

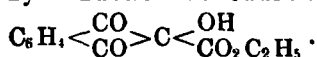
Durch Titration mit Thiosulfat wurde das Freiwerden zweier Atome Jod in der Reaction nachgewiesen.

Ber. 2 J 100.6 } bezogen auf das Gewicht
Gef. 2 J 99.1 } des angewandten Esters.

Gegen Kochen mit Wasser oder verdünnte Säuren ist der Chlorketohydrindencarbonsäureester sehr beständig, im Gegensatz zu der entsprechenden Bromverbindung.

Beim Kochen mit der berechneten Menge Alkali geht er in Oxydiketohydrindencarbonsäureester über.

Oxydiketohydrindencarbonsäureäthylester,



Chlorketohydrindencarbonsäureester wird mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge ($\frac{1}{4}$ -normal) erhitzt, die filtrirte gelbe Lösung mit Salzsäure gefällt und die erhaltene Verbindung aus Alkohol krystallisirt. Ein Ueberschuss von Alkali bewirkt syrupöse Fällung, infolge weiter gehender Zersetzung. Schöne Nadeln aus Alkohol. Schmp. 120° .

0.1894 g Sbst : 0.4287 g CO_2 , 0.0756 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 61.54, H 4.31.

Gef. » 61.73, » 4.43,

Der Körper ist in Alkali mit gelber Farbe, die indessen bald verschwindet, löslich. — Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.

331. C. Liebermann und J. Landau: Ueber das Oxytrisdiketohydrinden.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Aus dem bei der Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester entstehenden Trisdiketohydrinden hatten Liebermann und Flatow¹⁾ durch Kochen mit Kali ein rothes Kaliumsalz und daraus eine rothe Säure gewonnen, deren Löslichkeit in Wasser mit rother Farbe ihr, im Hinblick auf etwaige analoge Derivate in der Cochenillesäurehydrindenreihe²⁾ und demgemäss für die Erforschung der Carminsäure, ein besonderes Interesse verlieh. Die weitere Untersuchung ihrer rothen Säure hatten Liebermann und Flatow vorbehalten, sowohl wegen noch schwankender Analysenzahlen (71.7—72.9 pCt. C), als weil sie beobachtet hatten, dass die rothe

¹⁾ Diese Berichte 33, 2433 [1900].

²⁾ Diese Berichte 33, 2442 [1890].

Säure durch blosses Umkrystallisiren aus bestimmten Lösungsmitteln die rothe Farbe verliert und nur noch schwach honiggelb erscheint. Die in Aussicht gestellte weitere Untersuchung lassen wir nun hier folgen.

Die soeben angeführte Umwandlung der rothen Säure haben wir jetzt nicht allein von Neuem beobachtet, sondern auch festgestellt, dass sich die schwach honiggelbe Verbindung sehr leicht wieder in die rothe zurückverwandeln lässt. Man kann diesen Vorgang sogar in folgender Weise zur Reinigung beider Verbindungen benutzen.

Die aus dem rothen, metallglänzenden Kaliumsalz gefällte und auf Thon vollständig getrocknete rothe Säure wird in sehr wenig siedendem Eisessig gelöst, aus dem sie sich nun beim Erkalten in schwach honiggelben Blättchen ausscheidet, die, ein zweites Mal ebenso umkrystallisirt, rein und fast farblos sind (Schmp. $225-228^{\circ}$ unter Zersetzung). Alkalien, Ammoniak oder wässriges Pyridin lösen diese fast farblose Verbindung mit tief gelbrother Farbe, und Säuren scheiden nun aus dieser Lösung wieder die ursprüngliche rothe Säure aus. Durch Auswaschen mit 5-procentiger Salzsäure wird Letztere asche- bzw. pyridinfrei und beim Trocknen im Vacuum über Natronkalk völlig salzsäurefrei als ein tiefrothes Pulver erhalten, welches bei $218-219^{\circ}$ (unter Zersetzung) schmilzt. Die rothe Säure ist in warmem Wasser leicht, in Chloroform schon in der Kälte spielend löslich und unterscheidet sich dadurch von ihrer honiggelben Umwandlungsform, welche sich in Wasser nicht löst und in Chloroform auch beim Sieden ziemlich schwer löslich ist; dagegen löst sich die gelbe Verbindung in Aceton leichter auf, als die rothe. Wird die rothe Säure in Aceton gelöst und Letzteres verdunsten gelassen, so krystallisirt die gelbe Säure aus. Durch Eisessig geht die rothe Verbindung zu ungefähr 60 pCt. in die gelbe über. Kocht man aber Letztere mit sehr stark verdünnter Essigsäure, so verwandelt sie sich wieder in die rothe. Die fast farblose Lösung der honiggelben Säure in Chloroform röthet sich bei Zusatz von Alkohol. Von den Eigenschaften der rothen Verbindung sei noch erwähnt, dass sie Wolle orange färbt, die gewöhnlichen oxydischen Beizen ungefärbt lässt, aber die Chrombeize ganz schwach orange anfärbt.

Wie die Analysen zeigen, sind beide Verbindungen gleich zusammengesetzt und besitzen die Formel $C_{27}H_{14}O_7$ eines Oxytrisdiketohydrindens.

Rothe Säure bei 105° getrocknet

0.1803 g Sbst.: 0.4762 g CO_2 , 0.0491 g H_2O . — 0.1806 g Sbst.: 0.4751 g CO_2 , 0.0547 g H_2O .

$C_{27}H_{14}O_7$. Ber. C 72.0, H 3.11.
Gef. » 72.03, 71.74, » 3.03, 3.35.

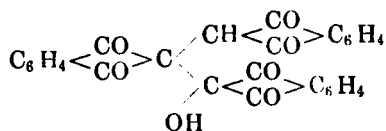
Gelbe Säure bei 105° getrocknet

0.1802 g Sbst. : 0.4764 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.1766 g Sbst. : 0.4649 g CO₂, 0.0509 g H₂O. — 0.1642 g Sbst. : 0.4358 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₂₇H₁₄O₇. Ber. C 72.0, H 3.11.

Gef. » 72.10, 71.80, 72.16, » 3.18, 3.20, 3.25.

Höchstwahrscheinlich liegt in der wechselseitigen Umwandlung dieser Verbindungen eine Art Tautomerie vor, wie sie für eine Verbindung der folgenden Formel



leicht denkbar ist.

Diese Formel ist aus der Bildung der rothen Säure beim Kochen von Trisdiketohydrinden mit concentrirtem Alkali abgeleitet. Hierbei wird also ein Atom Sauerstoff und zwar aus der Luft aufgenommen. Man kann sich hiervon bei der Darstellung der Verbindung aus dem (farblosen) Trisdiketohydrinden leicht überzeugen, indem die Färbung der Lösung von der Mündung des Gefäßes nach unten fortschreitet. Auch vollendet sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur erst nach 1—2-tägigem Stehen an der Luft.

Diese Erkenntniss führte uns dazu, den Vorgang der Reaction des Kali's auf Trisdiketohydrinden nochmals etwas eingehender zu studiren. Beim Schütteln von feinvertheiltem Trisdiketohydrinden mit titrirtem Alkali ($\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge) bei Zimmertemperatur ergab sich, dass die Lösung bis zum neutralen Salz zwei Moleküle Alkali erfordert, was mit der Formel des Trisdiketohydrindens sehr gut stimmt. Wie früher (l. c.) festgestellt, fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Säure noch das Trisdiketohydrinden unverändert aus. Auch wenn man diese Lösung kocht, geht sie nicht in das goldglänzende Kaliumsalz über, welches der rothen Säure von Liebermann und Flatow angehört. Zur Bildung des Letzteren ist vielmehr ein beträchtlicher Ueberschuss an Alkali und der gleichzeitige Zutritt von Luft erforderlich.

Indessen erleidet auch die Lösung von Trisdiketohydrinden mit nur zwei Mol. Alkali beim Kochen eine sehr bemerkenswerthe Reaction. Es findet nämlich nach einiger Zeit Ausscheidung hübscher rother Nadelchen — etwa 20 pCt. vom angewendeten Trisdiketohydrinden — statt. Sie sind durch ihre ungemeine Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln, ihre Schwerschmelzbarkeit und die sehr charakteristischen Reactionen gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure ohne Weiteres als das von Roser¹⁾ entdeckte und von Gabriel

¹⁾ Diese Berichte 17, 2744 [1884].

und Leupold¹⁾ genauer definirte Isoäthindiphtalid erkennbar. Zum Ueberfluss haben wir die Verbindung noch analysirt.

0.2007 g Sbst.: 0.5470 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₄. Ber. C 74.50, H 3.40.

Gef. » 74.33, » 3.43.

Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Kochen des Trisdiketohydrindens mit wässriger Sodalösung, wobei sie sich allmählich aus der braunen Lösung abscheidet. Trisdiketohydrinden spaltet sich also beim Kochen seines neutralen Alkalisalzes, oder in Sodalösung, wenigstens theilweise unter nachträglicher Condensation der Spaltstücke zu Isoäthindiphtalid. Es zeigt sich hier wieder, wie complicirt die hier in Rede stehenden Verbindungen oft reagiren können.

Dem goldglänzenden Kaliumsalz, welches zu der jetzt als Oxytrisdiketohydrinden erkannten rothen Säure gehört, hatten Liebermann und Flato^w die Formel eines Dikaliumsälzes des Trisdiketohydrindens C₂₇H₁₂O₆K₂ gegeben, namentlich wegen einiger Kaliumbestimmungen:

C₂₇H₁₂O₆K₂. Ber. K 15.31.

Gef. » 14.69, 14.64, 14.41.

obwohl diese eigentlich etwas zu wenig Kalium ergeben hatten. Nach dem Vorstehenden ist dieses Salz nicht mehr als das des farblosen Trisdiketohydrindens, sondern des rothen Oxytrisdiketohydrindens zu betrachten. Thatsächlich stimmen auch die obigen Zahlen besser zu der um ein Sauerstoffatom reicheren Formel, welche 14.82 pCt. Kalium verlangt. Vorsichtshalber haben wir das Kaliumsalz nochmals, und zwar vollständig, durchanalysirt:

0.1831 g Sbst.: 0.4113 g CO₂, 0.0455 g H₂O. — 0.1771 g Sbst.: 0.0583 g K₂SO₄.

C₂₇H₁₂O₇K₂. Ber. C 61.56, H 2.26, K 14.2.

Gef. » 61.26, » 2.71, » 14.74.

Eine neue Baryumbestimmung im Baryumsalz ergab gleichfalls etwas weniger Baryum als früher, doch ist dieses Salz weniger maassgebend, da es schwer ganz frei von Baryumcarbonat zu erhalten ist.

0.1725 g Sbst.: 0.0671 g BaSO₄. — 0.2093 g Sbst.: 0.0740 g BaSO₄.

C₂₇H₁₂O₇Ba. Ber. Ba 23.47. Gef. Ba 22.91, 22.24.

Der bei der Umwandlung des Trisdiketohydrindens in Oxytrisdiketohydrinden zu Hydroxyl oxydirte Wasserstoff ist tertiär gebunden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 1272 [1898] und 32, 2436 [1899].