

methylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliummethylat (in Methylalkohol gelöst) und Jodmethyl im Rohr 5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Noch bequemer erhitzt man ein inniges Gemisch von trockenem Trimethylester und überschüssigem Silberoxyd mit Jodmethyl unter denselben Bedingungen.

Die Umwandlung ist fast quantitativ. Unter Anwendung derselben gelingt es, bis zu 90 pCt. der Cochenillesäure in ihren Tetramethylester überzuführen.

Verhalten der Cochenillesäureester gegen verseifende Mittel.

Wie aus der Bildung des Cochenillesäuretetramethylesters aus dem dreibasischen Silbersalz ersichtlich, zeigt die Hydroxylgruppe der Cochenillesäure in Betreff ihrer eminent leichten Esterificirbarkeit ein bemerkenswerthes anormales Verhalten. Dasselbe kommt andererseits auch darin zum Ausdruck, dass der gebildete Phenoläther besonders leicht verseifbar ist. Wird daher einer der erwähnten Cochenillesäureester mit Alkalien behandelt (als solches wurde 5-proc. wässriges Barythydrat und 25-proc. wässriges Kali angewendet), so entsteht, entgegen den Erfahrungen über die Nichtverseifbarkeit von Phenoläthern unter solchen Bedingungen, nicht die zu

erwartende Methylcochenillesäure, $C_6H \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ - OCH_3 \\ \diagdown (CO_2 H)_3 \end{array}$, sondern sogleich die Cochenillesäure.

Der Grund für dieses sonderbare Verhalten des Phenolhydroxyls dürfte wohl in dessen Beeinflussung durch die Carboxylgruppen, namentlich durch die para-ständige, liegen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

394. Josef Landau: Ueber Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure.

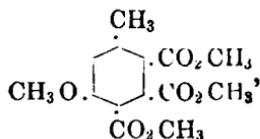
(Eingegangen am 3. August.)

Der vorbeschriebene Cochenillesäuretetramethylester hat als Ausgangsmaterial zur Verfolgung der von Hrn. Geheimrath Liebermann bereits¹⁾ vorgesehenen und mir übertragenen Aufgabe: die Wislicenus'sche Diketohydrindensynthese von der Phtalsäure auf die Cochenillesäure zu übertragen, gedient. Zu dieser Reaction erwies sich der Tetramethylester brauchbar, im Gegensatz zum Tri-

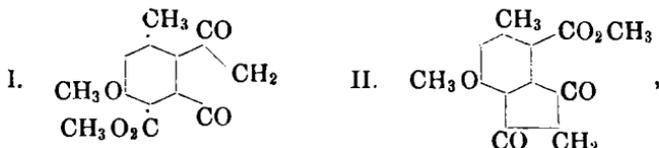
¹⁾ Diese Berichte 30, 1740.

methylester (s. vorsteh. Abb.), bei dem die nicht veresterte Carboxylgruppe die Reaction verhindert.

Von dem Cochenillesäuretetramethylester,



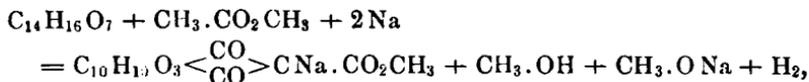
lassen sich aber verschiedene Diketohydrindenderivate ableiten,



je nach den beiden Carboxylgruppen, welche zum Aufbau des Hydrindennringes dienen. Da es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, und mir vorläufig aus sterischen Gründen Formel I wahrscheinlicher erscheint, so werde ich der Kürze halber im Folgenden diese allein benutzen.

Condensation des Cochenillesäuretetramethylesters mit Essigsäuremethylester.

Diese Condensation verläuft glatt nach der Gleichung:



also in völliger Analogie mit den Phthal-¹⁾, Hemimellith-²⁾ und Hemipin-Säureestern³⁾.

Zu 5 g Cochenillesäuretetramethylester (1 Mol.) und 0.8 g Natriumdraht (2 At.), welche im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt werden, giebt man durch Letzteren allmählich in kleinen Mengen 6 g Essigsäuremethylester (das Dreifache der Theorie) und fährt mit dem Erhitzen bis zur vollständigen Lösung des Natriums fort, was 5–6 Stunden beansprucht. Der Kolbeninhalt erstarrt hierauf zu einer gelben, breiigen Masse, die unter Aether fein zerrieben und abgesaugt und auf dem Saugfilter mit Aether gründlich ausgewaschen wird. Das Reactionsproduct bildet so ein gelbliches Pulver, das man aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt

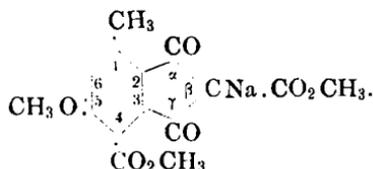
¹⁾ W. Wislicenus, Ann. d. Chem 246, 347.

²⁾ F. Ephraim, diese Berichte 31, 2084.

³⁾ J. Landau, diese Berichte 31, 2090.

4.0–4.5 g (70–75 pCt. der Theorie). Diese Verbindung, welche der Kürze wegen weiterhin als »gelbes Natriumsalz« bezeichnet werden wird, ist das

Natriumsalz des Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureesters,



Es bildet, aus Wasser krystallisirt, intensiv gelb gefärbte, gut ausgebildete Nadelchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das zum Theil schon im Vacuumexsiccator, vollständig bei 125° fortgeht.

0.2362 g Sbst. bei 125°: 0.0125 g H₂O.

C₁₅H₁₃O₇Na + H₂O. Ber. H₂O 5.2. Gef. H₂O 5.29.

Die getrocknete Substanz ergab:

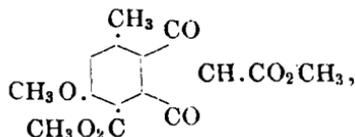
0.1752 g Sbst.: 0.3528 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1548 g Sbst.: 0.0327 g Na₂SO₄. — 0.2237 g Sbst.: 0.0470 g Na₂SO₄.

C₁₅H₁₃O₇Na. Ber. C 54.87, H 3.96, Na 7.01.

Gef. » 54.91, » 4.35, » 6.85, 6.81.

In Alkohol ist das Natriumsalz schwer, in Aether unlöslich. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumsalzes fällt der

Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureester,



als gelblicher, meist gelatinöser Niederschlag aus. Um die Verbindung rein zu erhalten, verfährt man so, dass man das fein geriebene, gelbe Natriumsalz, mit rauchender Salzsäure (1.19) übergossen, in einem verschlossenen Gefäß über Nacht stehen lässt, wobei die Substanz, ohne in Lösung zu gehen, ziegelroth wird. Beim hierauf folgenden Verdünnen mit Wasser verliert sie diese Farbe wieder und bildet nach Abfiltriren und Auswaschen mit kaltem Wasser ein orangegelbes Pulver, das bei 98–100° unter Zersetzung schmilzt und die oben formulierte Verbindung darstellt. Wegen ihrer Unbeständigkeit wurde sie zur Analyse nicht umkrystallisirt, sondern aus reinem Natriumsalz staubfrei dargestellt und im Vacuum getrocknet.

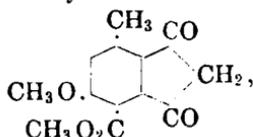
0.1745 g Sbst.: 0.3739 g CO₂, 0.0778 g H₂O.

C₁₅H₁₄O₇. Ber. C 58.82, H 4.57.

Gef. » 58.44, » 4.95.

Die Verbindung ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Kohlensäure und kaustische Alkalien lösen sie mit gelber Farbe leicht auf, unter Rückbildung des entsprechenden Alkalisalzes. In der alkoholischen Lösung der Verbindung bringt Eisenchlorid eine rothbraune Färbung hervor, die auf die Enolform schliessen lässt. Durch verseifende Mittel wird, ähnlich wie bei der correspondirenden Verbindung aus Phtalsäure¹⁾, die im Hydrindenkern stehende Carboxylgruppe abgespalten, wodurch man den

Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäuremethylester,



erhält. Hierfür wird zweckmässig so verfahren:

Das in Wasser gelöste Natriumsalz wird mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und der hierbei ausfallende Niederschlag mit Aether aufgenommen. Letzteres gelingt indess erst nach einigem Schütteln und Stehenlassen, da der sich gelatinös ausscheidende Diester gern etwas zusammenballt. Die schliesslich entstandene, klare, gelbe, ätherische Lösung zersetzt sich alsdann bei 8—12-stündigem Stehen über der wässrigen, sauren Flüssigkeit unter nachweisbarer Kohlensäureentwicklung, wobei sich zugleich farblose, gut ausgebildete Nadeln der neuen Verbindung ausscheiden, deren Menge sich beim Verdunsten der abgehobenen ätherischen Lösung noch vermehrt. Man erhält etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Aus siedendem Methylalkohol umkrystallisirt, bildet der Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäuremethylester farblose, glänzend schimmernde Blättchen, die bei 160—161° unter Zersetzung schmelzen, aber bei längerem Erhitzen auf 100° sich bereits bräunen, weshalb im Vacuumexsiccator getrocknet wurde.

0.1942 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.0882 g H₂O.

C₁₃H₁₂O₅. Ber. C 62.90, H 4.80.

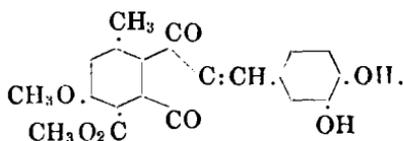
Gef. » 63.05, » 5.05.

Die Substanz ist in Methylalkohol und Aceton leicht, weniger in Ligroin oder in siedendem Wasser löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Verdünnte kaustische und kohlen-saure Alkalien lösen sie in der Kälte mit gelber Farbe auf, unter Bildung eines Alkalisalzes.

Da diese Verbindung nach C. Liebermann und H. Voswinckel möglicherweise einen Bestandtheil des Carminsäuremoleküls ausmacht, so wurde auf folgendem Wege versucht, zu einer färbenden Verbindung zu gelangen, welche dieses Theilstück enthält.

¹⁾ Wislicenus, Ann. d. Chem. 246, 347.

3.4-Dioxybenzal-Methyl-Methoxy-Diketohydrinden-
carbonsäuremethylester,



Molekulare Mengen der vorigen Verbindung und von Protocatechualdehyd wurden $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde im Oelbade auf 150° erhitzt. Das Gemisch erstarrt unter sichtbarer Wasserabgabe zu einer dunklen Masse, die im Soxhlet'schen Apparate mit Methylalkohol extrahirt und aus der Lösung durch Wasser gefällt wird. Beim Umkrystallisiren aus Essigsäure erhält man braungelbe, undeutlich krystallinische Flocken vom Schmp. $264-266^{\circ}$.

0.1464 g Subst.: 0.3475 g CO_2 , 0.0605 g H_2O .

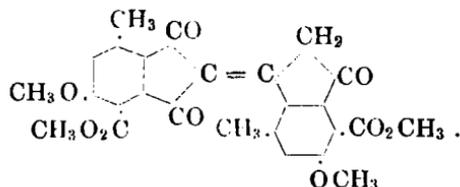
$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_7$. Ber. C 65.21, H 4.34.

Gef. » 64.73, » 4.58.

In verdünnten, kaustischen Alkalien, Ammoniak und Soda ist der Körper mit prächtiger, intensiver, rothvioletter Farbe löslich. Die Verbindung färbt Beizen kräftig an, die Thonerdebeize mit schöner Orangefarbe, die Eisenoxydbeize braun.

Die Färbung gleicht daher der des von v. Kostanecki dargestellten 3.4-Dioxybenzalindandions¹⁾, sodass die veresterten Seitengruppen der Carninsäure ohne wesentlichen Einfluss geblieben sind. Die Entesterung der Verbindung gelang nicht, da sowohl 5-proc. methylalkoholisches Kali, wie auch rauchende Salzsäure bei höherer Temperatur sie vollständig zersetzen.

Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbon-
säuredimethylester,



Um diesen, dem Anhydrobisdiketohydrinden (Biindon) analogen Körper zu gewinnen, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

2 g des gelben Natriumsalzes wurden mit 10 ccm rauchender Salzsäure (1.19) im Einschlußrohr 3 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt und das nach dem Verdünnen und Abfiltriren des Rohrinhaltes in einer Ausbeute von ca. 90 pCt. (1.2 g) resultirende Rohproduct

¹⁾ Diese Berichte 30, 1184.

von sehr guter Beschaffenheit aus siedender Essigsäure umkrystallisirt. Die so in hellgelben Blättchen gewonnene Verbindung schmilzt bei 243—244° und ist in siedendem Eisessig leicht, bedeutend schwieriger in siedendem Alkohol, Aceton und Benzol löslich. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether sehr leicht löslich.

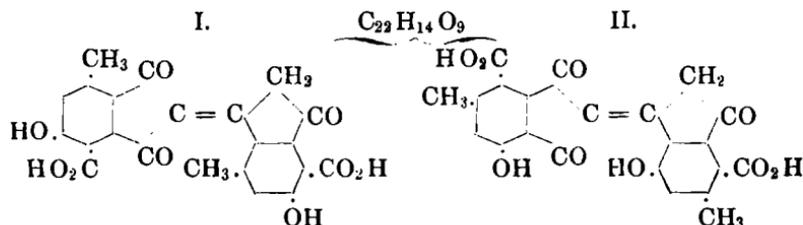
0.2246 g Sbst.: 0.5328 g CO₂, 0.0977 g H₂O. — 0.1838 g Sbst.: 0.4365 g CO₂, 0.0791 g H₂O.

C₂₆H₂₂O₉. Ber. C 65.27, H 4.60.
Gef. » 64.70, 64.77, » 4.85, 4.78.

Verdünnte kaustische und kohlen-saure Alkalien, sowie Ammoniak lösen die Verbindung mit prächtiger, violetter, cochenilleähnlicher Farbe auf, concentrirte Schwefelsäure mit strobgelber. In der mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung verursachen Metallsalze (Silber, Blei, Calcium, Baryum) keine Fällungen. Sie färbt Beizen nicht, ebenso wenig zeigt sie die von C. Liebermann¹⁾ am correspondirenden Anhydrobisdiketohydrinden aufgefundene blaue Reaction gegen Eisessig und primäre, aromatische Basen. Zu erwähnen ist, dass das gewöhnliche Anhydrobisdiketohydrinden sich nach der hier benutzten Methode nicht darstellen lässt, da es sich durch rauchende Salzsäure bei 100° zu Tribenzoylenbenzol condensirt. Eine derartige Condensation des Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäureesters ist überhaupt nicht beobachtet worden und bleibt hier, ebenso wie die Reaction gegen Eisessig und aromatische Basen, wohl in Folge der Behinderung durch die hier vorhandenen Carboxylgruppen aus.

Verseifung des Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindencarbonsäuredimethylesters.

Durch Verseifung der vorstehenden Verbindung wurde beabsichtigt, die bisher veresterten Hydroxyle und Carboxyle freizulegen, um die Farbstoffeigenschaften der so erzeugten Anhydrobis-Methyl-Oxy-Diketohydrindencarbonsäure kennen zu lernen. Der erwarteten Verbindung musste nach dem eingangs Gesagten die eine der beiden folgenden Formeln:

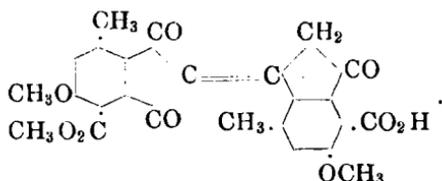


¹⁾ Diese Berichte 30, 3137.

zukommen. Von ihren Eigenschaften war auch die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln zu erhoffen, insofern die nach Formel I gebaute Verbindung die Salicylsäurereaction geben würde, die nach Formel II gebaute dagegen nicht.

Von diesen Gesichtspunkten aus wurde der Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureester der Einwirkung von Säuren und Alkalien unterworfen, ohne dass jedoch das angestrebte Ziel erreicht wurde. Gegen rauchende Salzsäure (1.19) ist dieser Körper, sowie seine theilweisen Entesterungsproducte selbst bei 160° vollkommen beständig, oberhalb dieser Temperatur werden aber mit der Entesterung gleichzeitig Carboxyle abgespalten. Desgleichen wirkt farblose Jodwasserstoffsäure in unerwünschter Weise, wohl unter Reduction der Ketogruppen, die die Zerstörung des Farbstoffcharakters mit sich führt. Mittels der Alkalien gelingt allerdings, wie das Nachfolgende zeigt, die Verseifung, aber nur die der Carboxylgruppen, nicht auch der Methoxyle. Man erhält so die unten folgenden beiden Verbindungen. Mit der Unverseifbarkeit der Methoxyle in denselben ist die Beobachtung über die hervorragend leichte Verseifbarkeit der gleichen Gruppen in den gemischten Cochenillesäureestern (vgl. die vorstehende Mittheilung) nur anscheinend nicht vereinbar. Letztere ist dem Einfluss der Carboxylgruppen, namentlich dem des paraständigen Carboxyls zugeschrieben worden. Eben dieses Carboxyl ist aber in den vorliegenden Verbindungen durch Verwerthung als Ringglied verschwunden.

Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbon-
säuremonomethylester,



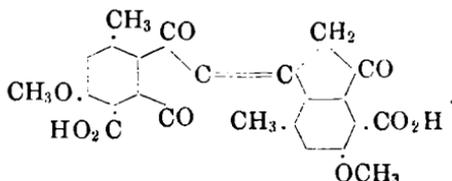
1 g Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäureester wird mit einer Auflösung von 0.5 g Kalium in 25 ccm absolutem Methylalkohol im Einschlussrohre 5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Die hierbei unverändert prächtig cochenilleartig gefärbte Lösung wird mit dem 3-fachen Volumen Wasser versetzt und zur Entfernung des Alkohols auf 50 ccm eingedampft. Beim Ansäuern dieser siedenden Lösung fielen 0.9 g eines körnig-krySTALLINISCHEN, graugelben Niederschlages aus, der, aus wenig siedendem Eisessig durch Wasserzusatz umkrystallisirt, hellgelbe Nadelchen, die bei 222—223° schmelzen, bildet. Der Körper ist in Alkohol schwer löslich.

0.1770 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₉. Ber. C 64.65, H 4.31.

Gef. » 64.40, » 4.43.

Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäure,



Wendet man auf 1 g Ausgangssubstanz 2.0 g Kalium in 50 cem absoluten Methylalkohol zur Verseifung an, so resultirt bei einer der vorigen sonst gleichen Behandlungsweise eine Substanz, die in siedendem Eisessig sehr schwer löslich ist. Durch grössere Mengen dieses Lösungsmittels schliesslich in Lösung gebracht, fällt sie auf vorsichtigen Wasserzusatz in sehr feinen, hellgelben Nadelchen aus, die bei 294—296° unter Zersetzung schmelzen. In siedendem Alkohol ist der Körper schwer löslich.

0.2195 g Sbst.: 0.5110 g CO₂, 0.0324 g H₂O.

C₂₄H₁₈O₉. Ber. C 64.00, H 4.00.

Gef. » 63.49, » 4.17.

Die Lösungen der beiden letztbeschriebenen Verbindungen in kaustischen, kohlen- und doppelkohlensauren Alkalien sind prächtig violetroth gefärbt. Ihr ausgeprägt saurer Charakter machte sich dem Anhydrobis-Methyl-Methoxy-Diketohydrindendicarbonsäurediester gegenüber durch ihre Löslichkeit in Bicarbonat, in welchem der Letztere unlöslich ist, kenntlich, und ferner durch die Fähigkeit, mit Blei-, Silber- und Kupfer-Salzen gefärbte Metallfällungen zu geben. Concentrirte Schwefelsäure löste beide Körper mit strohgelber Farbe auf.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.