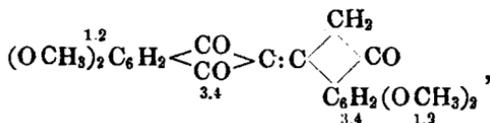


392. Josef Landau: Ueber Tridioxybenzoylenbenzol.

(Eingegangen am 3. August.)

Vor einiger Zeit habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath C. Liebermann den Phtalsäureester in der Wislicenus'schen Diketohydrindensynthese¹⁾ durch den Hemipinsäureester ersetzt, in der Absicht, zu hydroxylierten Diketohydrindenen zu gelangen. Bei dieser Untersuchung²⁾ war ich auch durch Entmethyliren des Anhydrobisdimethoxydiketohydrindens:



mit rauchender Salzsäure zu einem Beizenfarbstoff gelangt, über den ich jetzt berichten möchte.

Derselbe bildet sich bequemer als auf die erst angegebene Weise, wenn man das leichter zugängliche Natriumsalz des Dimethoxydiketo-hydrindencarbonsäureesters, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \text{CO} \\ \text{CO} \end{array} \text{CNa} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, mit rauchender Salzsäure erhitzt, wobei das Anhydrobisdimethoxydiketo-hydrinden intermediär entsteht. Die günstigste Temperatur hierzu liegt bei 150°; unterhalb derselben geht die Bildung der Substanz ungenügend vor sich, während sie sich oberhalb derselben langsam wieder zersetzt. Durch dreistündiges Erhitzen von 5 g des eben erwähnten Natriumsalzes mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 150° wurden 2.1 bis 2.3 g der neuen Verbindung, also über 80 pCt. der theoretischen Menge, als ein in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliches, schwarzes, körniges Pulver erhalten, das sich in verdünntem Alkali mit rother Farbe löst, durch Säuren als ockerfarbener Niederschlag gefällt wird und die Beizen catechubraun färbt.

Zur Reinigung wurde das sehr fein zerriebene Rohproduct mehrere Mal mit Alkohol und Eisessig nach einander ausgekocht, dann in Pyridin, das es leicht mit grüner Farbe aufnimmt, gelöst und aus dieser Lösung durch Säurezusatz unter Eiskühlung gefällt.

Das Trocknen geschah bei 125°.

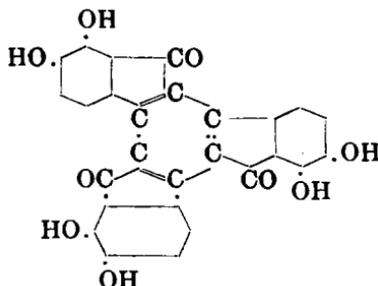
0.2232 g Sbst.: 0.5545 g CO₂, 0.0550 g H₂O. — 0.1302 g Sbst.: 0.3227 g CO₂, 0.0357 g H₂O.

[C₉H₄O₃]_x. Ber. C 67.5, H 2.5.
Gef. » 67.75, 76.6, » 2.7, 3.0.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 347. ²⁾ Diese Berichte 31, 2090.

Wie die Analysen zeigen, hat die rauchende Salzsäure aus dem Anhydrobisdimethoxydiketohydrinden nicht nur die Methyle aus den Methoxylgruppen entfernt, sondern gleichzeitig noch Wasser abgespalten. Diese Wasserabspaltung ist ganz ähnlich derjenigen, welche das Anhydrobisdiketohydrinden nach den Untersuchungen von Wislicenus und Reitzenstein¹⁾, Kostanecki und Lazkowski²⁾, sowie Ephraim³⁾ erleidet.

Um daher die Grundlage meines Farbstoffs aufzufinden, habe ich das Anhydrobisdiketohydrinden selbst der gleichen Einwirkung von rauchender Salzsäure [1.19] bei 150° unterworfen. Dabei ergab sich, dass Letzteres unter diesen Bedingungen in sein »gelbes« Condensationsproduct übergeht, welches nach Kostanecki und Lazkowski mit Tribenzoylenbenzol⁴⁾ identisch ist. Daher darf man wohl auch den von mir erhaltenen Farbstoff als einen Tribenzoylenbenzol-abkömmling betrachten, wonach ihm dann in Uebereinstimmung mit den Analysen die Formel



zukommen würde.

Die Benzoylverbindung dieser Substanz wurde durch 5—6-stündiges Erhitzen derselben mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 150° erhalten. Die entstandene dunkle Lösung liefert beim Eingiessen in verdünnte Soda und mehrstündigem Stehen einen dunkelgrünen amorphen Körper. Letzterer ist in Chloroform und Benzol spielend, dagegen sehr schwer in den anderen Lösungsmitteln löslich.

Behufs Reinigung wird das Rohproduct mit Alkohol, zur Trennung von anhaftender Benzoëssäure, ausgekocht, in Benzol gelöst und in viel Ligroïn eingetroppt. Diese Operation des Lösens und Fällens wurde drei Mal wiederholt. Der Körper scheidet sich hierbei in

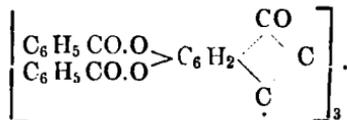
¹⁾ Ann. d. Chem. 277, 362. Reitzenstein, Dissertation, Würzburg [1892].

²⁾ Diese Berichte 30, 2183. Lazkowski, Dissertation, Freiberg (Schweiz) [1898].

³⁾ Dissertation, Berlin 1899.

⁴⁾ Gabriel und Michael, diese Berichte 10, 1557. Liebermann und Bergamⁱ, diese Berichte 23, 318.

grünen Flocken aus, die nach dem Trocknen ein zartes elektrisches Pulver bilden. Wie die Analyse zeigt, ist diese Substanz die vollständig benzoylirte Vorige: das Tridibenzoyldioxybenzoylenbenzol,



0.1111 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₂₃H₁₂O₅. Ber. C 75.0, H 3.3.

Gef. » 74.3, » 3.6.

Bei längerem Stehen mit verdünnten, kaustischen Alkalien wird das Benzoylderivat unter Bildung von Tridioxybenzoylenbenzol verseift; daher färben sich auch Alkalien beim Stehen mit diesem Körper intensiv roth.

Die obigen Versuche zeigen, dass die orthoständigen Hydroxyle hinreichen, selbst einen so grossen Atomcomplex, wie es das Tribenzoylenbenzol ist, zu einem Beizenfarbstoff zu machen.

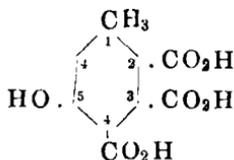
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. Josef Landau: Ueber gemischte Ester der Cochenillesäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Für die von C. Liebermann und H. Voswinckel¹⁾ ange-deutete Absicht, von der Cochenillesäure ausgehend mittelst der Wislicenus'schen Diketohydrindensynthese²⁾ Versuche zur Annäherung an den Cochenillefarbstoff anzustellen, war eine genauere Kenntniss der Cochenillesäureester höchst erwünscht.

Liebermann und Voswinckel hatten bisher nur festgestellt, dass Cochenillesäure in Folge ihrer Constitution



der V. Meyer'schen Regel entsprechend, nicht direct esterificirbar ist, dass man sie aber mittelst ihres Silbersalzes in Cochenillesäurealkyl-ester überführen kann. Wegen der aus der Salzbildung von ihnen nachgewiesenen Tribasicität der Cochenillesäure sahen Liebermann

¹⁾ Diese Berichte 30, 1740.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 347.