

nicht der Fall, sie reagiren mit Natriummalonsäureestern u. s. w. nicht. Möglicherweise liegt dies an sterischen Verhältnissen. Aber auch dem Dibromindon so nahestehende Verbindungen, wie Roser's



Oxybromindon, dem er die Formel: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{CBr}$ zuschreibt, zeigen,
 $\text{C}(\text{OH})$

wie sich herausgestellt hat, die Malonsäureesterreaction nicht mehr.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

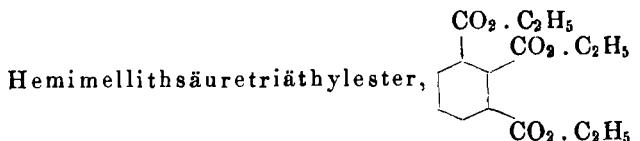
Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

352. Fritz Ephraim: Ueber Diketohydrindencarbonsäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Angesichts der von C. Liebermann und H. Voswinckel¹⁾ ausgesprochenen Vermuthung, dass der Farbstoff der Cochenille ein Glied der Inden- bzw. Diinden-Gruppe sein könnte, gewinnt die Untersuchung von Verbindungen dieser Gruppe ein neues Interesse. Weil ferner in der Carminssäure vermutlich auch Carboxyl enthalten ist, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, entsprechend der bekannten Synthese des Natriumdiketohydrindencarbonsäureesters von Wislicenus und Kötzle²⁾, welche auf der Reaction des Phtalsäureesters und Essigesters gegen Natrium beruht, dieselbe Reaction mit Hemimellithsäureester statt des Phtalsäureesters zu versuchen.

Hemimellithsäure ist nach der Methode von Graebe und Leonhardt³⁾ nicht allzu schwer zugänglich. Um zum



zu gelangen, ist es nicht nöthig, die Säure selbst erst fertig darzustellen; man kann vielmehr das bei der Darstellung der Hemimellithsäure als Zwischenproduct erhaltene, zweifach saure Kaliumsalz verwenden. Dies wird mittels Kalilauge in das neutrale Salz übergeführt, und aus diesem in üblicher Weise das dreibasische Silbersalz gewonnen. Das völlig getrocknete Silbersalz geht in ätherischer Suspension durch Jodäthyl in wenig Stunden in den neutralen Ester

¹⁾ Diese Berichte 30, 1738.

²⁾ Diese Berichte 10, 1553; Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

³⁾ Ann. d. Chem. 290, 217.

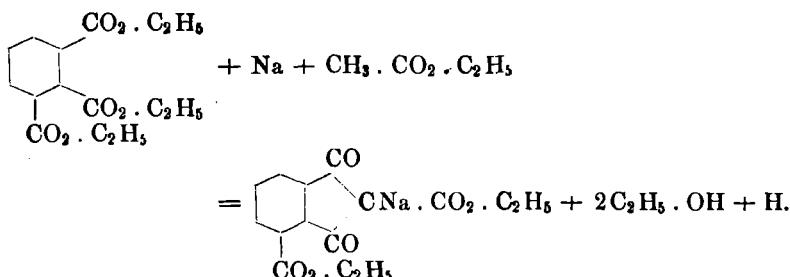
über, der beim Verdampfen des abfiltrirten Aethers als farbloses Öl zurückbleibt, das bald zu schönen Krystallen erstarrt. Der in Aether und Alkohol leicht lösliche Hemimellithsäuretriäthylester schmilzt bei 39°.

0.1790 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.1007 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₆. Ber. C 61.22, H 6.12.
Gef. » 61.09, » 6.25.

Condensation von Hemimellithsäuretriäthylester mit Natrium und Essigester.

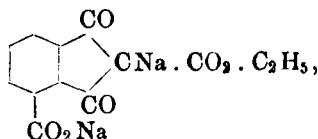
Erhitzt man auf dem Wasserbade 10 g Hemimellithsäureester mit 1.5 g drahtförmigem Natrium, unter allmählicher Zugabe von 6—7 g Essigester, so tritt, entsprechend dem von Wislicenus und Kötzle für Phtalsäureester Gefundenen, nach der Gleichung:



Condensation zu

Natriumdiketohydrindendicarbonsäurediäthylester ein.

Zugleich aber verseift das entstehende Natriumalkoholat theilweise die am Benzolkern stehende CO₂ · C₂H₅-Gruppe, sodass man neben dem Natriumsalz des Diketohydrindendicarbonsäurediesters auch das Dinatriumsalz des Dicarbonsäuremonoesters,



erhält.

Die Trennung und Reinigung dieser beiden Salze, die zuerst viele Schwierigkeiten bot, lässt sich in folgender Weise bewerkstelligen: Aus der Lösung des Reactionsgemisches, die durch Aufkochen mit Wasser erhalten wird, scheidet sich — oft erst nach tagelangem Stehen — das Diestersalz in schön gelben, mikroskopischen

Kryställchen aus. Es ist nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser rein und enthält, bei 80° getrocknet, noch ein Molekül Krystallwasser, das bei 125° entweicht.

0.2040 g Sbst., getr. bei 80° , verloren bei 125° : 0.0110 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₆Na + H₂O. Ber. H₂O 5.45. Gef. H₂O 5.38.

0.1736 g Sbst., getr. bei 80° : 0.3476 g CO₂, 0.0664 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₆Na + H₂O. Ber. C 54.54, H 4.54.
Gef. » 54.61, » 4.25.

0.1672 g des entwässerten Salzes gaben: 0.0386 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₃O₆Na. Ber. Na 7.37. Gef. Na 7.45.

Das in dem Filtrat des Diestersalzes befindliche

Dinatriumsalz des Monoesters

muss von dem gleichfalls in Lösung befindlichen Aetznatron, sowie dem gebildeten Natriumacetessigester und halb verseiften oder unangegriffenen Hemimellithsäureester getrennt werden. Dies geschieht, indem man die Lösung mit Kohlensäure übersättigt, auf dem Wasserbade zur Trockne dampft und den Rückstand mit kaltem absolutem Alkohol extrahirt. Das zurückbleibende Gemisch von Natriumcarbonaten und Monoestersalz wird durch siedenden absoluten Alkohol getrennt, aus dem das gelöste Estersalz beim Verdunsten als weiss-gelbes krystallinisches Pulver ausfällt. Bei 110° getrocknet gaben:

0.1473 g Sbst.: 0.2740 g CO₂, 0.0378 g H₂O.

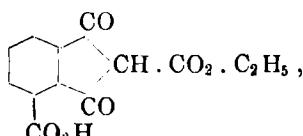
C₁₃H₈O₆Na₂. Ber. C 50.98, H 2.62.
Gef. » 50.71, » 2.85.

0.2735 g Sbst.: 0.1243 g Na₂SO₄.

C₁₃H₈O₆Na₂. Ber. Na 15.03. Gef. Na 14.75.

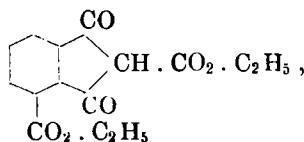
Mono- und Di-Estersalz der Diketohydrindendicarbonsäure sind sich äusserlich sehr ähnlich, unterscheiden sich aber sowohl durch ihre eigene Löslichkeit — das Monoestersalz ist sehr leicht, das Diestersalz schwer in kaltem Wasser löslich —, wie durch die Eigenschaften ihrer Säuren. Der

Diketohydrindendicarbonsäuremonoester,



fällt beim Ansäuern der wässrigen Lösung seines Natriumsalzes ölig aus und zersetzt sich beim Versuch, ihn zu isolieren. Der

Diketohydrindendicarbonsäurediester,

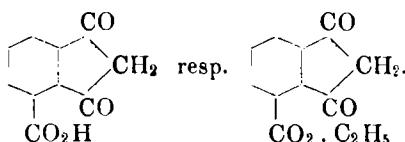


dagegen erstarrt, freigemacht, in wenigen Secunden zu voluminösen, hellgelben Nadelchen, die sich mit kaltem Wasser auswaschen lassen. Temperaturerhöhung darf man beim Trocknen derselben nicht anwenden. Im Vacuum bis zur Constantz getrocknet, enthielt die Substanz noch ein Molekül Wasser.

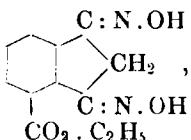
0.2009 g Sbst.: 0.4352 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₆ + H₂O. Ber. C 58.44, H 5.19.
Gef. » 59.08, » 5.02.

Beim Kochen der angesäuerten Lösungen beider Säuren wird die an den Indenkern gebundene Carboxäthylgruppe rasch verseift und unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure entsteht:

Diketohydrinden-*o*-carbonsäure resp. deren Aethylester:

Diese condensiren sich aber so leicht weiter, dass ich sie nicht zu isoliren vermochte. Dagegen gelang mir die Darstellung eines Derivats der Diketoverbindung, indem ich die Lösung des Natriumdiketohydrindendicarbonsäurediesters mit Säure versetzte, einen Augenblick aufkochte, nach dem Erkalten von abgeschiedenem Harz abfiltrirte, und dem mit Soda schwach alkalisch gemachten Filtrat Hydroxylamin zusetzte. Nach 24-stündigem Stehen fällt der

Diketoximhydrinden-*o*-carbonsäureester,

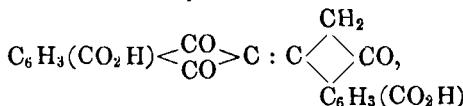
in weissen Nadelchen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus heissem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser bei 186° schmelzen.

0.1609 g Sbst.: 16.6 ccm N (24°, 760 mm).

C₁₂H₁₂O₄N₂. Ber. N 11.29. Gef. N 11.64.

Durch Condensation von je zwei Molekülen Diketohydrinden-carbonsäure gelangt man zur

Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure,



doch geht diese Reaction nicht so einheitlich von Statten, wie die Bildung von Anhydrobisdiketohydrinden aus Diketohydrinden. Vielmehr erhielt ich lange Zeit stets ein untrennbares Gemisch einer geringen Menge der gewünschten Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure, mit einer überwiegenden Menge eines in Alkali mit brauner Farbe löslichen Productes, das sich später als eine Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure erwies. Diese Dianhydrobissäure entsteht immer bei Gegenwart von Schwefelsäure, sowie bei längerem Kochen, ihre Bildung unterbleibt aber, wenn man statt Schwefelsäure Salzsäure zu Lösungen von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester setzt und, sobald beim Kochen die Anhydrosäure sich gebildet hat, diese abfiltrirt. Das Filtrat kann noch mehrmals in gleicher Weise behandelt werden. Die Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure erhält man hierbei in dunkelgrünen Flocken, die zu einem dunklen Pulver eintrocknen.

0.1515 g Sbst.: 0.3701 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₂₀H₁₀O₇. Ber. C 66.60, H 2.76.

Gef. » 66.61, » 2.96.

Die Anhydrobisdiketohydrindencarbonsäure zeigt wegen der freien Carboxylgruppen eine viel grössere Löslichkeit in vielen Lösungsmitteln, als das prototype Anhydrobisdiketohydrinden und ist auch in Wasser merklich löslich. Die Farbe ihrer Alkalialze ist rothviolett, mit Bleiessig und Silbernitrat liefert sie violette Niederschläge. Ein Beizenfarbstoff ist sie nicht, dagegen färbt sie Wolle violet.

Dianhydrobisdiketohydrindencarbonsäure, C₂₀H₈O₆,

entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumdiketohydrindencarbonsäureester mit Schwefelsäure statt mit Salzsäure ansäuert und kocht. Es scheidet sich dabei sehr bald ein Oel ab, das beim Erkalten harzig erstarrt und in Alkali mit brauner, in Eisessig und Alkohol mit grüner Farbe löslich ist. Zur Reinigung wird die Substanz in Alkali gelöst und mit Säure wieder gefällt, wobei sie in grünen Flocken ausfällt; diese Operation wird mehrmals wiederholt.

0.1982 g Sbst.: 0.5020 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

0.1876 g Sbst.: 0.4790 g CO₂, 0.0417 g H₂O.

C₂₀H₈O₆. Ber. C 69.76, H 2.33.

Gef. » 69.07, 69.62, » 2.65, 2.45.

Dass die Anhydridbildung zwischen der Methylen- und einer Keto-Gruppe und nicht mittels der Carboxyle vor sich geht, ergiebt sich daraus, dass die Substanz eine zweibasische Säure darstellt, wie die Analyse ihres Silbersalzes zeigt:

0.1720 g Sbst.: 0.0668 g Ag.

$C_{20}H_6O_6Ag_2$. Ber. Ag 38.71. Gef. Ag 38.84.

Auch beim Anhydrobisdketohydrinden haben Wislicenus und Reitzenstein eine solche Weitercondensation beobachtet¹⁾, die allerdings schwerer eintritt, als bei unserer Carbonsäure. Dieselben erhielten durch verschiedene Condensationsmittel einen rothen Körper, neben geringen Mengen eines gelben. Während sie letzteren nicht rein isoliren konnten, erkannten sie den rothen als Dianhydrobisdketohydrinden, dessen Analogon die Dianhydrobisdketobydrindencarbonsäure ist. Allerdings konnte ich die Angabe, dass Anhydrobisdketohydrinden mit concentrirter Schwefelsäure intermediär den gelben Körper bilde, nicht bestätigen; der gelbe Körper — der übrigens bei Anwendung anderer Condensationsmittel entsteht — war wohl in diesem Falle mit dem unveränderten Anhydrobisdketohydrinden verwechselt worden, und daher röhrt wohl auch die irrthümliche Angabe, dass er bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure in den rothen übergehe. Dagegen habe ich gefunden, dass der rothe Körper sich durch Kochen in alkoholischer Suspension quantitativ in den gelben überführen lässt, der sich dabei in eigelben Flocken rein abscheidet. Er ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, aus siedendem Xylol erhält man ihn in haarfeinen Nadelchen, die bei 320° noch nicht schmelzen.

0.1727 g Sbst.: 0.5282 g CO_2 , 0.0531 g H_2O .

0.1771 g Sbst.: 0.5425 g CO_2 , 0.0550 g H_2O .

$C_{36}H_{16}O_4$: Ber. C 84.40, H 3.13.

Gef. » 83.57, 84.31, » 3.44, 3.37.

Die gelbe Verbindung besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie die rothe; beide mögen sich sterisch oder durch die Grösse des Moleküls unterscheiden. Eine Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der Schwerlöslichkeit der Körper nicht ausführbar.

Während der gelbe Körper, selbst nach mehrstündigem Kochen, aus Anilinlösung unverändert ausfällt, geht der rothe Körper mit primären und secundären Aminen unter Wasseraustritt sehr leicht Verbindungen ein. Das

Anilidodianhydrobisdketohydrinden, $C_{42}H_{21}O_3N$, entsteht beim Lösen von rothem Dianhydrobisdketohydrinden in

¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 372. Ausserdem: Dissertation von Reitzenstein.

warmem Anilin, aus dem es beim Erkalten auf Alkoholzusatz als orangegelbes Pulver ausfällt.

0.1552 g Sbst.: 3.5 ccm N (24°, 759 mm).

0.1894 g Sbst.: 4.2 ccm N (21°, 757 mm).

0.1632 g Sbst.: 0.5108 g CO₂, 0.0475 g H₂O.

C₄₉H₃₁O₃N. Ber. C 85.52, H 3.58, N 2.38.

Gef. » 85.36, » 3.49, » 2.54, 2.53.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

353. Josef Landau: Ueber Dimethoxydiketohydrinden und einige seiner Derivate.

(Eingegangen am 3. August.)

Um für den von C. Liebermann und H. Voswinckel¹⁾ angenommenen constitutionellen Zusammenhang zwischen dem Cochenillefarbstoff und der Diketohydrindengruppe weitere Anhaltspunkte zu gewinnen, und namentlich zu erforschen, ob die farbigen Diketohydrindenverbindungen durch orthoständige Hydroxyle in beizenfärrende Farbstoffe übergeführt werden können, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, die Bildungsweise und das Verhalten von Diketohydrinden zu studiren, bei denen an Stelle des Phtalsäureesters in der Wislicenus-Kötzle'schen Reaction Hemipinsäureester (*o*-Dimethoxy-*o*-phtalsäureester) zur Verwendung käme.

Für die Gewinnung von Hemipinsäureester benutzte ich, da bei der Darstellung aus der Säure mittels Alkohol und Salzsäure²⁾ die Ausbeute zu wünschen lässt, die Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl. So entsteht er fast glatt, indem sich nur noch eine geringe Menge an α -Hemipinestersäure als Nebenproduct bildet, die aber durch Ueberführung in ihr Silbersalz und neue Behandlung mit Jodäthyl auch noch auf neutralen Ester zu Gute gemacht werden kann. Man erhält ihn so in einer Ausbeute von 95 pCt. Reinsubstanz vom Schmp. 72°.

0.1822 g Sbst.: 0.3976 g CO₂, 0.1094 g H₂O.

C₁₄H₁₈O₆. Ber. C 59.57, H 6.38.

Gef. » 59.52, » 6.67.

Condensation von Hemipinsäureester und Essigsäureester mittels Natrium.

Die Condensation dieser Substanzen verläuft entsprechend und in demselben Sinne wie in dem analogen Falle von Wislicenus und

¹⁾ Diese Berichte 30, 1731.

²⁾ Monatsh. f. Chemie 11, 539.