

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 CO<sub>2</sub>, 0.0475 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N. 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. Voswinckel<sup>1)</sup> 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 beizenfärbende 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 Salzsäure<sup>2)</sup> 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 CO<sub>2</sub>, 0.1094 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>. 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

<sup>1)</sup> Diese Berichte **30**, 1731.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chemie **11**, 539.

Kötzle<sup>1)</sup>; die Reindarstellung der einzelnen Körper verursachte jedoch nicht unbedeutende Schwierigkeiten.

20 g Hemipinsäurediäthylester (1 Mol.) und 3.25 g Natriumhydrat werden unter allmählichem Hinzufügen von 14 g Essigsäureäthylester (ca. 2½ Mol.), welcher im Ueberschuss angewendet wird, auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Lösung des Natriums erwärmt, was in der Regel 5—6 Stunden in Anspruch nimmt. Das gelb gefärbte Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zum Brei, wird unter absolutem Aether zerrieben und mit demselben gut ausgewaschen, zwecks Entfernung von überschüssigem Essigester und event. nicht in Reaction getretenem Hemipinsäureester. Das pulverige Rohproduct wird sodann in kochendem Wasser gelöst, die Lösung einige Minuten im Sieden erhalten, dann zur Abstumpfung der eingetretenen alkalischen Reaction mit Kohlensäure übersättigt und zur Staubtrockne eingedampft. Der pulverisirte Rückstand wird mit kaltem absolutem Alkohol unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, wobei der letztere unter Dunkelfärbung nicht näher untersuchte Verunreinigungen aufnimmt. Das abfiltrirte Pulver wird schliesslich am Soxhlet'schen Extractionsapparate mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht, wobei sich schon während der Extraction in dem Alkohol ein gelbes Krystallpulver ausscheidet, dessen Menge beim Erkalten sich noch bedeutend vermehrt und von dem noch eine weitere Portion durch Concentration der alkoholischen Mutterlauge gewonnen wird, sodass dessen Gesamtmenge 15 g = 70 pCt. der theoretischen Ausbeute entspricht.

Diese Verbindung ist das

Natriumsalz des Dimethoxydiketohydrindencarbonsäure-äthylesters<sup>2)</sup>,

$$\begin{array}{c} \text{(2)} \\ \text{CH}_3\text{O} \\ \text{(1)} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_2 < \begin{array}{c} \text{(3)} \\ \text{CO} \\ \text{(4)} \end{array} > \text{C}(\text{Na}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5,$$

wie die folgenden Analysen bezeugen, zu denen nochmals aus Alkohol umkrystallisirte und bei 125° getrocknete Substanz verwandt wurde.

- I. 0.1756 g Sbst.: 0.3601 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O.
- II. 0.1829 g Sbst.: 0.0426 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.
- III. 0.2161 g Sbst.: 0.0507 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Na. Ber. C 56.00, H 4.33, Na 7.67.

Gef. » 55.93, » 4.77, » 7.56, 7.61.

Das gelbe Natriumsalz erweist sich unter dem Mikroskop krystallinisch. In Wasser ist es leicht, weniger in siedendem und viel

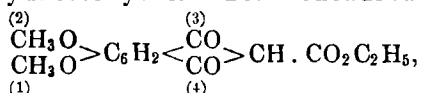
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 246, 347.

<sup>2)</sup> Dasselbe wird in der Folge, der Kürze wegen, einfach als gelbes Natriumsalz bezeichnet werden.

schwieriger in kaltem Alkohol löslich; in Aether, Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Bei 250° verändert sich der Körper nicht, seine wässrige Lösung reagirt neutral.

Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des gelben Natriumsalzes bildet sich der

Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester,



als schnell erstarrende, milchige Trübung. Beim Einhalten bestimmter Concentrationen kann man jedoch den Körper gut krystallisirt erhalten.

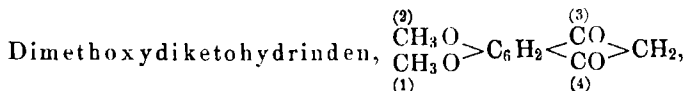
1 g gelbes Natriumsalz wird in 30 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. Unter diesen Bedingungen scheidet sich nach einigen Stunden der Ester in Form feiner, gelber, gut ausgebildeter Nadeln aus, die gleich analysenrein sind und bei 58° unter Zersetzung schmelzen.

0.2246 g vacuumexsiccatorrockne Subst.: 0.4974 g CO<sub>2</sub>, 0.1077g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 60.43, H 5.04.

Gef. » 60.31, » 5.33.

Der Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester ist in Aether, Alkohol, Benzol und Aceton leicht löslich, schwer löslich in kaltem Wasser und heissem Ligroin. Kochendes Wasser zersetzt ihn; überhaupt ist der Körper sehr unbeständig und zerfällt leicht in Dimethoxydiketohydrinden, Kohlensäure und Alkohol. In der alkoholischen Lösung des Esters verursacht Eisenchlorid eine brannrothe Färbung. Gegen Alkalien ist der Ester beständiger, indem sich das gelbe Natriumsalz zurückbildet.



Dieser Körper, die Stammsubstanz der eben angeführten Verbindungen, bildet sich mit Leichtigkeit aus dem Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureester resp. dessen Natriumsalz.

Erwärmt man eine mit Salzsäure angesäuerte, concentrirte, wässrige Lösung des gelben Natriumsalzes auf dem Wasserbade, bis eine gelbbraune Ausscheidung bemerkbar wird (ca. 1/2 St.), so scheiden sich nach dem Erkalten aus der heiss filtrirten Lösung schwach gelb gefärbte Nadeln des Dimethoxydiketohydrindens aus. In besserer Ausbeute (bis 75 pCt. der Theorie) bildet es sich, wenn man die

wässrige Lösung des gelben Natriumsalzes ansäuert, mit Aether gut durchschüttelt und mit demselben 12 Stunden stehen lässt.

Beim Verdunsten der abgehobenen, gewaschenen und getrockneten, ätherischen Lösung scheidet sich der Körper in farblosen oder schwach gefärbten Nadeln aus, die aus sehr viel siedendem Ligroin, event. unter Anwendung von Blutkohle, umkrystallisirt werden können. Der Körper bildet alsdann feine silberglänzende Nadelchen vom Schmp. 113—115°. Zur Analyse wurde er im Vacuumexsiccator getrocknet.

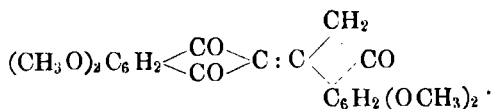
I. 0.1757 g Sbst.: 0.4108 g CO<sub>2</sub>, 0.0884 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1825 g Sbst.: 0.4321 g CO<sub>2</sub>, 0.0882 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub> H<sub>10</sub> O<sub>4</sub>. Ber. C 64.08, H 4.85.  
Gef. » 63.76, 64.58, » 5.59, 5.37.

Das Dimethoxydiketohydrinden ist in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Aceton löslich, sehr schwer löslich in Ligroin. Verdünnte Alkalien lösen es mit gelber Farbe unter Bildung eines Natriumsalzes.

Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden,



Beim langsamen Erhitzen des Dimethoxydiketohydrindens über seinen Schmelzpunkt verliert es Wasser und bildet Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden. Dieser Vorgang scheint fast quantitativ beim Erhitzen auf 150° zu verlaufen.

Dieselbe Condensation erleidet das Dimethoxydiketohydrinden beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren.

Zweckmässig wird die wässrige Lösung des gelben Natriumsalzes mit Salzsäure angesäuert und einige Stunden im lebhaften Sieden erhalten. Kurz nach Beginn des Kochens, sobald sich der ursprünglich ölig ausgefallene Dimethoxydiketohydrindencarbonsäureäthylester wieder gelöst hat, zeigt sich eine grünlich-gelbe bis braune Ausscheidung, die sich im Laufe des Erhitzens vermehrt. Sie wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und aus siedender 50-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Hieraus scheidet sich die Verbindung in gelben Flocken aus, die unter dem Mikroskop als feine Nadelchen erscheinen. Sie schmilzt bei 205° unter Zersetzung. Ihr hervorragendstes Erkennungszeichen ist, dass sie sich in verdünntem Alkali und Ammoniak mit rother, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst. Bei 125° getrocknet ergab sie:

I. 0.2113 g Sbst.: 0.5219 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1981 g Sbst.: 0.4840 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 67.05, H 4.57.

Gef. » 67.36, 66.63, » 4.97, 4.46.

Die Ausbeute betrug 60 pCt. der Theorie.

Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden ist in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. Beizen färbt die wässrig-alkoholische Lösung nicht an.

Entsprechend der oben begründeten Absicht, ein Diketohydrinderivat mit zwei orthoständigen Hydroxylen zu gewinnen, war es nur nöthig, in der vorstehenden Verbindung die Methyle der beiden Methoxylgruppen abzuspalten.

Liebermann und Wense <sup>1)</sup> haben bekanntlich in ganz analoger Weise aus dem nicht färbenden Condensationsproduct von Hemipinsäure und Hydrochinon das beizenfärbende Chinalizarin erhalten.

Durch 5-stündiges Erhitzen des Anhydrobisdimethoxydiketohydrindens mit rauchender Salzsäure (1.19) im Einschlussrohre auf 130° gelingt diese Abspaltung der Methyle. Der neue Körper stellt ein dunkelgrünes Pulver dar, welches in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich ist. Verdünnte Alkalien lösen ihn spielend mit rother Farbe. In concentrirter Schwefelsäure ist er mit kirschrother Farbe löslich. Die Analyse dieses Körpers steht noch aus, da er bisher in genügend analysenreinem Zustande nicht erhalten worden ist, doch stellt er zweifellos das gesuchte Tetroxyanhydrobisdiketohydrinden oder ein Anhydrid desselben dar. Der Erwartung entsprechend, erwies sich die Verbindung als ein kräftiger Beizenfarbstoff. Derselbe färbt die Thonerde- und Eisenoxyd-Beize in catechubraunen Tönen an, welche denen des Anthragallols oder der Rufigallussäure ähneln. Erwähnt sei hier, dass bereits v. Kostanecki <sup>2)</sup> aus Diketohydrinden und Protocatechualdehyd eine beizenfärbende Verbindung erhalten hat.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 240, 297.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1185.