, in wäßriger Lösung an Glycerinaldehyd Blausäure in Gegenwart von Ammoniak<sup>2)</sup> anzulagern, wieder aufgenommen und zunächst die Anlagerung an die racemische Verbindung unter verschiedenen Verhältnissen in mehreren Versuchsreihen verfolgt. Dazu wurde nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die nicht verbrauchte Blausäure im Vakuum abdestilliert, in Kalilauge aufgefangen und titriert; sicherheitshalber legt man eine abgemessene Menge  $1/10$ -n. Silbernitratlösung hinter die Kalilauge. Auch nach dreitägigem Stehen von gleichen Molen Aldehyd und Blausäure war bei Zusatz sowohl einer Spur wie auch eines Überschusses von Ammoniak nur teilweise Blausäure-Anlagerung eingetreten. Zugabe von Ammoniak und Blausäure zu gleichen Molen wirkten am besten; Aldehyd mit 50% Überschuß an Blausäure und dem gleichen Überschuß an Ammoniak führte so zu fast völliger Anlagerung; es ergab sich daraus auch für die aktiven Aldehyde zur

#### Blausäure-Anlagerung

folgende Vorschrift:

1 Mol Glycerinacetal (ca. 4 g der Rechtsverbindung wurden angewandt) wird mit der 10-fachen  $1/10$ -n. Schwefelsäure eine Stunde auf  $50^{\circ}$  erwärmt und die abgekühlte Lösung unter Zugabe eines Tropfens Methylorange als Indicator mit Ammoniak neutralisiert. Nach Zugabe von  $1\frac{1}{2}$  Mol absoluter Blausäure und  $1\frac{1}{2}$  Mol Ammoniak (ca. 5-n. Lösung) läßt man 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen; die Lösung hat dann eine bräunliche Farbe angenommen, ist aber noch völlig klar. Die überschüssige Blausäure wird nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Vakuum abdestilliert, aus der blausäurefreien Lösung, welche zuweilen noch geringe Nitrilreaktion gibt (Berliner Blau), verjagt man das Ammoniak durch überschüssigen Baryt am besten im Vakuum, fällt mit Kohlensäure in der Hitze und filtriert. Im Filtrat<sup>3)</sup> wird mit Schwefelsäure

<sup>1)</sup> Vergl. Harries und Temme, B. 40, 166 [1907].

<sup>2)</sup> Kiliani, B. 21, 916, [1888].

<sup>3)</sup> Das Filtrat enthielt die Bariumsalze, die, nach dem Eindampfen mit Alkohol verrieben, in wenig reiner Form erhalten werden, Kupferreaktion auf Polyhydroxyverbindung geben, stickstofffrei sind und Fehling'sche Lösung nicht reduzieren. Die weitere Reinigung dieser Salze stieß auf Schwierigkeiten und wurde als unwichtig aufgegeben.

die organische Säure in Freiheit gesetzt, die filtrierte und auf etwa 50 ccm eingeeengte Lösung mit festem Brucin deutlich alkalisch gemacht und der Überschuß des Brucins mit Chloroform kurz ausgeschüttelt. Zu der im Vakuum bei 50° zum dicken Sirup eingedampften Lösung gibt man etwa 75 ccm heißen absoluten Alkohol, läßt abkühlen und filtriert. In Kältemischung krystallisieren, zuweilen erst nach einigen Stunden auf Anreiben, die Brucinsalze in Nadeln aus, die häufig zu kleinen knopfartigen gelblichen Drusen vereinigt sind; sie werden abgenutscht, mit Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge fällt auf Zusatz von viel Äther noch ein minder reines Produkt. Aus wenig Wasser-Alkohol-Gemisch (1 W. + 10 A.) umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 70° getrocknet, schmilzt das Produkt unter Zersetzung bei 204°;  $c = 3.892$  in Wasser,  $\alpha = -2.33^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{17} = -29.9$ .

Für *d*-erythronsaures Brucin ist  $[\alpha]_D^{20} = -23^\circ$ , für die *l*-Verbindung  $[\alpha]_D^{20} = -28.4^\circ$  angegeben<sup>1)</sup>. Die Oxydation liefert aber (vergl. unten) reichlich aktive Weinsäure, und so muß das Brucinsalz einer Threonsäure vorliegen und zwar, da *d*-threonsaures Brucin<sup>2)</sup> in Alkohol leicht löslich ist, das Salz der *l*-Threonsäure und daneben wohl auch der zugehörigen *d*-Erythronsäure. Eine Trennung war bei der großen Übereinstimmung in den Eigenschaften beider Salze kaum zu erwarten. Es wurde deshalb aus dem Brucinsalz-Gemisch durch Baryt und Ausschütteln des Brucins mit Chloroform und weiter durch Ausfällen des Bariums mit Schwefelsäure wieder das Gemisch der nun über die Brucinsalze gereinigten, freien Trioxybuttersäuren hergestellt und dies unmittelbar der

#### Oxydation zur Weinsäure

unterworfen.

Die aus 5 g Brucinsalz gewonnene Trioxybuttersäure-Lösung (entspr. 1.28 g Trioxybuttersäure) wird dazu eingedunstet, mit soviel Salpetersäure und Wasser versetzt, daß bei etwa 6 ccm Gesamtvolumen eine Konzentration von 32 % Salpetersäure entsteht, entsprechend der Vorschrift von E. Fischer für einen ähnlichen Fall<sup>3)</sup>, und 24 Stunden auf 57° (im siedenden Acetonbade) erhitzt. Die Weiterverarbeitung geschieht nach derselben Vorschrift von E. Fischer über das Bleisalz bis zur freien Weinsäurelösung. Die Hälfte der eingedampften Lösung wird mit Kalilauge neutralisiert und mit der anderen Hälfte vereinigt. In kurzer Zeit krystallisiert auf Anreiben etwa  $\frac{1}{2}$  g saures weinsaures Kalium aus, aus der Mutterlauge weitere 0.2 g. Um eine geringe Beimischung von Calciumsalz zu entfernen, wird nochmals umkrystallisiert und so ein ganz reines Produkt erhalten.

<sup>1)</sup> Ruff, B. 34, 1369 [1901].

<sup>2)</sup> Nef, A. 357, 285 (1907).

<sup>3)</sup> B. 29, 1382 [1896].

Titration des reinen Salzes mit Kalilauge: 0.265 g Sbst. verbrauchten 4.19 ccm 0.334-*n*. Kalilauge.

Für  $\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$  ber. 4.22 ccm 0.334-*n*. Kalilauge.

Zur Bestimmung der optischen Drehung dient wegen seines höheren Drehungsvermögens am besten das neutrale Kaliumsalz, dessen genaue Daten von Pribram und Glücksmann<sup>1)</sup> festgestellt sind; die bei der Titration erhaltene Lösung, auf 10 ccm mit Wasser verdünnt, enthielt 0.26 g Weinstein = 0.319 g neutrales Salz und drehte im 2-dm-Rohr  $-1.73^\circ$ ;  $p = 3.12$  (in Wasser),  $d = 1.021$ .

Gef.  $[\alpha]_D^{19} = -27.16^\circ$ . Ber.  $[\alpha]_D^{20} = -(27.03 + 0.1453 p) = -27.48^\circ$ .

Da aus den Mutterlaugen der Brucinsalze mit Salpetersäure ebenfalls noch etwas saures weinsaures Kalium krystallisiert erhalten werden kann, ist sichtlich der Weg der Reinigung über die Brucinsalze nicht nötig. Man wird bei der Verarbeitung des *l*-Glycerinaldehyd-acetals also mit gleichem Erfolge die Oxydation des rohen Blausäure-Anlagerungsproduktes gleich nach Abdestillieren der Blausäure ausführen können.

Das oben mitgeteilte, mehrfach nachgeprüfte Ergebnis zeigt, daß der rechtsdrehende Glycerinaldehyd zur *l*-Weinsäure führt: die *l*-Weinsäure ist die Dicarbonsäure der *l*-Threose, die *l*-Threose muß durch Abbau zu demselben Glycerinaldehyd führen wie die *d*-Glucose; das zeigt ein Blick auf die Formelzusammenstellung weiter unten. Der rechtsdrehende Glycerinaldehyd ist demnach als *d*-Glycerinaldehyd zu bezeichnen, nicht nur nach dem Sinne seiner Drehung, sondern auch auf Grund der sterischen Beziehung zum Traubenzucker. Diese glückliche Übereinstimmung ist für die übersichtliche Darstellung der sterischen Zusammenhänge der Zuckerarten von den Glycerinaldehyden aus recht bequem.

Die Darstellung wird besonders einfach mit einer verkürzten, aber darum nicht minder eindeutigen Schreibweise der sterischen Zuckerformeln, die der eine von uns schon seit bald zwei Jahrzehnten in seinen Vorlesungen verwendet. Ausgehend von der allgemein üblichen, von E. Fischer gegebenen, Schreibart der Zuckerformeln, mit der Aldehydgruppe oben und der Alkoholgruppe unten, kann man nicht nur diese, für alle Aldehyd-Zucker gleichen Formelteile fortlassen, sondern ebensogut auch die eine, z. B. die linke Reihe der H- und OH-Gruppen und, wie schon V. Meyer und Jacobson<sup>2)</sup>, die innere Kohlenstoffkette und behält so als allein und eindeutig kennzeichnend, sowohl für das Vorliegen z. B. einer Aldotriose, wie für die bestimmte sterische Anordnung die rechte Seite der Formel, d. h. für die beiden Glycerinaldehyde mit je einem asym-

<sup>1)</sup> M. 19, 167 [1898].

<sup>2)</sup> Lehrbuch der organ. Chemie, S. 903.

metrischen C-Atom einfach OH und H. Die senkrechte Anordnung, die sich weiter so für die höheren Zucker ergibt, z. B. für die 4 Tetrosen,  $\begin{array}{c|c|c|c} \text{OH} & \text{H} & \text{OH} & \text{H} \\ \hline \text{OH} & \text{OH} & \text{H} & \text{H} \end{array}$ , ist für Vorlesungstabellen recht übersichtlich. Für den Druck ist es mit Rücksicht auf Raumersparnis vorzuziehen, von der wagerechten Schreibweise der Zuckerformeln mit der Aldehydgruppe rechts und der Alkoholgruppe links auszugehen, also von der Formel für den *d*-Glycerin-

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{aldehyd, CH}_2(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{CHO.} \end{array}$  Es ist dann entsprechend der obigen Fest-

setzung die untere Reihe also ebenfalls OH, bzw. für den *l*-Glycerinaldehyd H als notwendige und ausreichende sterische Formel beizubehalten, und die 4 Tetroseformeln werden: OH OH, OH H, H OH, HH. Bei der senkrechten wie bei der wagerechten Anordnung wird außer der Raumersparnis für alle Erörterungen über den Zusammenhang von Zuckerarten der Vorzug guter Übersicht erreicht, da die Aufmerksamkeit, statt durch eine Reihe umfangreicher Formeln, nur durch ihre kennzeichnenden Teile beansprucht wird, ohne irgendwelche neuen Zeichen. Das macht sich nach meinen Erfahrungen insbesondere im Unterricht nützlich geltend. Voraussetzung ist nur, daß sonst zum Ausdruck gebracht ist, ob von Methylzuckern, Aldosen, Ketosen usw. die Rede sein soll. So kann also in wenigen Zeilen die genetische Beziehung der Aldehydzucker, die für die sterische Beziehung des *d*-Glycerinaldehyds zum Traubenzucker maßgebend ist, veranschaulicht werden. Dabei stehen dann alle Zucker paarweise neben einander, die durch Aufbau, Umlagerungsfähigkeit der Monocarbonsäuren und das gleiche Osazon verknüpft sind, und alle Antipoden finden sich in der anderen, hier fortgelassenen Hälfte, die sich vom *l*-Glycerinaldehyd ableitet, an den um die Mittellinie symmetrisch gelegenen Stellen.

Triosen	Tetrosen	Pentosen	Hexosen	
OH <i>d</i> -Glycerinaldehyd	OH OH <i>d</i> -Erythrose	OH OH OH	OH OH OH OH	<i>d</i> -Allose
		<i>d</i> -Ribose	OH OH OH H	<i>d</i> -Altrose
		OH OH H	OH OH H OH	<i>d</i> -Glykose
		<i>d</i> -Arabinose	OH OH H H	<i>d</i> -Mannose
	OH H <i>l</i> -Threose	OH H OH	OH H OH OH	<i>l</i> -Gulose
		<i>l</i> -Xylose	OH H OH H	<i>l</i> -Idose
		OH H H	OH H H OH	<i>d</i> -Galaktose
		<i>d</i> -Lyxose	OH H H H	<i>d</i> -Talose

Wir verdanken E. Fischer die allgemein angenommene Anordnung, mit den Buchstaben  $d$  und  $l$  nicht nur die Drehungsrichtung aktiver Verbindungen, sondern auch die genetische Zusammengehörigkeit, insbesondere die Ableitung vom Traubenzucker aus, zu bezeichnen. Nachdem experimentell feststeht, daß diese Bezeichnungsarten ausgehend vom rechtsdrehenden Traubenzucker und ausgehend vom rechtsdrehenden Glycerinaldehyd, übereinstimmen, ist eine Grundlage gegeben, die Zuckerarten auch auf diesen einfachsten, optisch-aktiven Zucker zu beziehen, wie das ohne eine solche Grundlage schon früher vorgeschlagen wurde<sup>1)</sup>. Man kann daher, ohne an historisch begründeten Bezeichnungen irgend etwas zu ändern, den Buchstaben  $d$  und  $l$  die Bedeutung mit beilegen, daß sie wie beim Glycerinaldehyd für jedes einzelne asymmetrische Kohlenstoffatom die Stellung der Hydroxylgruppe zum Ausdruck bringen, also bei der üblichen senkrechten Schreibung der Zuckerformel das Zeichen  $d$ - die Stellung der Hydroxylgruppe rechts bezeichnet und bei der für den Druck bequemerem wagerechten Schreibweise (mit der Aldehydgruppe rechts) das Zeichen  $d$ - die Stellung der Hydroxylgruppe unten. Das Zeichen  $l$ - bedeutet entsprechend die Stellung der Hydroxylgruppe links bzw. oben, oder, was dasselbe sagt, die Stellung des Wasserstoffs rechts bzw. unten. Um Verwechslungen mit dem Zeichen  $d, l$  für racemische Verbindungen vorzubeugen, die in der Tetrosereihe möglich wäre, und um zugleich anschaulich zu halten, daß die untere Hydroxyl-Wasserstoff-Reihe der Konfigurationsformel gekennzeichnet werden soll, wird man vielleicht zweckmäßig  $\bar{d}$  bzw.  $\bar{l}$  schreiben. Das ist für die Triosen ohne weiteres gegeben, für die 4 Tetrosen erhält man die Zeichen  $\bar{d}d, \bar{d}l, ld, \bar{l}l$ , der Traubenzucker kann danach also als  $\bar{d}\bar{d}\bar{l}d$ -Aldohexose, die Fructose als  $d\bar{d}l$ - $\alpha$ -Ketohexose bezeichnet werden usw.

Von den Vorschlägen E. Fischers<sup>2)</sup>, unter Verwendung von  $+$ - und  $-$ -Zeichen, unterscheidet sich dieser dadurch, daß infolge des Ausgehens vom Glycerinaldehyd die Schreibweise der wagerechten Zuckerformel mit der Aldehydgruppe rechts gewählt werden mußte, so daß die Aufeinanderfolge der Zeichen eine andere wird; die Bezeichnung hier stimmt aber wiederum zu der Bezeichnung der Verbindungen mit einem asymmetrischen C-Atom nach der Stellung des Substituenten, die E. Fischer<sup>3)</sup> in Aussicht genommen hat.

<sup>1)</sup> Rosanoff, Am. Soc. 28, 114 [1906].

<sup>2)</sup> E. Fischer, B. 40, 102 [1907].

<sup>3)</sup> B. 40, 1058 [1907].

Durch Überführung der Glycerinaldehyde in die zugehörigen Glycerinsäuren<sup>1)</sup> wird nunmehr die sterische Konfiguration einiger einfachen Verbindungen festgelegt werden können, für die Übergänge<sup>2)</sup> zur Glycerinsäure bekannt sind; darüber soll demnächst berichtet werden.

### 78. Kurt Hoesch und Thadäus v. Zarzecki: Eine neue Synthese aromatischer Ketone. II. Künstliche Darstellung des Maclurins und ihm verwandter Ketone.

[Aus dem Organischen Institut der Universität Stambul.]

(Eingegangen am 29. Januar 1917.)

In der ersten, unter vorstehendem Obertitel erschienenen Abhandlung<sup>3)</sup> wurde an einfachen Fällen die Kondensationsfähigkeit aliphatischer und aromatischer Nitrile mit Phenolen und die Umwandlung der dabei entstehenden Ketimidsalze zu aromatischen Ketonen studiert. Es wurde damals auch hervorgehoben, daß die neue Synthese vornehmlich auf die Darstellung von Phloroglucin-ketonen abziele, da sich derartige Verbindungen wegen der großen Reaktivität des symmetrischen Trioxybenzols aus diesem nach den bisher bekannten Verfahren nur in geringem Umfange gewinnen lassen. Nun gehören aber in die Klasse der Phloroglucin-ketone verschiedene Naturprodukte, deren künstliche Gewinnung nicht ohne Interesse ist, und es lag daher nahe, die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Verfahrens an der Synthese eines derartigen Stoffes zu erproben.

Als ein einfaches, natürlich vorkommendes Phloroglucin-keton muß das im Gelbholz gefundene Maclurin betrachtet werden, welches man zufolge der Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber<sup>4)</sup> und besonders von Kostanecki<sup>5)</sup>, der den Pentamethyläther des Maclurins synthetisch gewann, als Pentaoxybenzophenon und zwar als Protocatechu-phloroglucin anzusehen hatte. War diese Anschauung richtig, so hätte die Einwirkung von Protocatechunitril auf Phloroglucin die künstliche Darstellung des Maclurins in Aussicht gestellt. Gleichzeitig wäre dadurch auch ermittelt worden, in welchem Grade die Oxy-benzonitrile einer Kondensation der beschriebenen Art zugänglich sind.

<sup>1)</sup> B. 33, 3102 [1900].

<sup>2)</sup> E. Fischer, B. 40, 1057 [1907]; Freudenberg, B. 47, 2031 [1914].

<sup>3)</sup> B. 48, 1122 [1915].

<sup>4)</sup> B. 27, 1628 [1894]; 28, 1394 [1895].

<sup>5)</sup> B. 39, 4022 [1906].