

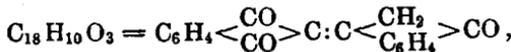
391. C. Liebermann und L. Flatow: Ueber die Einwirkung von Jod auf Natriumdiketohydrindencarbonsäureester.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

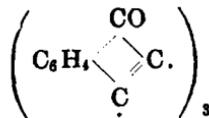
Wegen des möglichen Zusammenhanges der Carminsäure mit der Kethydrindengruppe, namentlich mit deren mehrmolekularen Condensationsproducten, besitzen diese z. Z. ein grösseres Interesse. Eine Vermehrung dieser Verbindungen schien uns daher nicht unangebracht, zumal mehrere Indonkerne sich unter einander in recht verschiedener Weise verkettet denken lassen.

Namentlich wünschten wir diese Verbindungen bei dem einfachsten Material, d. h. solchem kennen zu lernen, bei dem die Benzolkerne nicht weiter — durch Carboxyle, Hydroxyle, Methylene u. dgl. — substituirt sind, um mit dieser Kenntniss später zu complicirteren Ausgangsmaterialien übergehen zu können¹⁾. Von solchem einfachsten Material sind bekannt:

1. Das Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon),



von W. Wislicenus und Kötzle²⁾, nebst einem weiteren rothen³⁾ und einem gelben⁴⁾ Anhydroproduct $(C_9H_4O)_x$, welches Letzteres nach v. Kostanecki und Laszkowski⁵⁾ mit dem Tribenzoylenbenzol



identisch ist.

2. Das Bisdiketohydrinden von Nathanson⁶⁾, $C_{18}H_{10}O_4$, dessen Constitutionsformel:



Gabriel und Leupold⁷⁾ neuerdings aufrecht erhalten und eingehend bewiesen haben gegenüber der gleichen Formulirung, welche

¹⁾ Diese Arbeit gehört zu den Vorstudien für die gleichen Versuche mit Hydrindenverbindungen, welche an Stelle der Phtalsäure die von mir und Voswinkel entdeckte Cochenillesäure als Ausgangspunkt haben. Hydrindenverbindungen der Cochenillesäure hat auf meine Veranlassung Hr. Jos. Landau bereits dargestellt und untersucht, worüber derselbe weiter unten berichtet.

Liebermann.

²⁾ Ann. d. Chem. 252, 72.

³⁾ Ann. d. Chem. 277, 372.

⁴⁾ F. Reitzenstein, Diss. Würzburg 1892.

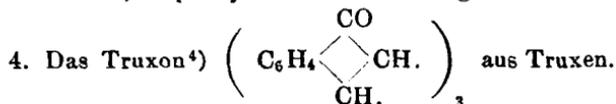
⁵⁾ Diese Berichte 30, 2143.

⁶⁾ Diese Berichte 26, 2582.

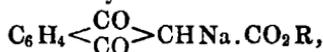
⁷⁾ Diese Berichte 31, 1159.

Kaufmann¹⁾ einer wesentlich verschiedenen, von ihm als Diphtalyl-äthan bezeichneten Verbindung zuschreibt, deren eigentlicher Bau daher noch unbekannt ist.

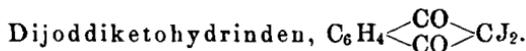
3. Das Isoäthindiphtalid, welchem nach Gabriel und Leupold²⁾ auch die Formel $C_{18}H_{10}O_4$ zukommt, das sie aber als ein Dioxynaphtacenchinon erkannt haben und das sie für identisch mit Kaufmann's³⁾ Diphtalyläthen oder Indenigo ansehen.



Aus obigen Gründen versuchten wir die Zusammenkettung mehrerer Kerne, indem wir von der leichtest zugänglichen Indonverbindung, dem Natriumdiketohydrindencarbonsäureester,



ausgingen und auf diesen Jod einwirken liessen, wobei wir erfolgreicher als Kaufmann waren, welcher denselben Versuch vom Diketohydrindennatrium aus vergeblich angestellt hatte. Je nach der Art des Verfahrens konnten wir hierbei verschiedene, schliesslich eine ganze Reihe neuer Producte erhalten.



Diese Verbindung gewinnt man am besten und glatt, wenn man zu 10 g Natriumdiketohydrindencarbonsäureester (1 Mol.), die in 600 g siedenden Wassers gelöst sind, 18 g (etwas mehr als 3 At.) Jod in concentrirter Jodkaliumlösung heiss hinzugiebt und lediglich unter zeitweisem Umschwenken zum langsamen Erkalten hinstellt. Die Lösung entfärbt sich dabei schnell unter Bildung eines gelblichen Niederschlags der neuen Verbindung. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, bildet sie kleine, flächenreiche, gelbe Prismen vom Schmp. 199° (u. Z.).

0.1765 g Subst.: 0.1754 g CO_2 , 0.0190 g H_2O . — 0.1220 g Subst.: 0.1420 g AgJ. — 0.1845 g Subst.: 0.2169 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_3\text{J}_2$. Ber. C 27.15, H 0.98, J 63.71.

Gef. » 27.01, » 1.20, » 62.81, 63.52.

Die Verbindung besitzt ganz analoge Eigenschaften, wie das von Zincke und Gerland⁵⁾ von Naphtalinderivaten aus entdeckte Dibromdiketohydrinden, namentlich spaltet sie beim Erwärmen mit Alkalien Jodoform ab. Vom gleich zusammengesetzten Dijodecumarin⁶⁾ ist sie verschieden.

¹⁾ Diese Berichte 30, 382.

²⁾ Diese Berichte 31, 1272.

³⁾ Diese Berichte 30, 38z.

⁴⁾ Diese Berichte 22, 784.

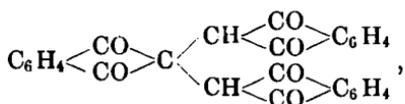
⁵⁾ Diese Berichte 20, 3225.

⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 57, 496.

Ganz andere Reactionsproducte erhält man bei etwas anderen Versuchsbedingungen und bei Veränderung der Jodmenge. Zu 10 g Natriumdiketohydrindencarbonsäureester in 1 L heissen Wassers giebt man auf einmal 6 g (1 At.) fein gepulvertes Jod, und führt die Reaction unter dauerndem Umschütteln und zeitweisem Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende. Ursprünglich geht auch hierbei ein Theil der Substanz in Joddiketohydrinden über, welches aber gleich darauf weiter auf noch unangegriffenes Ausgangsmaterial reagirt. Der erst gelbe Niederschlag geht dabei in einen tief dunkelgrauen über, dessen Abscheidung nach mehrstündigem Erhitzen der Mischung auf dem Wasserbade beendet ist. Er wird nun abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Zur Reinigung schlämmt man ihn zuerst mit wenig heissem Eisessig an, saugt ab und wäscht gut mit Alkohol und Aether nach. Die rückständige, trockne Masse besteht jetzt noch aus 2 Verbindungen, die sich durch warmes Chloroform leicht trennen lassen. Un gelöst bleibt die in grosser Menge vorhandene weisse Substanz, während die grüne in Lösung geht und, wie weiter unten beschrieben, gewonnen wird. 70 g des ursprünglichen Natriumesters gaben, neben 12 g weisser, 5 g grüne Verbindung. Beide Verbindungen sind jodfrei.

Die weisse Verbindung, welche in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist, wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol gereinigt, aus welchem sie in kleinen, vierseitigen Prismen krystallisirt, die übrigens das Nitrobenzol äusserst hartnäckig zurückhalten und von demselben nur durch vielstündiges Auskochen mit Alkohol völlig befreit werden können.

Diese Verbindung, welche wir als Trisdiketohydrinden,



bezeichnen, weil wir ihr die beigesetzte Formel als wahrscheinlich zuschreiben, bildet schneeweisse Prismen, welche bei 266° (u. Z.) schmelzen. Sie ist ungemein schwer löslich; kleine Mengen lassen sich auch aus kochendem Essigsäureanhydrid umkrystallisiren, obwohl sich die Lösung dabei schon schwach gelblich färbt (s. u.). Sie hat dieselbe Rohzusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4$, wie einige der oben angeführten Substanzen. Sie ist aber mit keiner einzigen derselben identisch, wie wir uns durch eingehenden, directen Vergleich mit den zu dem Zweck von uns dargestellten Verbindungen überzeugten. An eine Molekulargewichtsbestimmung ist wegen der zu geringen Löslichkeit unserer Substanz nicht zu denken. Die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_6$ haben wir ihr wegen der Zusammensetzung zweier ihrer unten beschriebenen Salze und ihres Anhydrids beigelegt.

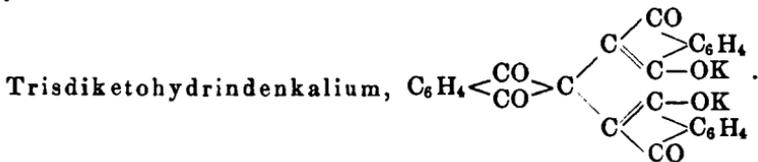
Bei der Analyse ergab das Trisdiketohydrinden Folgendes:

0.1822 g Sbst.: 0.4974 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.2048 g Sbst.: 0.5660 g CO₂, 0.0653 g H₂O. — 0.1836 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.0578 g H₂O.

C₂₇H₁₄O₆. Ber. C 74.65, H 3.23.

Gef. » 74.45, 75.00, 74.79, » 3.30, 3.50, 3.49.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe. In kalten, verdünnten, wässrigen Alkalien und in Ammoniak löst sie sich mit gelber Farbe, Zusatz von Mineralsäure scheidet jetzt noch unverändertes Trisdiketohydrinden ab. Kocht man aber Trisdiketohydrinden kurze Zeit mit etwas stärkerem Alkali (5 Vol. Wasser, 1 Vol. analytische Kalilauge), so fällt aus der orangefarbenen Lösung beim Erkalten, namentlich bei weiterem Kalizusatz, ein prachtvoll goldglänzendes, rothes Kaliumsalz und beim Uebersättigen mit Mineralsäure ein meist schön cochenilleroth Niederschlag von gänzlich anderen Eigenschaften als Trisdiketohydrinden aus. Kocht man Trisdiketohydrinden längere Zeit mit starkem, wässrigem Ammoniak, so trübt sich die Lösung unter Abscheidung einer Verbindung, welche zwar noch schwach stickstoffhaltig war, aber dem Isoäthindiphtalid sehr ähnlich ist. Eigenthümlich verhält sich Trisdiketohydrinden auch bei hohem, trockenem Erhitzen, dessen Producte man am besten erhält, wenn man im Riiber'schen Vacuumsublimirapparat¹⁾ arbeitet. Unter theilweiser Verkohlung liefert es so im oberen Theil des Sublimationsgefäßes ein beträchtliches farbloses Sublimat von Phtalsäure und darunter in nicht unbeträchtlicher Menge schöne, braune und rothe Nadeln, welche ihren Reactionen nach — violette Lösung mit Alkali, eosinrothe, fluorescirende, mit concentrirter Schwefelsäure — Isoäthindiphtalid zu sein scheinen.



Während das in der Kälte entstehende gelbe, noch Trisdiketohydrinden regenerirende Kaliumsalz noch nicht in fester Form dargestellt wurde, lässt sich das mit heissem, stark überschüssigem Kali entstehende Salz leicht gewinnen. Indem man die Lösung über Nacht stehen lässt, scheidet es sich als rothes, flockiges Pulver aus, das abfiltrirt und auf Porzellan abgesaugt den herrlichsten Goldglanz und zugleich kantharidengrüne Färbung zeigt. In Wasser löst es sich wieder spielend²⁾ mit orangerother Farbe. Durch Verdunsten

¹⁾ Diese Berichte 33, 1655.

²⁾ Bisweilen bleibt hierbei eine sehr kleine Menge einer grünen Verbindung ungelöst, die durch Eisessig gelb wird, ohne sich zu lösen. Vielleicht ist dies Kaufmann's »Diphtalyläthan«.

erhält man es in mikrokristallinischen Wärzchen. Durch Umlösen mit wenigen Tropfen heissen Wassers kann man einen kleinen Theil für die Analyse leicht alkalifrei erhalten. Das exsiccatorrockne Salz ist wasserhaltig; bei 125° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet verlor es 6.5—8.9 pCt. Wasser und stellte ein dunkelrothes, grünmetallglänzendes Pulver dar.

0.2745 g Sbst. (entwässert): 0.0893 g K_2SO_4 . — 0.1697 g Sbst. (entwässert): 0.0556 g K_2SO_4 . — 0.1612 g Sbst. (entwässert): 0.0518 g K_2SO_4 .

$C_{77}H_{13}K_2O_6$. Ber. K 15.34. Gef. K 14.69, 14.64, 14.41.

Wolle färbt die wässrige Lösung des Salzes schön orange; Beizen färbt sie nicht.

Das nur in Lösung erhaltene, erste, gelbe Kaliumsalz entspricht vielleicht der Formel des Trisdiketohydrindens, in der die beiden am Kohlenstoff haftenden Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind, während für das goldglänzende Kaliumsalz vielleicht die in der Ueberschrift benutzte, tautomere Formel gilt, bei der die Metallatome Hydroxylwasserstoffe ersetzen.

Die wässrige Lösung des analysirten Kaliumsalzes fällt orangerothe Niederschläge aus Blei-, Baryum- und Silber-Lösungen.

Das Baryumsalz, das in reinem Wasser stark löslich ist, wird bei 110° unter Wasserverlust carminroth. Es hat die Formel $C_{27}H_{12}BaO_6$.

0.1779 g Sbst.: 0.0728 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{12}BaO_6$. Ber. Ba 24.08. Gef. Ba 24.06.

Das goldig schillernde Kaliumsalz gehört nicht mehr dem weissen Trisdiketohydrinden an. Versetzt man seine Lösung mit Mineralsäure, so fällt langsam ein schöner, rother Niederschlag aus, welcher abfiltrirt Goldglanz zeigt, beim Auswaschen mit reinem Wasser aber allmählich mit oranger Farbe vollständig in Lösung geht. Wegen dieses Verhaltens wurde der Niederschlag anfangs für ein saures Kaliumsalz angesehen. Doch erwies sich diese Ansicht als unhaltbar, zunächst dadurch, dass auch ein sehr grosser Ueberschuss an Mineralsäure an dem Verhalten nichts änderte, dann entscheidend durch die Bestimmung des Kaliumgehalts, der in mehreren Proben zu 0.2—0.3 pCt. Kalium festgestellt wurde und also nur einer geringen Verunreinigung entspringt.

Es liegt hier also eine rothe, in reinem Wasser lösliche Säure vor. In kochendem Wasser löst sie sich leicht und vollständig, spielend auch in kaltem Alkohol mit oranger Farbe. Beim Verdunsten hinterbleibt sie als dunkelfarbiges Harz, das mit Alkali wieder das schöne Kaliumsalz liefert. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe und ohne Fluorescenz, nicht eosinroth auf; Wasser fällt die unveränderte rothe Säure.

Die Formel dieser Säure haben wir noch nicht genügend festgelegt, da die Analysen noch schwankende Zahlen (71.7—72.9 pCt. C und 3.7 pCt. H) ergaben, welche vielleicht auf ein Hydrat der Ausgangssubstanz hindeuten. Auch zeigte sich, dass die rothe Säure beim Umkrystallisiren aus nichtwässrigen Lösungsmitteln (wenig Eisessig, Benzol-Ligroin-Mischung) hellgelb und schliesslich ganz farblos erhalten wird, wobei sie aber bisher nicht in das weisse Trisdiketohydrinden zurückzugehen scheint.

Diese Säure beabsichtigen wir nach den Ferien auf's Gründlichste weiter zu untersuchen, da sie für das Problem der Carminsäureconstitution von grösster Wichtigkeit erscheint, insofern wir hier in unserer Gruppe zum ersten Mal auch bei nichthydroxyliertem oder carboxyliertem Benzolkern einer rothen, wasserlöslichen Verbindung — hervorstechenden Eigenschaften der Carminsäure — begegnen.

Anhydrotrisdiketohydrinden, $C_{27}H_{12}O_5$.

Kocht man das weisse Trisdiketohydrinden mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat auf, und trägt die erkaltete Masse in Alkohol ein, so scheidet sich die neue Verbindung in goldgelben Blättchen unlöslich aus¹⁾. Sie ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich, nur Nitrobenzol, Pyridin, Essigsäureanhydrid und Aehnliches löst sie in kleinen Mengen auf. Sie schmilzt noch nicht bei 320°. Verdünntes Alkali greift sie nicht an, heisses, alkoholisches Kali langsam unter Orangefärbung der Lösung. Ein grünes Alkalisalz bildet sie nicht (Gegensatz zu Kaufmann's Diphtalyläthan). Für die Analyse wurde die Verbindung aus reinen, staubfreien Materialien ohne Umkrystallisiren dargestellt.

0.1805 g Sbst.: 0.5105 g CO_2 , 0.0528 g H_2O .

$C_{27}H_{12}O_5$. Ber. C 77.88, H 2.89.

Gef. » 77.13, » 3.24.

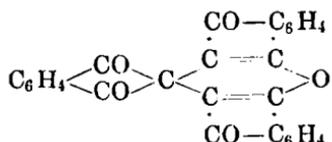
Dass diese Verbindung keine Acetylverbindung ist, ergibt sich daraus, dass sie aus Trisdiketohydrinden auch beim Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid entsteht.

0.1800 g Sbst.: 0.5137 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

Gef. C 77.84, H 3.08.

¹⁾ Wegen der spurenweisen Bildung dieser Verbindung ist die Lösung von Trisdiketohydrinden in siedendem Essigsäureanhydrid schwach gelblich gefärbt. Fügt man zu einer solchen Lösung gepulvertes Natriumacetat hinzu, so wird die Lösung sofort durch vollständige Verwandlung in das Anhydrid tief braungelb.

Ihrer Zusammensetzung nach erscheint sie als das Anhydrid des Trisdiketohydrindens. Da alle Hydroxyle fehlen, wird man sie von der Hydroxylform des Trisdiketohydrindens durch Wasserabspaltung aus den beiden Hydroxylen ableiten können, wonach sie die Formel:



eines Phtalyldibenzoylenpyrons erhalten würde, die aber bei der Complicirtheit der vorliegenden Verhältnisse nur mit aller Reserve gegeben werden kann.

Oben war von einer grünen Verbindung die Rede, welche bei der Darstellung des weissen Trisdiketohydrindens zugleich mit diesem entsteht, und beim Ausziehen der Mischung mit Chloroform in dieses übergeht. Wird die Chloroformlösung mit ihrem mehrfachen Volum Alkohol vermischt und durch Sieden eingeengt, wobei zuerst das Chloroform entweicht, so wird die Verbindung beim Erkalten in glänzenden, grünen Nadeln erhalten. Sie sind in Benzol und Chloroform ziemlich leicht, sehr wenig in Alkohol löslich. Concentrirte Schwefelsäure, sowie Alkalien zeigen nichts Charakteristisches. Suspendirt man die Substanz in Alkohol und setzt eine Spur Natriumalkoholat hinzu, so erhält man eine sehr charakteristische, blauviolette Farbe, mittels deren man auch auf Reinheit prüfen kann, da bei unreiner Substanz die Färbung nach Roth hinüberzieht.

0.1678 g Sbst.: 0.4850 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1423 g Sbst.: 0.4129 g CO₂, 0.0510 g H₂O.

C₁₈H₁₀O₃. Ber. C 78.83, H 3.65.
Gef. » 78.83, 79.13, » 4.05, 3.98.

Ob die hier gewählte Molekulargröße C₁₈ die richtige ist, soll demnächst entschieden werden; die Verbindung wäre dann mit Anhydrobisdiketohydrinden isomer.

Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule zu Berlin.