

Zinn, zugegen, so tritt stets ein starker Geruch nach Isonitril auf. Derselbe Geruch tritt auf, wenn das Tetrabromid in alkoholischer Lösung durch Zinkstaub unter Zusatz einer Spur Chlorzink zersetzt wird, und es ist zu vermuthen, dass hier das noch unbekanntes Isocyan,  $C:N:N:C$ , vorliegt. Die Vermuthung wird dadurch unterstützt, dass dieser riechende Körper durch Kochen, unter Zuhilfenahme eines Kohlensäurestromes ausgetrieben und durch heisse verdünnte Schwefelsäure geleitet, eine stark reducirende Lösung giebt, wie sie durch Zerfall des *i*-Cyans in Hydrazin und Ameisensäure entstehen müsste.

Vermuthlich wird man zum *i*-Cyan auch bequemer von Hydrazin und verschiedenen Derivaten derselben kommen. So sei bemerkt, dass das von Pulvermacher erwähnte Einwirkungsproduct von Brom auf polymeres Formalazin mit concentrirter Kalilauge erwärmt, einen zwar schwachen aber deutlichen Isonitrilgeruch giebt. Ich möchte die Fachgenossen bitten, mir die Versuche zur Darstellung des Isocyans für einige Zeit zu überlassen.

#### 507. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der K. T. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 2. November.)

Das prächtige Roth der Kermes, das in alter Zeit dem Purpur erfolgreiche Concurrenz<sup>1)</sup> machte, und das noch schönere der später (aus Amerika) importirten Cochenille lassen es leicht begreiflich erscheinen, dass, sobald die fortgeschrittene organische Chemie unseres Jahrhunderts sich an die Untersuchung des Indigo wagte, auch das kostbare Farbpigment der Cochenille auf seine Zusammensetzung geprüft wurde.

Warren de la Rue hat 1847<sup>2)</sup> die erste bedeutende Untersuchung über den Cochenillefarbstoff ausgeführt, nachdem vor ihm John<sup>3)</sup>, Pelletier und Caventou<sup>4)</sup> (1818), Fr. Preisser<sup>5)</sup> und A. E. Arppe<sup>6)</sup> Arbeiten über das gleiche Thema publicirt hatten<sup>7)</sup>. Nachdem Warren

<sup>1)</sup> W. v. Miller, »Alte und neue Farbstoffe«, Bayr. Industr.- u. Gew.-Bl. 1882, S. 82.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 64, 1.      <sup>3)</sup> Tableaux chimiques du regne animal.

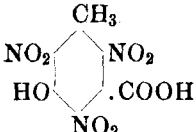
<sup>4)</sup> Ann. de Chim. et de Phys., 2 sér., T. 8, S. 250 und Journ. de Pharm., 2 sér., T. 4, S. 193.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 52, 375.      <sup>6)</sup> Ann. d. Chem. 55, 101.

<sup>7)</sup> Auch schon die Alchemisten Drebbel (1630) und Glauber haben sich mit der Untersuchung des Cochenillefarbstoffs beschäftigt.

de la Rue in Uebereinstimmung mit Arppe die völlige Unrichtigkeit der von Preisser veröffentlichten Beobachtung über die Reducirbarkeit des Cochenillefarbstoffes mittels Schwefelwasserstoffs zu einem Leukokörper dargelegt hat, beschreibt er einen Weg zur Reindarstellung der Carminsäure und giebt über letztere zahlreiche analytische Daten, die indessen erheblich von den später von Schaller<sup>1)</sup>, Schützenberger<sup>2)</sup> und Hlasiwetz und Grabowski<sup>3)</sup> erhaltenen abweichen. Von besonderer Bedeutung ist der von Warren de la Rue geführte Nachweis, dass der Stickstoff, den frühere Autoren, wie Pelletier, in der Carminsäure angenommen hatten, kein wesentlicher Bestandtheil derselben ist, sondern auf Beimengungen zurückgeführt werden muss, die neben Wachs- und Fettarten<sup>4)</sup> die Carminsäure in der Cochenille begleiten. Warren de la Rue konnte als eine solche Beimengung 0.4 pCt. einer farblosen, krystallisirenden Substanz isoliren, welche er geneigt ist mit dem damals von Liebig<sup>5)</sup> aus Käsestoff dargestellten Tyrosin identisch zu halten. Der eine von uns (W. v. M.) und Schunck<sup>6)</sup> konnten aus 7 kg Cochenille gegen 100 g (= 1.4 pCt.) dieser schön krystallisirenden Substanz isoliren, die auf Tyrosin genau stimmende Zahlen gab und die Piria'sche Reaction zeigte. (Leucin fand sich nicht.)

Für die Erkenntniss der Constitution des Farbstoffs erweist sich die von Warren de la Rue gefundene Nitrococcussäure, die er durch Oxydation der Carminsäure mit Salpetersäure erhielt, besonders wichtig, denn Liebermann und van Dorp<sup>7)</sup> zeigten, dass diese Säure eine Trinitrokresotinsäure ist, der nach Kostanecki und Niementowski<sup>2)</sup>

die durch die Synthese bestätigte Formel  zukommt.

Ein scheinbarer Fortschritt in der Erkenntniss des Farbstoffs ergab sich durch die Beobachtung von Hlasiwetz und Grabowski, dass in der Carminsäure von W. de la Rue in gleicher Weise wie in den pflanzlichen Farbstoffen ein Glycosid vorliege, das sich in Zucker und einen neuen Farbstoff, das Carminroth, spalten lässt. Obwohl hierdurch der (thierische) Farbstoff der Cochenille in eine erwünschte und interessante Beziehung zu den Pflanzenfarbstoffen gebracht wurde

1) Zeitschr. f. Chem. 1865, S. 140. Jahresber. 1864, S. 410.

2) Jahresber. 1858, S. 462. <sup>10)</sup> Ann. d. Chem. u. Phys. 141, 329.

3) Liebermann, diese Berichte 18, 1975 u. 19, 328; ferner Raimann, Wiener Monatsh. 6, 891. Dasselbst sind auch die älteren Autoren erwähnt.

4) Ann. d. Chem. 57, 127.

5) H. Schunck, Inauguraldissertation München 1886, S. 37.

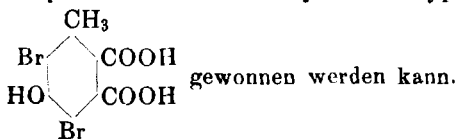
6) Ann. d. Chem. 163, 99.

7) Diese Berichte 18, 250.

und obwohl die genannten Forscher sowohl den Zucker wie das Carminroth analysirt haben, sind wir durch unsere Untersuchung doch zur Ueberzeugung gelangt, dass ein Carminroth nicht existirt und dass die Carminsäure de la Rue's auch nach dem Kochen mit Schwefelsäure (wodurch die Spaltung in Carminroth und Zucker bewirkt werden soll) ihre ursprüngliche Zusammensetzung beibehält. Carminsäure ist demnach kein Glucosid und die vermuthete nächste Beziehung zu den Pflanzenfarbstoffen existirt nicht. Bei der Aehnlichkeit der Carminsäure mit dem Carminroth in all ihren Eigenschaften, die man doch bei den pflanzlichen Glucosiden und ihren Spaltungsproducten nie gewahrt, war die Arbeit von Hlasiwetz und Grabowski nach dieser Richtung hin von Anfang an verdächtig und wir finden diesbezügliche Zweifel bei Will und Leymann <sup>1)</sup>, namentlich aber bei Liebermann <sup>2)</sup> zum Ausdruck gebracht, der bei einem Spaltungsversuch mit 30 g Carminsäure keinen Zucker erhalten konnte.

Glücklicher waren Hlasiwetz und Grabowski in Auffindung des durch Schmelzen der Carminsäure mit Kali entstehenden Coccinins. Dieses sowie das von Liebermann und v. Dorp <sup>3)</sup> — neben anderen Derivaten — durch geeignete Behandlung des Carminroths dargestellte Ruscocin liefern bei der Destillation mit Zinkstaub einen Kohlenwasserstoff <sup>4)</sup>, den Fürth <sup>5)</sup> auch bei der Destillation des Carmins bekam. Liebermann und v. Dorp sind geneigt, diesen Kohlenwasserstoff zur Anthracenreihe zu rechnen <sup>6)</sup>; zweifellose Beweise für die Berechtigung dieser Annahme konnten dieselben aber nicht erbringen.

Unter diesen Umständen war die Nitrococcussäure bis vor einigen Jahren das einzige Derivat des Cochenillefarbstoffs, dessen Constitution sicher erkannt war und erst Will und Leymann kamen einen bedeutenden Schritt weiter. In einer ausserordentlich interessanten Arbeit <sup>7)</sup> zeigten diese Forscher, dass es gelingt, durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung von sogen. Carminroth zwei krystallisirte Bromüre zu fassen, aus denen dann weiter neben anderen Abbauproducten eine Methyl-dibromoxyphthalsäure von der Formel



1) Will und Leymann, diese Berichte 18, 3180.

2) Liebermann, diese Berichte 18, 1972.

3) Liebermann und v. Dorp, Ann. d. Chem. 163, 105.

4) Liebermann und v. Dorp, Ann. d. Chem. 163, 112 und Fürth, diese Berichte 16, 2171.

5) Fürth, diese Berichte 16, 2169.

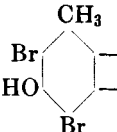
6) Liebermann und v. Dorp, Ann. d. Chem. 163, 113.

7) Will und Leymann, diese Berichte 18, 3180.

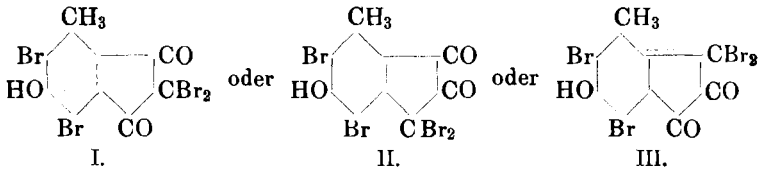
Durch diesen Abbau des Cochenillefarbstoffes zu einer Phtalsäure von bekannter Constitution war ein wesentlicher Schritt in der Erkenntniss der Carminsäure geschehen.

Um nun aber einen weiteren Einblick in die Constitution dieses Farbstoffes zu bekommen, war es nöthig, die beiden Bromüre auf ihre Zusammensetzung zu prüfen, eine Untersuchung, die wir nach Rücksprache mit Hrn. Will nun unsererseits aufgenommen haben.

Nach Will und Leymann hat eines der beiden Bromüre, das sogen.  $\beta$ -Bromür die Formel  $C_{11}H_5Br_3O_4$  und das andere, das sogen.  $\alpha$ -Bromür die Formel  $C_{10}H_4Br_4O_3$ ; da nun das Carminroth nach Hlasiwetz und Grabowski die Formel  $C_{11}H_{12}O_7$  aufweist, so sehen die Herren Will und Leymann in ihrem  $\beta$ -Bromür eine Substanz, die noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül besitzt, wie das Carminroth selbst, während das  $\alpha$ -Bromür um ein Kohlenstoffatom ärmer erscheint. Wir untersuchten zunächst das  $\alpha$ -Bromcarmin, weil uns das Verhalten dieses Körpers zu Kalilauge, wie es Will und Leymann beschreiben, lebhaft an das des Phenylhydrindons erinnerte, Beobachtungen, über die wir vor einiger Zeit berichtet haben<sup>1)</sup>: Unsere Analysen dieses  $\alpha$ -Bromürs führten ebenfalls zur Formel  $C_{10}H_4Br_4O_3$ , aber diese empirische Formel liess sich weiterhin auch recht gut als Formel eines Indonderivates betrachten.

Zieht man nämlich den Complex  $C_7Br_2H_4O =$   wie er sich

in der Methyldibromoxyphthalsäure findet, ab, so bleibt als Rest  $C_3Br_2O_2$ , da nun zwei von den Kohlenstoffatomen dieses Restes in Orthostellung an dem obigen Benzolkern sitzen, so kommt man nothwendig zu einer der drei folgenden Indonformeln:

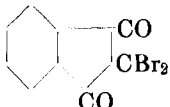
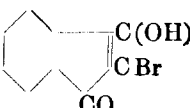


Die Methyldibromoxyphthalsäure von Will und Leymann erlaubt leider zwischen diesen Formeln keine Entscheidung, da sie nicht direct aus dem  $\alpha$ -Bromcarmin, sondern durch Oxydation von  $\alpha$ -Oxy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 2095. Wenn Liebermann S. 2129 bemerkt, dass wir bei unserer Theorie der Indonbildungen die  $\beta$ -substituirten Hydrozimmtsäuren nicht berücksichtigt hätten, so erklärt sich das daraus, dass bis zur Zeit unserer Arbeit eben keine  $\beta$ -alkylsubstituirten Hydrozimmtsäuren bekannt waren.

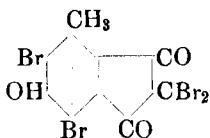
bromcarmin entsteht, das seinerseits unter Eliminierung der im Fünfringe stehenden Bromatome durch Aufnahme von zwei Hydroxylen gebildet wird<sup>1)</sup>).

Immer wird daher auf diesem Wege eine Phtalsäure entstehen können, wo auch ursprünglich die beiden Bromatome des Fünfringes gesessen haben mögen. Etwas Anderes wäre es aber, wenn es gelänge, das  $\alpha$ -Bromcarmin in Methylbibromoxyphthalsäure und ein gebromtes Methanderivat zu sprengen, dann wären natürlich die Formeln II und III ausgeschlossen. Solche Sprengungen von Indonderivaten hat nun Zincke thatsächlich bereits ausgeführt<sup>2)</sup> und er erhielt beispielsweise

durch Auflösen des Diketons  in Kalilauge neben einer Verbindung von der Form  — Phtalsäure und

Bromoform. Der betreffende Process ist ziemlich complexer Natur<sup>3)</sup>. Unter Vermittelung von Wasser zerfällt das Diketon zunächst in die erwähnte Bromoxylverbindung und unterbromige Säure und letztere bewirkt dann, indem sie sich an ein zweites Molekül Diketon anlagert, die intermediäre Bildung von Tribromacetophenoncarbonsäure, welche sofort unter Aufnahme von Wasser in Phtalsäure und Bromoform zerfällt.

Die analoge Sprengung konnten wir nun auch beim  $\alpha$ -Bromcarmin beobachten, nur dass wir hier statt Kalilauge Sodalösung anwendeten. Es entsteht hierbei Methylbibromoxyphthalsäure und Bromoform und die Constitution des  $\alpha$ -Bromcarmins ist demnach:



Die der Bromoxylverbindung von Zincke (s. oben) entsprechende Substanz konnten wir nicht isoliren, obwohl es keinem Zweifel unterliegen kann, dass dieselbe entsteht. Dagegen erhielten wir in sehr reichlicher Menge einen purpurrothen Farbstoff, der aber wahrscheinlich mit der Spaltung nichts zu thun hat, sondern ähnlich wie der von Wislicenus und Kötzle<sup>4)</sup> aus Diketohydrinden erhaltene Farbstoff durch Verkettung zweier Indonmoleküle zu Stande kommt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 3183.

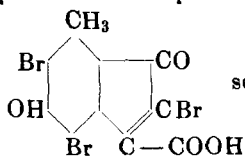
<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 3227 und 21, 2388.

<sup>3)</sup> Zincke, diese Berichte 21, 2393 und 2401.

<sup>4)</sup> Wislicenus und Kötzle, Ann. d. Pharm. 252, 76.

Nachdem wir so die Constitution des  $\alpha$ -Bromcarmins als eines Indonderivates festgestellt hatten, erübrigte die Untersuchung des der Carminsäure noch näher stehenden  $\beta$ -Bromcarmins.

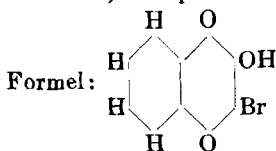
Für Letzteres haben Will und Leymann die empirische Formel  $C_{11}Br_3O_4H_5$  gefunden. Auch diese Formel konnten wir bestätigen. Für die Erkenntniss der Constitution dieses Bromürs ist nun ausserordentlich wichtig, dass es uns gelang, dasselbe durch Erwärmen mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung unter Kohlensäureabspaltung in das  $\alpha$ -Bromür überzuführen. Hiernach konnte das  $\beta$ -Bromür beispielsweise eine Indoncarbonsäure von der Formel:



sein. Unwahrscheinlich aber wurde diese An-

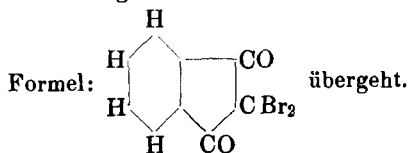
nahme, als sich zeigte, dass sich das  $\beta$ -Bromcarmin durch Einleiten von Salzsäuregas in seine alkoholische Lösung (resp. Suspension) nicht esterificiren lässt; wiewohl andererseits das Gelingen der Esterificirung nach dieser Methode das Bromür nicht nothwendig zu einer Carbonsäure gestempelt haben würde <sup>1)</sup>).

Nach Zincke's Untersuchungen kann nun aber ein Indenderivat auch Abbauproduct eines Naphtochinonderivates sein. So zeigt Zincke <sup>2)</sup> beispielsweise, dass das Bromoxynaphtochinon von der



, welches in allen äusseren Eigenschaften eine

auffallende Aehnlichkeit mit dem  $\beta$ -Bromcarmin hat, durch Brom und Sodalösung in das dem  $\alpha$ -Bromür entsprechende Diketon von der



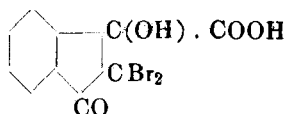
übergeht.

Der Process verläuft nach Zincke unter intermediärer

Bildung des Triketoderivates und der Oxysäure

<sup>1)</sup> Zeisel und Johanny, Wiener Monatshefte 9, 866.

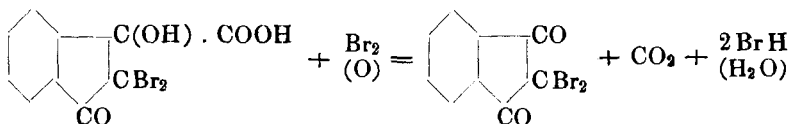
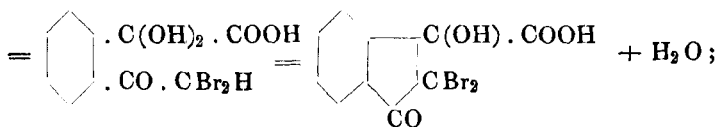
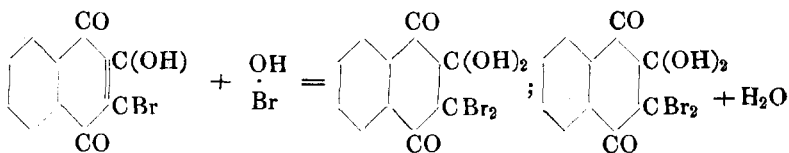
<sup>2)</sup> Zincke, Diese Berichte 21, 2381.



, welche letztere sich isoliren lässt. Weiter-

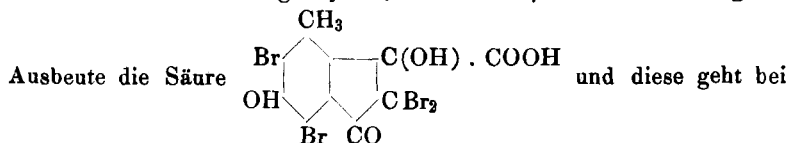
hin liefert diese Oxysäure bei fortgesetzter Bromirung in Sodalösung oder auch bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung das Diketon.

Folgende Gleichungen versinnlichen diese Umwandlungen:



Nach diesen Zincke'schen Untersuchungen liess sich das  $\beta$ -Bromcarmin auch als ein Derivat des  $\alpha$ -Naphtochinons auffassen. Diese Annahme würde recht gut seine stark sauren Eigenschaften sowie seinen Farbstoffcharakter erklären, denn die Naphtalinsäure<sup>1)</sup>, die Chlornaphtalinsäure<sup>2)</sup> und das Bromoxynaphtochinon von Diehl und Merz<sup>3)</sup> sind ebenfalls saure Körper von mehr oder weniger ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Wir haben daher die Prozesse, die Zincke mit dem Bromoxynaphtochinon durchgeführt hat, auch mit dem  $\beta$ -Bromcarmin durchzuführen versucht.

Mit der berechneten Menge Brom (als Bromwasser angewendet) in verdünnter Sodalösung oxydirt, liefert das  $\beta$ -Bromcarmin in guter



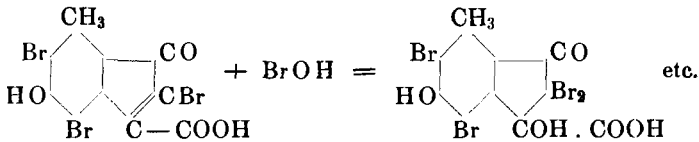
<sup>1)</sup> Martius und Griess, Ann. d. Chem. 134, 375; Graebe und Ludwig, Ann. d. Chem. 154, 321; Diehl und Merz, Diese Berichte 11, 1315; Liebermann und Jacobson, Ann. d. Chem. 211, 80; Kostanecki, Diese Berichte 22, 1352.

<sup>2)</sup> Laurent, Ann. d. Chem. 35, 292; P. und E. Depouilly, Zeitschr. f. Chem. 1865, 507; Zincke und Graebe, Ann. d. Chem. 149, 14.

<sup>3)</sup> Diehl und Merz, Diese Berichte 11, 1066.

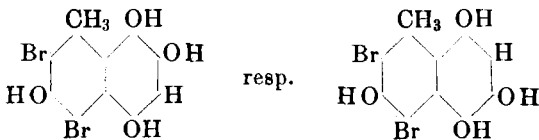
der weiteren Bromirung in Sodalösung oder auch bei der Oxydation mit Brom oder Chromsäure in essigsaurer Lösung in  $\alpha$ -Bromcarmin über. Auch direct — ohne Zwischenproducte — konnten wir diese Ueberführung in  $\alpha$ -Bromcarmin durch Oxydation mit überschüssigem Brom in essigsaurer Lösung erreichen und die dabei sich entwickelnde Kohlensäure quantitativ bestimmen.

Obwohl uns diese den Zincke'schen Versuchen ganz analoge, schöne und recht glatte Ueberführung des  $\beta$ -Bromcarmins in  $\alpha$ -Bromcarmin kaum mehr einen Zweifel an der Naphtochinonnatur des  $\beta$ -Bromcarmins übrig liess, so mussten wir uns doch gestehen, dass eine Jndoncarbonsäure in derselben Weise in das  $\alpha$ -Bromür übergehen konnte.



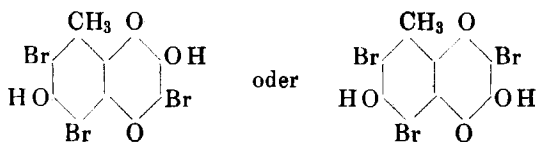
Endlich brachte ein Reductionsversuch die Entscheidung. Ein Naphtochinon musste sich (eventuell unter Eliminirung von Brom) in ein Hydrochinon überführen lassen und die Analyse dieses Reductionsproductes oder seiner Acetylverbindung musste jeden Zweifel beseitigen.

Reducirt man  $\beta$ -Bromcarmin in alkalischer Lösung mit Zinkstaub, so beobachtet man bei genügender Concentration des Alkalis alsbald den Eintritt eines Farbenwechsels aus dem ursprünglichen Dunkelrothgelb in Grüngelb, und diese Reductionsflüssigkeit zeigt, wie beispielsweise das sehr nahestehende Hydrochinon des Oxynaphtochinons (Naphtalinsäure), die Eigenschaft, unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs wieder die ursprüngliche rothgelbe Farbe der Lösung anzunehmen. Das Reductionsproduct selbst konnten wir leider nicht in eine analysenreine Form bringen, dagegen gelang es leicht, aus demselben durch vollständige Acetylrung eine Acetylverbindung zu gewinnen, deren empirische Zusammensetzung für das zu Grunde liegende Reductionsproduct die Formel:



beweist. Bei der Reduction wird also gleichzeitig das Brom des Chinokerns eliminirt. Aus diesen Thatsachen folgt mit Nothwendigkeit, dass das  $\beta$ -Bromür sich von einem  $\alpha$ -Naphtochinon ableitet und einer der beiden Formeln:





entspricht.

Mit dieser Erkenntniss ist man nun aber auch berechtigt, einen Rückschluss auf die Carminsäure selbst zu ziehen und man kommt sogleich zu der Ueberzeugung, dass dieselbe nichts anderes als ein Derivat des Methyldioxy- $\alpha$ -naphthochinons von der Formel:



sein kann.

Diese Formel erfordert C = 64.7 pCt. und H = 3.92 pCt. und steht somit in ihrer procentischen Zusammensetzung den Zahlen nicht fern, welche Liebermann und van Dorp<sup>1)</sup> für Ruficarmin und Ruficcoccin und Hlasiwetz und Grabowski<sup>2)</sup> für Coccinin gefunden haben.

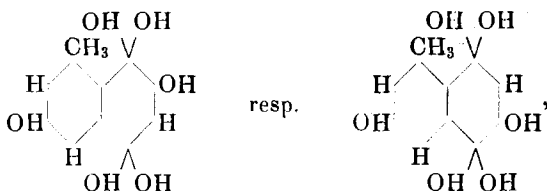
Für die Carminsäure selbst erhielten wir:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	53.87	54.2	53.59	53.79	53.76	54.27	53.88 pCt.
H	4.83	4.86	4.69	4.95	4.80	4.60	4.92

Warren de la Rue<sup>3)</sup> für reinste Substanz:

$$\begin{aligned} \text{C} &= 54.17 \text{ und } 54.10, \\ \text{H} &= 4.58 \text{ und } 4.66. \end{aligned}$$

Diese Zahlen stehen unter einander in guter Uebereinstimmung, weichen aber von den Zahlen für ein Methyldioxy-naphthochinon ab. Eignet man letzterem aber 2 Mol. Hydratwasser zu, das man ähnlich wie in der Leukonsäure und dem Trichinoyl<sup>4)</sup>, sehr fest gebunden und ohne Zersetzung der Substanz nicht austreibbar annehmen müsste, so erhält man die Formel:



welche erfordert: C 55 und H 5 pCt.

<sup>1)</sup> Beiträge zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs, Ann. d. Chem. 163, 97—120.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 142, 343.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 64, 19.

<sup>4)</sup> Nietzki und Benckiser, diese Berichte 19, 306.

Diese Zahlen stehen den für Carminsäure gefundenen (vergl. oben) nicht mehr fern, besonders wenn man berücksichtigt, dass die Carminsäure bis jetzt nur als amorpher Körper zu erhalten war und deshalb an ihre analytischen Zahlen ein milderer als der gewöhnliche Maassstab anzulegen ist. Besser wie die analytischen Zahlen stimmt aber der ganze Charakter der Carminsäure auf obige Formel. Die Farbstoffnatur derselben ist bedingt durch die Nachbarschaft von Hydroxyl und einem Chinonsauerstoff<sup>1)</sup>; der saure Charakter kommt der Carminsäure in ihrer Eigenschaft als Oxynaphtochinon zu; die Häufung der Hydroxylgruppen könnte die Wasserlöslichkeit bedingen; die Methylgruppe endlich würde den tieferen Farbenton gegenüber dem Oxynaphtochinon erklären. Leider war es uns in Folge der ungünstigen Eigenschaften der Carminsäure nicht möglich, obige noch einen hypothetischen Charakter tragende Formel durch eine Moleculargewichtsbestimmung zu controlliren, wir hoffen jedoch, durch das Studium eines neu von uns aufgefundenen Farbstoffs, der der Carminsäure zweifellos noch sehr nahe steht und vor Allem krystallisirt ist, weitere Einblicke in die Constitution der Carminsäure thun zu können. Bei dieser Gelegenheit möchten wir auch bemerken, dass das Rufiococcin bei der Bromirung mit überschüssigem Brom in 50 pCt. Essigsäure  $\alpha$ -Bromcarmin giebt. Hierdurch tritt dasselbe ebenfalls in eine nahe Beziehung zu Carminsäure, so dass eine nähere Untersuchung desselben für die sichere Aufklärung der Constitution der Carminsäure gleichfalls gewinnbringend werden kann. Natürlich können wir nach diesem Befund die Auffassung von Liebermann und van Dorp nicht mehr theilen, dass der Kohlenwasserstoff aus Rufiococcin<sup>2)</sup>, den Fürth<sup>3)</sup> später auch aus Coccinin und Carmin erhielt, ein Anthracenderivat sei. Wir sind vielmehr der Ansicht, dass in demselben ein Derivat des Naphtalins, etwa ein Dimethyl-*i*-dinaphtyl vorliegt. Als solches könnte der Kohlenwasserstoff ebenso gut ein Chinonderivat geben wie als Anthracenderivat und auch die procentische Zusammensetzung würde nicht sehr von den von Liebermann und van Dorp gefundenen Zahlen abweichen.

Analyse: Ber. für Dimethyldinaphtyl:

Procente: C 93.61, H 6.38.

Gef. Liebermann und van Dorp: » » 94.18, » 6.34.

Fürth: » » 94.48, » 6.38.

Uebrigens ist vor Kurzem unabhängig von uns Rudolf Wegscheider<sup>4)</sup> zu einer ganz ähnlichen Anschauung gekommen. Derselbe zeigte, dass der von Bischoff<sup>5)</sup> durch Einwirkung von Chlor-

<sup>1)</sup> Kostanecki, diese Berichte 22, 1352.

<sup>2)</sup> Liebermann und van Dorp, Ann. d. Chem. 163, 112.

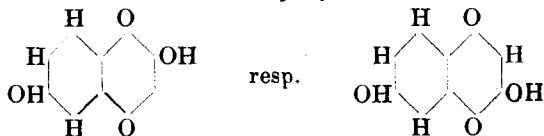
<sup>3)</sup> Fürth, diese Berichte 16, 2171 und 2169.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 23, 3201.

<sup>5)</sup> Bischoff, diese Berichte 23, 1906.

methyl auf Naphtalin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid gewonnene Kohlenwasserstoff, den Bischoff für identisch mit dem Kohlenwasserstoff aus Ruficoccin hält, höchst wahrscheinlich identisch mit *t*-Dinaphtyl ist. Unsere Auffassung verlangt statt des letzteren ein Dimethyl-*t*-dinaphtyl; dieses wird aber dem Dinaphtyl in seinen physikalischen Eigenschaften so nahe stehen, dass es damit wohl verwechselt werden konnte.

Bezüglich einer späteren Synthese der Carminsäure wären schon jetzt Versuche interessant, die Dioxynaphtochinone von der Formel



darzustellen. Ersteres könnte man vom 2.6 Dioxynaphtalin ausgehend darzustellen versuchen, indem man dieses — nach Beispielen — zu-

nächst in das Chinon  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$  und dieses dann — ebenfalls

nach Beispielen — durch Bromiren, nachfolgendes Kochen mit Kalilauge und Reduction etc. in das gewünschte Dioxy- $\alpha$ -naphtochinon überführen würde. Auch von der vorläufig allerdings noch unbekanntem

Verbindung  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{NO}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{NO} \end{array}$  aus, könnte man nach Analogie der

Darstellung der Naphtalinsäure durch Gräbe und Ludwig<sup>1)</sup> bezw. Merz<sup>2)</sup> zum gewünschten Körper gelangen. Ueberhaupt verdienen die Oxynaphtochinonfarbstoffe erneutes Interesse und könnten vielleicht manche der gegenwärtig bei der Darstellung von Oxyanthrachinonfarbstoffen gemachten Erfahrungen direct auf die Naphtochinone Anwendung finden.

#### Experimenteller Theil.

Nachweis der Identität von Carminsäure und Carminroth.

Die abweichenden Angaben über die empirische Zusammensetzung der Carminsäure und unsere Zweifel an der Existenz des von Hlasiwetz und Grabowski beschriebenen Carminroths veranlassten uns, beide Farbstoffkörper nach den für dieselben gegebenen Vorschriften

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 154, 303 ff.

<sup>2)</sup> Merz, diese Berichte 11, 1315.

noch einmal darzustellen und einer genauen analytischen Untersuchung zu unterwerfen.

Zu diesem Zwecke wurde ein von Kahlbaum nach Hlasiwetz und Grabowski's<sup>1)</sup> Vorschrift dargestelltes sogen. Carminroth zu weiterer Reinigung wiederum an Blei gebunden, der so entstandene Lack sorgfältigst ausgewaschen und auf Thontellern getrocknet. Aus Dreiviertel des Lacks wurde dann der Farbstoff durch Zusatz von Schwefelsäure wieder regenerirt und nach Entfernung der überschüssigen Säure mit Barythydrat das gut getrocknete Carminroth der Reinigung nach den Angaben von Warren de la Rue<sup>2)</sup> unterworfen. Das Roth wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit dem zurückbehaltenen Bleilack drei Stunden lang digerirt. Die filtrirte alkoholische Lösung wurde nun mit dem sechsfachen Volumen Aether versetzt, wobei eine beträchtliche Menge einer Verunreinigung in Form eines sehr voluminösen, hellrothen Niederschlags ausfällt, das Filtrat hiervon abgedampft — erst auf dem Wasserbade, um den Aether zu verjagen und dann im Vacuum, um den Alkohol wegzubringen — und der Rückstand lange Zeit im Wasserstoffstrome zuerst bei 60° und schliesslich bei 110° getrocknet. Derselbe war völlig aschefrei und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Procente: C 53.87, 54.20, H 4.83, 4.86.

Danach hat der nach Hlasiwetz und Grabowski dargestellte Farbstoff, das sogen. Carminroth, dieselbe Zusammensetzung wie die Carminsäure von Warren de la Rue. Dies legte aber die Vermuthung nahe, dass Carminroth und Carminsäure identisch sind und eine Spaltung der Carminsäure (durch Hydrolyse) in Carminroth und Zucker, wie Hlasiwetz und Grabowski meinen, nicht vor sich geht. Wir haben den Versuch der Sicherheit halber wiederholt mit Carminroth, das wir selbst aufs Sorgfältigste dargestellt haben. Wir reinigten von Kahlbaum bezogene Carminsäure nach Warren de la Rue und konnten hierbei keine anderen Erscheinungen wahrnehmen, als wie sie auch auftreten bei der Reinigung des Carminroths nach Warren de la Rue.

Die auf gleiche Weise wie vorher getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Procente: C 53.59, 53.79, H 4.69, 4.95.

Der Aschengehalt betrug 0.3 pCt.

Mit dieser so gereinigten Carminsäure, welche dieselbe Zusammensetzung wie das Carminroth hatte, wurde nun der Versuch gemacht, die Spaltung des Carminroths einerseits und Zucker andererseits nach den Vorschriften von Hlasiwetz und Grabowski durch-

<sup>1)</sup> Hlasiwetz und Grabowski, Ann. d. Chem. 141, 329.

<sup>2)</sup> Warren de la Rue, Ann. d. Chem. 64, 11.

zuführen. Zu diesem Behufe wurde sie drei Stunden lang mit zehncprocentiger Schwefelsäure in einem Verhältniss von 20 g Carminsäure auf 200 g Schwefelsäure gekocht, hierauf die Lösung etwas verdünnt und dann das zugesetzte Wasser wieder abdestillirt. Im Destillate, das sauer reagirte, liess sich Ameisensäure nachweisen, doch blieb nach dem Neutralisiren mit Soda und Abdampfen des Wassers nur eine ganz geringe Menge Salz zurück. Nachdem die Schwefelsäure mit Barythydrat entfernt war, wurde der Farbstoff mit Bleizucker ausgefällt, der Lack abfiltrirt und mit 8 Liter Wasser gewaschen, wovon die ersten 4 Liter zum Filtrat gegeben wurden. Aus dem Lack wurde die Carminsäure durch Schwefelsäure frei gemacht und dann der Reinigung nach Warren de la Rue unterworfen. Bemerkenswerth war hier die geringe Menge von Verunreinigung, die als braunrother Niederschlag beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Aether ausfiel.

Die Analyse des sorgfältig getrockneten Farbstoffs ergab diesmal:

Procente: C 53.76, 54.27, 53.98, H 4.80, 4.60, 4.92.

Aus diesen Analysen geht zur Genüge hervor, dass sich die Carminsäure trotz der Behandlung mit Schwefelsäure in ihrer Zusammensetzung nicht geändert hatte, dass demnach ein Carminroth im Sinne von Hlasiwetz und Grabowski nicht existirt.

Nach Feststellung dieser Thatsache war es bedeutungslos geworden, ob in den Filtraten vom Bleilack der zurückgewonnenen Carminsäure ein Zucker würde gefunden werden oder nicht, denn ein solcher könnte nunmehr nicht anders als eine Verunreinigung der Carminsäure von der Extraction der Cochenille her in Betracht kommen<sup>1)</sup>, keineswegs aber Spaltungsproduct einer glucosidischen Carminsäure sein.

Der Vollständigkeit halber aber haben wir die vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreiten und darauf concentrirten Filtrate noch etwas näher untersucht. Wir fanden, dass dieselben in der Wärme Fehling'sche Lösung stark reduciren<sup>2)</sup> und mit Phenylhydrazin bei 24stündigem Stehen in einer Wärme von 50° in geringer Menge einen in gelben Nadelchen krystallisirenden Körper abscheiden. Das Aussehen desselben spricht in der That dafür, dass ein Osazon vorliegt, andererseits ist aber nicht ausgeschlossen, dass darin ein Hydrazon eines aldehydischen oder ketonartigen Spaltungsproductes von zersetzten Antheilen der Carminsäure vorliegt. Die Menge desselben war zu unbedeutend, um eine Untersuchung damit vorzunehmen.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Chem. Zeitung 1893, 92.

<sup>2)</sup> S. auch Feitler, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, 136—141.

Prüfung der Cochenille auf Tyrosin und Leucin.

Hermann Schunck<sup>1)</sup>.

Nach Waren de la Rue (s. fr.) erwähnen das Vorkommen von Tyrosin im Cochenilleextract auch Hlasiwetz und Grabowski in einer kurzen Fussnote<sup>2)</sup>, und stützen sich hierbei wohl auf de la Rue's Angaben. Es schien wünschenswerth, das Tyrosin nochmals zu charakterisiren, seine Identität mit dem Product aus Harn nochmals nachzuweisen und auch den Gehalt im Cochenilleextract festzustellen.

Die Verarbeitung der Cochenille geschah nach den Angaben W. de la Rue's<sup>3)</sup>. Aus 7 kg Cochenille konnten circa 100 g Tyrosin isolirt werden (also etwa 1.4 pCt., während W. de la Rue nur 0.4 pCt. fand). Die Substanz war frei von Leucin und gab beim mehrmaligen Umkrystallisiren aus Wasser mit Thierkohle voluminöse Aggregate von Nadeln, die beim Trocknen zu einer papierähnlichen verfilzten Masse schwinden und schon äusserlich die grösste Aehnlichkeit mit Harntyrosin haben.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{11}O_3N$ .

Procente: C	59.66,	H	6.07,	N	7.73.
Gef, » »	59.47, 59.62,	»	6.20, 6.27,	»	8.03.

Die Substanz giebt die Piria'sche und die Hoffmann'sche Probe.

Das Tyrosin ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich. Eine Löslichkeitsbestimmung, die in der Weise gemacht wurde, dass die Substanz fein zerrieben etwa 80 Stunden bei Zimmertemperatur mit Wasser in Berührung gelassen wurde, ergab im Mittel 1 : 2440. Eine entsprechende Bestimmung von Erlenmeyer und Lipp ergab: 1 : 2490.

Die Kupferverbindung präsentirt sich in Form flacher Prismen. Eine Kupferbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für  $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$

Procente: Cu	14.95.
Gef. » »	15.01.

Das Kupfersalz ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung unter Abscheidung von Kupferoxyd ein. Ebenso verhält sich Harntyrosinkupfer.

Eine Löslichkeitsbestimmung ergab im Mittel: 1 : 2540, beim Harntyrosinkupfer 1 : 2450.

Hofmeister's<sup>4)</sup> abweichende Angabe, wohl auch die Städeler's über Harntyrosin erklären sich vielleicht durch verschiedene Ausführung der Versuche. Ueber die Thatsache, dass die in gut fass-

<sup>1)</sup> Dissertation, München 1686, bei F. Straub.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 141, 330.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 64, 36.

<sup>4)</sup> Liebigs Ann. d. Chem. 189, 24.

barer Menge in der Cochenille vorhandene stickstoffhaltige Substanz wirklich Tyrosin ist, wird ein Zweifel nach den vorbeschriebenen Versuchen wohl nicht mehr bestehen. Dagegen blieben alle Versuche, aus den späteren Krystallisationen des Tyrosins oder aus dessen Mutterlaugen Leucin abzuscheiden, vergeblich.

#### Darstellung von $\alpha$ - und $\beta$ -Bromcarmin.

Wir verfahren hierbei im Wesentlichen nach den Angaben von Will und Leymann,<sup>1)</sup> wandten jedoch die Lösung des sogenannten Carminroths in fünfprocentiger Verdünnung an, da sich dann das  $\alpha$ -Bromcarmin in reinerer Form abscheidet.

Das verwendete Carminroth war theils im hiesigen Laboratorium von Herrn Rampini, theils von der Firma Kahlbaum dargestellt worden. Letztere hatte zweierlei Carminroth übersandt, eines aus in Alkohol löslicher und eines aus in Alkohol unlöslicher Carminsäure. Da indessen beide Präparate in anderer Beziehung keinerlei Unterschied erkennen liessen und Carminroth und Carminsäure nach unseren Untersuchungen identisch sind, so möchten wir die Löslichkeitsunterschiede vorläufig eher auf Beimengungen als auf das Vorhandensein verschiedener Carminsäuren zurückführen.

Bei der Bromirung des Carminroths verarbeiteten wir in der Regel je 50 g in einer Portion. Zu der tiefrothgelben Lösung desselben in der zwanzigfachen Menge fünfprocentiger Essigsäure wurden portionsweise unter Umschütteln 100 g Brom gegeben und die hierdurch braungelb gewordene Flüssigkeit auf dem Sandbade so lange erhitzt, bis das überschüssige Brom verjagt war. Die Einwirkung des Broms vollzieht sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Bromwasserstoff. Wenn alles überschüssige Brom verjagt ist, lässt man erkalten, wobei das  $\alpha$ -Bromcarmin sich als ein sandiger, bräunlich-gelber Niederschlag abscheidet. Man lässt die Flüssigkeit zweckmässig über Nacht stehen, um eine möglichst vollständige Abscheidung des  $\alpha$ -Bromürs zu erzielen und filtrirt dann. Die Ausbeute an Rohproduct belief sich im Mittel auf 8 pCt. vom Gewichte des angewandten Carminroths. Man kann indess die Ausbeute erheblich steigern, wenn man das Filtrat vom  $\alpha$ -Bromcarmin aufs Neue bromirt und so fort als sich bei längerem Stehen der erkalteten Flüssigkeit noch  $\alpha$ -Bromür abscheidet. Auf diese Weise erhielten wir in einem Falle aus 100 g Carminroth nahe an 30 g rohes  $\alpha$ -Bromür. Diese gute Ausbeute erfolgt aber auf Kosten des  $\beta$ -Bromürs und ist daher diese Steigerung der Ausbeute nicht zu empfehlen, wenn es sich um die Gewinnung von  $\beta$ -Bromür handelt. Das rohe  $\alpha$ -Bromür kann durch Umkrystallisiren aus sehr viel Alkohol gereinigt werden, aber

<sup>1)</sup> Will und Leymann, diese Berichte 18, 1382.

selbst unter Anwendung von Thierkohle bleibt es in der Regel noch bräunlich gefärbt, während das aus  $\beta$ -Bromür dargestellte (siehe später) mattweiss ist. Der Schmelzpunkt des umkrystallisirten Productes liegt im Mittel bei 248—249°, bei sehr raschem Erhitzen auch einige Grade höher. Die Substanz wird dabei unter vorheriger Bräunung total zersetzt. Die Analyse des  $\alpha$ -Bromürs ergab:

Analyse: Ber. Procente: C 24.39, H 0.81.

Gef. » » 24.15, » 1.14.

Das  $\beta$ -Bromür wird aus dem Filtrate des  $\alpha$ -Bromcarmins gewonnen. Giesst man das Filtrat in das mehrfache Volumen Wasser, so fällt ein sehr reichlicher, gelber, amorpher Niederschlag aus, den wir trotz wiederholter Versuche ebenso wenig wie Will und Leymann krystallisirt erhalten konnten. Wir verarbeiteten daher das Product, das nach seiner procentischen Zusammensetzung (vgl. Will und Leymann) dem  $\beta$ -Bromcarmin nicht ferne stehen kann und welches getrocknet etwa dem Gewichte des angewendeten Carminroths entsprach — nach der Vorschrift der obigen Autoren auf das  $\beta$ -Bromür. Zu dem Zwecke trägt man das abfiltrirte und abgepresste Product in etwa das dreifache Gewicht Kalilauge (1 Theil Aetzkali auf 2 Theile Wasser) ein, wobei das Product unter Wärmeentwicklung und Schäumen mit tiefbraunrother Farbe theilweise in Lösung geht, während der übrige Theil sich in einen rothen, schlammigen Niederschlag verwandelt. Die Umwandlung ist begleitet von einem charakteristischen, unangenehmen Geruch, dem sich bisweilen der nach Bromoform zugesellt. Wenn die Umwandlung, die man durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, beendet ist — lässt man erkalten, saugt den rothen Niederschlag, der das Kalisalz des  $\beta$ -Bromürs darstellt, ab und schlämmt dasselbe zur Reinigung noch einmal in Wasser auf, dann wird abermals abgesaugt und das in Wasser aufgeschlammte resp. gelöste Salz durch verdünnte Säure zersetzt. Das  $\beta$  Bromcarmin scheidet sich dann als ein gelber krümeliger Niederschlag aus, der aber noch stark verunreinigt ist. Die Menge des so erhaltenen rohen Productes beträgt nur etwa  $\frac{1}{5}$  des verarbeiteten ursprünglichen Niederschlages, der im Gegensatz zu dem  $\beta$ -Bromcarmin in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Der Haupttheil desselben steckt noch in den Filtraten vom Kalisalz des  $\beta$ -Bromürs, aus denen wir noch nichts isoliren konnten. Zur Reinigung wird das Bromür zunächst mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei erhebliche Mengen dunkel gefärbter Verunreinigungen in Lösung gehen, und dann aus Aceton umkrystallisirt, dem einzigen indifferenten Lösungsmittel, in welchem das Bromür leicht oder doch ziemlich leicht löslich ist. Wenn man eine Lösung in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur bereitet und freiwillig verdunsten lässt, so scheidet sich das  $\beta$ -Bromür besonders schön in orangefarbenen Nadeln ab. Den Schmelzpunkt fanden wir im Mittel



bei 238°, während Will und Leymann 232° angeben. Erhitzt man sehr rasch, so findet man den Schmelzpunkt noch einige Grade höher, bis 241. Das Schmelzen erfolgt unter vorheriger Bräunung und unter totaler Zersetzung.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_5Br_3O_4$ .

Procente: C 29.93, H 1.13, Br 54.42.

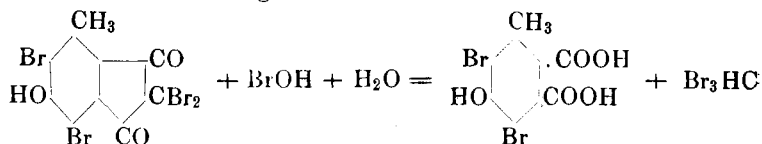
Gef. » » 29.16, » 1.28, » 54.11.

Die Ausbeute an reinem Product beträgt etwa 8--10 pCt. vom Gewicht des Carminroths. Bei der Reinigung schrumpft das Rohproduct auf die Hälfte zusammen. Die Krystallisationsrückstände verarbeitet man zweckmässig auf  $\alpha$ -Bromcarmin, indem man dieselben nach einem später zu beschreibenden Verfahren mit Brom behandelt.

Das  $\beta$ -Bromcarmin gleicht im Aussehen und in seinem Verhalten in auffallender Weise dem Bromoxynaphtochinon von Diehl und Merz<sup>1)</sup>, so dass die Zusammengehörigkeit beider Körper in die Augen springt. Nebenbei sei erwähnt, dass nach unseren Untersuchungen das Bromoxynaphtochinon von Diehl und Merz identisch ist mit dem Bromoxynaphtochinon, das O. Miller aus dem  $\alpha$ -Naphtochinon darstellte. Wir liessen die beiden Körper durch Hrn. Rampini vergleichen, und es ergaben sich bei dieser Gelegenheit noch verschiedene bisher unbekannte Derivate des Bromoxynaphtochinons, über die seiner Zeit berichtet werden soll.

#### Spaltung des $\alpha$ -Bromcarmins durch Sodalösung.

Erwärmt man  $\alpha$ -Bromcarmin mit überschüssiger Sodalösung, so löst es sich darin auf und die in den ersten Augenblicken gelb, dann braungelb gefärbte Flüssigkeit geht durch eine Reihe von Missfarben sehr rasch in Purpurroth über; gleichzeitig entweichen Ströme von Bromoform. Man darf wohl annehmen, dass die Bildung des Bromoforms nach der Gleichung:



verläuft. In der Hauptsache wird indess, wie schon früher erwähnt, ein purpurner Farbstoff von sauren Eigenschaften gebildet, dessen muthmaassliche Constitution wir in der Einleitung angedeutet haben, den wir aber bisher nicht in analysirbarer Form erhalten konnten. Das Verfahren, das wir einschlugen, um die Spaltungsproducte des  $\alpha$ -Bromcarmins zu fassen, war folgendes: In einem Kolben, der durch einen Kühler mit einer in Eis stehenden Vorlage verbunden war, wurden nicht zu kleine Mengen von  $\alpha$ -Bromcarmin mit etwa

<sup>1)</sup> Diehl und Merz, diese Berichte 11, 1066.

der 20-fachen Menge Sodalösung (spec. Gew. 1.066) übergossen und in die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet. Dieselbe färbt sich rasch dunkelpurpurroth und gleichzeitig destillirt Bromoform in die Vorlage, wo es alsbald krystallinisch erstarrt. Sobald die Destillation des Bromoforms aufgehört hat, was sehr rasch eintritt, wird der Wasserdampfstrom unterbrochen und die Flüssigkeit im Kolben nach dem Erkalten angesäuert. Hierbei fällt der oben erwähnte purpurne Farbstoff, der in Wasser völlig unlöslich ist, in reichlicher Menge aus. Er wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, und die Filtrate und Waschwässer werden mit Aether erschöpft. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel mit Neigung zum Krystallisiren. Erwärmt man dasselbe auf dem Wasserbade, so wird es unter Entwicklung von Dampfbläschen allmählich fest und lässt sich nach dem Erkalten leicht zerreiben. Erwärmt man nun die zerriebene Masse mit Wasser, so geht nur der kleinste Theil derselben in Lösung, während der Haupttheil als gelbliches Pulver zurückbleibt. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet zeigt dieses Pulver einen Schmelzpunkt, der wechselnd zwischen 190 — 195° liegt. Das gelbliche Filtrat des Pulvers liefert beim Abdampfen und abmaligem Behandeln mit Wasser noch weitere Mengen hiervon. Der Körper lässt sich aus Aether, in dem er übrigens nur recht schwierig löslich ist, umkrystallisiren. Er schmilzt dann bei 196—196.5°.

Analyse: Ber. für  $C_9Br_2O_4H_4$ .

Procente: C 32.14, H 1.19, Br 47.62.

Gef. » » 32.44, » 1.64, » 47.6.

Diese Substanz ist nach Schmelzpunkt, Verhalten und Analyse identisch mit dem von Will und Leymann auf anderem Wege dargestellten Methylidibromoxyphthalsäureanhydrid, welches genannte Forscher durch Analysen wie durch eine Reihe von Derivaten sicher charakterisirt haben. Wir fügen an, dass sich das Anhydrid — wenn auch nicht ohne theilweise Zersetzung — sublimiren lässt, dass es bei der Fluoresceïnreaction eine eosinartige Färbung giebt, dass aber die Phenolphthaleïnreaction wie auch schon Will und Leymann beobachteten — mit normaler Färbung verläuft.

Die Substanz lässt sich zwar aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten, es passirte uns indess einmal, als wir etwas zu lange erwärmten, dass nach dem Erkalten nichts mehr ankrystallisirte, sondern beim Abdampfen der alkoholischen Lösung ein Syrup auftrat. Es mochte hier vielleicht eine Estersäure des Phtalsäurederivats entstanden sein, da ja auch die Phtalsäure selbst nach Michael<sup>1)</sup> beim Kochen mit Alkohol in ihre Estersäure übergeht. In der That gelang es uns durch eine ziemlich umständliche Behandlung des Syrups,

<sup>1)</sup> Michael, Ann. d. Chem. 1, 413.

Lösen in Soda, fractionirtes Ausfällen mit Säure, Aufnehmen mit Aether und Waschen des beim Verdunsten des letzteren zurückbleibenden und theilweise erstarrenden Rückstandes mit Benzol, eine bei 75° schmelzende Säure zu isoliren, die beim Kochen mit Wasser und Abdampfen desselben das ursprüngliche Methylidibromoxyphthalsäureanhydrid erzeugte. Es ist daher besser, dasselbe behufs Reinigung — wie oben erwähnt — aus Aether als aus Alkohol umzukrystalliren.

Als zweites Spaltungsproduct ergab sich — wie erwähnt — Bromoform.

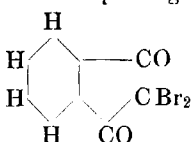
Dasselbe ist völlig rein und zeigte einen Schmelzpunkt von 7–8°. Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwolobow<sup>1)</sup> ergab 146–147° (uncorr.) bei 720 mm Barom. Die Analyse ergab:

Ber. Procente: Br 94.80.

Gef. » » 94.34.

Die Quantität des gebildeten Bromoforms bestimmten wir in der Weise, dass wir das feste Bromoform sammt den (stets nur geringen) Mengen von Condensationswasser aus der Vorlage in eine gewogene Platinschale spülten, nach abermaligem Gefrieren des Bromoforms das überstehende Wasser vorsichtig abgossen und die Reste der Feuchtigkeit mit Filtrirpapier wegnahmen. Wenn man dafür Sorge getragen hat, dass das Bromoform eine möglichst zusammenhängende Masse bildet, so lässt sich das mit grosser Exactheit durchführen. Das Gewicht wird durch abermaliges Wägen der Schale bestimmt. Aus je 5 g  $\alpha$ -Bromcarmin erhielten wir 0.3 bis 0.4 g Bromoform und etwa 0.6 g Rohanhydrid. Da auf 1 Mol. des letzteren 1 Mol. Bromoform kommt, so stimmten die erhaltenen Zahlen genügend miteinander überein.

Einen gleichen Spaltungsversuch machten wir mit dem Diketon

Zincke's<sup>2)</sup>,  , das ja das Analogon des  $\alpha$ -Brom-

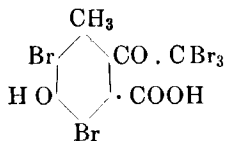
carmins darstellt. Wie zu erwarten, erhielten wir ebenfalls Phtalsäure und Bromoform, dagegen färbte sich der Kolbeninhalt rothgelb, statt purpurroth. Die Hauptreaction verlief wie oben in anderer Richtung, aber die Trennung der hier entstehenden, nicht näher untersuchten Substanzen ist weit schwieriger wie dort, da die beim Ansäuern der Sodalösung neben Phtalsäure frei werdenden Substanzen in Wasser nicht ganz unlöslich sind.

Auch in der Kälte vollzieht sich die Spaltung des  $\alpha$ -Bromcarmins durch Sodalösung, beansprucht dann aber eine weit längere Ein-

<sup>1)</sup> Siwolobow, diese Berichte 19, 795.

<sup>2)</sup> Zincke, diese Berichte 21, 2392.

wirkung der Ingredienzien, bei grösseren Mengen mehrere Tage. Das abgespaltene Bromoform ist in diesem Falle mit anderen Körpern verunreinigt, erstarrt nicht in der eisgekühlten Vorlage, und seinem sonst angenehmen Geruch sind widerliche Gerüche beigemischt. Dagegen entsteht die Phtalsäure resp. deren Anhydrid in normaler Weise und kann wie früher isolirt werden. Aus den letzten wässrigen Filtraten der Säure konnte aber noch ein zweiter saurer Körper isolirt werden, von dem wir glaubten, dass er das zwischen  $\alpha$ -Bromcarmin und der Phtalsäure von der Form liegende Zwischenproduct:

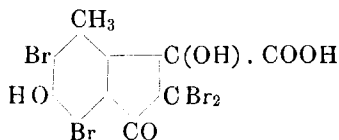


sei, dann hätte er aber nach den analogen Ver-

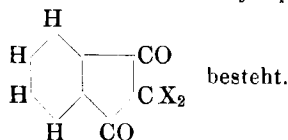
suchen Zincke's<sup>1)</sup> beim Erwärmen mit Natronlauge Bromoform und Phtalsäure geben müssen, was nicht der Fall war. Neben dem in der Hauptsache auch hier entstehenden purpurnen Farbstoffe entsteht in geringer Menge noch ein weiterer Körper — weiss und krystallinisch — der wahrscheinlich die Leukoverbindung des Farbstoffs ist, denn wenn man ihn in Soda löst, so erscheint eine gelbe, beim Erwärmen aber eine purpurne Färbung, ganz von der Art wie die Lösung des Farbstoffes selbst in Soda. Diesen weissen Körper erhält man im Rückstand, wenn man den obigen purpurnen Farbstoff nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und gutem Trocknen in Aceton löst. Leider entsteht er in so geringer Menge, dass seine genauere Untersuchung bisher nicht möglich war.

#### Ueberführung von $\beta$ -Bromcarmin in $\alpha$ -Bromcarmin.

Die Ueberführung des  $\beta$ -Bromcarmins in  $\alpha$ -Bromcarmin lässt sich sowohl direct bewerkstelligen, als auch mit Isolirung der als Zwischenproduct auftretenden Indoncarbousäure von der Form:



sodass also hier ein vollkommener Parallelismus zu den im theoretischen Theil näher erörterten Zincke'schen Unwandlungen von Brom- und Chloroxynaphthochinon in die Indondiketone der Form



<sup>1)</sup> Zincke, diese Berichte 21, 2401.

Die directe Ueberführung des  $\beta$ -Bromürs in das  $\alpha$ -Bromür gelingt am besten durch Bromirung in essigsaurer Lösung.

Zu einer Suspension von  $\beta$ -Bromür in 50procentiger Essigsäure wird ein Ueberschuss von Brom in ebenfalls 50procentiger Essigsäure gegeben und die Flüssigkeit erwärmt. Das  $\beta$ -Bromür geht hierbei ganz oder fast ganz in Lösung, gleich darauf beginnt aber die Abscheidung des  $\alpha$ -Bromürs in Form eines mattweissen Niederschlags. Derselbe war in den von uns untersuchten Fällen nicht völlig rein, sondern enthielt sehr geringe Mengen eines gegen  $148^{\circ}$  schmelzenden Körpers, der aus Alkohol in dicken farblosen Nadeln erhalten werden konnte. Dieser Körper drückte den Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Bromürs herab, konnte diesem aber durch Auskochen mit Alkohol, worin er sehr leicht löslich ist, entzogen werden. Das  $\alpha$ -Bromür, noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt, zeigte den richtigen Schmelzpunkt und liess sich durch die Farbenreaction sowie die Bromoformabspaltung beim Erwärmen mit Sodalösung noch weiter identificiren. Die Umwandlung erfolgt, wie es ja auch die Theorie verlangt, unter Entwicklung von Kohlensäure. Die quantitative Bestimmung derselben führten wir aus, indem wir sie nach dem Trocknen in Kalilauge auffingen, nachdem sie vorher von Brom durch rothen Phosphor und von Bromwasserstoffsäure durch salpetersaures Silber befreit worden war. Es ergaben sich 9.97 pCt. gegen 11.34 pCt. der Theorie. Die geringe Differenz zeigt, dass die Umwandlung keine ganz glatte ist, was ja auch mit den vorstehenden Beobachtungen im Einklange steht. Die Umwandlung lässt sich auch durch überschüssiges Brom in Sodalösung bewirken. Da aber das  $\alpha$ -Bromür (s. fr.) gegen Soda empfindlich ist, so erfolgen hierbei leicht weitere Verwandlungen. Wenn man eine essigsäure Lösung von  $\beta$ -Bromcarmin mit der berechneten Menge Brom behandelt, so lässt sich auch das Zwischenproduct der Umwandlung, die oben formulirte Oxysäure, fassen; hierzu empfiehlt sich aber am besten folgender Weg:

Man übergiesst reines, fein gepulvertes  $\beta$ -Bromcarmin mit Sodalösung (auf 1 Molekül Bromür 2 Molekül Natriumcarbonat) und verdünnt dann mit Wasser so weit, dass das Gewicht der Gesamtlösung das Hundertfache des angewendeten  $\beta$ -Bromürs beträgt. Sollte nicht alles Bromür gelöst sein — Lösung tief rothgelb —, so erwärmt man, kühlt nach erfolgter Lösung ab und lässt nun unter Eiskühlung tropfenweise unter stetem Umschütteln eine Lösung der theoretischen Menge Brom in Wasser (auf 1 Molekül Bromür 1 Molekül Brom) eintropfen. Jeder Tropfen des Bromwassers verursacht an der Einfallsstelle eine Gelbfärbung, die aber beim Umschütteln sofort verschwindet. Ist alles Brom eingetragen, so säuert man an und filtrirt den ausgeschiedenen gelben flockigen Niederschlag, der wesentlich aus kleinen Mengen noch unveränderten  $\beta$ -Bromcarmins besteht, rasch ab. Meist noch während des Filtrirens — sicher aber nach einiger Zeit — fällt

aus dem Filtrat ein weisser, aus Nadelchen bestehender Niederschlag aus, dessen Ausscheidung durch Schütteln sehr beschleunigt werden kann. Dieser Niederschlag repräsentirt eine wasserhaltige Form der Oxyssäure. Der Haupttheil derselben bleibt im Filtrat gelöst und muss diesem durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden.

Die aus dem Filtrat auskrystallisirte Säure enthält 3 Mol. Wasser. Ihr Schmelzpunkt wurde bei raschem Erhitzen unter vorheriger Sinterung zu etwa  $106^{\circ}$  gefunden; desgleichen, wenn man das Capillarröhrchen mit den Schmelzproben direct in heisse Schwefelsäure eintaucht. Das Schmelzen erfolgt in beiden Fällen unter lebhaftem Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit in Folge der Wasserabspaltung. Erhitzt man jedoch sehr langsam von unten auf, so beobachtet man in der Regel in der Nähe des Schmelzpunktes nur eine geringe Sinterung und die in die wasserfreie Form übergegangene Substanz schmilzt dann unter Bräunung und Gasentwicklung gegen  $208^{\circ}$ , manchmal auch einige Grade tiefer oder höher.

Beim Trocknen im Wasserbad verliert die wasserhaltige Säure rasch die 3 Moleküle Wasser, um dann in Folge einer allmählichen Zersetzung noch weiter — wenn auch sehr langsam — an Gewicht abzunehmen. Eine Probe von 0.3660 g verlor z. B. allmählich 0.0334 g, dann 0.001 g, endlich 0.0004 g an Gewicht. Ber. für 3 Moleküle  $H_2O$  9.12 pCt., gefunden unter Zugrundelegung des ersten Gewichtsverlustes 9.12 pCt.

Eine bei  $105^{\circ}$  entwässerte Probe ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{11}Br_4O_5H_6$ .

Procente: C 24.53, H 1.11, Br 59.48.

Gef. » » 24.78, 24.22, » 1.5, 1.35, » 60.3.

Die durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether erhaltene Oxyssäure (s. oben), welche den Haupttheil bildet, schmilzt beträchtlich höher, als die wasserhaltige Form. In einem Falle wurde  $138^{\circ}$  gefunden, in andern Fällen tiefer liegende Schmelzpunkte. Diese Form scheint Krystalläther zu enthalten. Man erhält sie rein, wenn man sie in Aether löst und die Lösung bis zur Trübung mit Petroläther versetzt. Es krystallisiren dann farblose, zu Warzen vereinigte, sehr kleine, schmale Blättchen aus, die bei etwa  $145^{\circ}$  schmelzen. Auch hier macht die Bestimmung des Schmelzpunktes Schwierigkeiten, sofern bei langsamem Erhitzen die Säure öfters nicht schmilzt, sondern nur mehr oder weniger sintert. Mit Sicherheit lässt sich das Schmelzen aber beobachten, wenn man wiederum wie oben die Capillarröhren mit den Schmelzproben direct in Schwefelsäure von  $145^{\circ}$  eintaucht. Das Schmelzen erfolgt dann unter lebhaftem Aufsteigen der Schmelzflüssigkeit, die aber gleich darauf wieder erstarrt und dann erst gegen  $213$ — $216^{\circ}$  schmilzt. In der bei  $213$ — $216^{\circ}$  schmelzenden Substanz, die leicht in grösserer Menge zu erhalten ist, wenn man

die bei 145° schmelzende Säure bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt, müssen wir die wasser- und ätherfreie Oxysäure voraussetzen, denn ganz wie die durch Entwässerung erhaltene Säure vom Schmelzpunkt 208° bildet auch sie die bei 106° schmelzende wasserhaltige Form zurück, wenn man sie in verdünnter Sodalösung auflöst und die Lösung dann ansäuert. Die Differenz in den Schmelzpunkten (208° und 213—216°) sind wir geneigt, auf eine geringe Zersetzung zurückzuführen, die die wasserhaltige Form beim Trocknen durch das entweichende Wasser erfährt. Jedenfalls konnten wir feststellen, dass Kochen mit Wasser von der Oxysäure nicht vertragen wird, sondern zur Zersetzung derselben führt.

Die Oxysäure lässt sich sehr leicht in das  $\alpha$ -Bromcarmin überführen und zwar am besten durch Brom in Essigsäure. Man suspendirt die Säure in 50procentiger Essigsäure, setzt eine Lösung von überschüssigem Brom in Essigsäure hinzu und erwärmt, bis das überschüssige Brom entwichen ist. Die Oxysäure geht hierbei unter merkbarer Kohlensäureentwicklung in Lösung, und noch ehe Alles gelöst ist oder gleich darauf erfolgt die Abscheidung des  $\alpha$ -Bromcarmins in Form eines gelblichen Niederschlages. Die Substanz, anfangs einen Schmelzpunkt von 254° (bei raschem Erhitzen) zeigend, erniedrigt diesen beim Umkrystallisiren aus Alkohol auf 248—249° (im Mittel). Die Oxydation der Oxysäure mit Chromsäure ist ebenfalls sehr einfach. Man nimmt etwas mehr Chromsäure als der Theorie entspricht und zwar in 50procentiger Essigsäure, giebt die Oxydationsgemisch zu einer Suspension der Oxysäure in demselben Lösungsmittel und erwärmt. Die Flüssigkeit wird rasch dunkel und die Oxysäure verschwindet allmählich. Als bald erfolgt die Abscheidung des  $\alpha$ -Bromcarmins in bekannter Weise als gelblicher Niederschlag, der dann weiter aus Alkohol umkrystallisirt wird. Auch durch Oxydation der in Soda gelösten Säure durch Brom kann das  $\alpha$ -Bromcarmin erhalten werden.

Beim Eintropfen von Bromwasser scheidet sich sogleich ein gelber Niederschlag ab, der vielleicht das Natronsalz des  $\alpha$ -Bromcarmins darstellt. Säuert man nach vollständiger Zugabe des Broms an und verjagt dann letzteres — so weit es im Ueberschuss ist — durch Erwärmen, so erhält man das  $\alpha$ -Bromcarmin selbst, das in bekannter Weise (Erwärmen mit Sodalösung) identificirt wurde.

#### Reduction des $\beta$ -Bromcarmins in alkalischer Lösung mit Zinkstaub.

Reines, fein gepulvertes  $\beta$ -Bromcarmin wird in der zwanzigfachen Menge Wassers suspendirt und etwas mehr als die für die Salzbildung nöthige Menge Natronlauge (22procentig) hinzugegeben. Man erwärmt dann auf dem Wasserbade bis zu erfolgter Lösung und giebt noch so

viel Natronlauge hinzu, dass die Gesamtmenge derselben das halbe Gewicht des angewendeten Wassers beträgt. Hierbei fällt — was übrigens belanglos ist — ein Theil des  $\beta$ -Bromürs in Form seines in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen rothen Natronsalzes aus. Zu der noch warmen Lösung setzt man nun Zinkstaub — auf 5 g Bromür etwa 10 g — und schüttelt. In kürzester Zeit findet dann unter Lösung des Natronsalzes ein Farbenwechsel aus dem tiefen Rothgelb in ein grünstichiges Gelb statt. Die so erhaltene Reductionsflüssigkeit ist sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft und wird — dieser ausgesetzt — an der Oberfläche rasch roth. Schüttelt man um, so verschwindet die Rothfärbung wieder, tritt aber beim Unterbrechen des Schüttelns wieder auf. Nachdem man die Reductionsflüssigkeit noch einige Minuten unter öfterem Umschütteln erwärmt hat, giesst man sie sammt dem überschüssigen Zinkstaub in eine zur Abstumpfung der Natronlauge ausreichende Menge verdünnter Schwefelsäure und nimmt den hierbei ausfallenden grauweissen Niederschlag mit Aether auf. Beim Abdestilliren des Letzteren hinterbleibt ein bräunliches Oel, das alsbald zu einer graugelben Masse erstarrt, die nochmals in Aether gelöst und fractionirt mit Petroläther versetzt von den größeren Verunreinigungen, die in den ersten Parthien ausfallen, getrennt werden kann. Eine vollkommene Reinigung gelingt anscheinend, wenn man die aus der ätherischen Lösung mittels Petroläther niedergeschlagenen, weniger stark gefärbten Fällungen in Aceton auflöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Es scheidet sich dann nach einigem Stehen ein Niederschlag von wenig gefärbten flachen Nadeln aus, die unter dem Mikroskop gesehen einen durchaus einheitlichen Eindruck machen. Die für die Controlle der Reinheit so wichtige Schmelzpunktbestimmung versagt hier, da das erhaltene Product überhaupt nicht schmilzt, sondern beim Erhitzen nur schwarz wird. Beim Trocknen auf dem Wasserbade erfährt die Substanz einen Gewichtsverlust, der bei 2 Bestimmungen mit Präparaten verschiedener Darstellung ziemlich genau einem Molekül Wasser entspricht, wenn man für die wasserfreie Substanz die Formel  $C_{11}Br_2O_4H_8$  zu Grunde legt. Merkwürdigerweise aber gaben die Analysen des getrockneten Productes zwar die richtigen Zahlen für den Wasserstoff, dagegen 1—2 pCt. zu viel Kohlenstoff. — Ein sicheres Ergebnis wurde endlich durch Acetylirung des erhaltenen Productes erreicht. Wir gingen dabei direct von dem Rohproduct aus, wie man es beim Abdestilliren der ätherischen Auszüge der angesäuerten Reductionsflüssigkeit erhält. Dasselbe wird mit dem fünffachen Gewicht frisch geschmolzenen, essigsäuren Natrons und dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrids während dreier Stunden unter Rückfluss im Schwefelsäurebade erhitzt und dann das halbfüssige, halb krystallisirte dunkelbraune Reactionsproduct in das mehrfache Volumen Wasser ge-

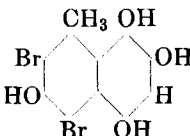


gossen. Hierbei geht Alles bis auf die Acetylverbindung in Lösung, die als eine graue, krystallinische Masse zurückbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig oder aus Benzol wird sie schön weiss erhalten und zeigt dann den constanten Schmelzpunkt von 206°.

Analyse: Ber. für  $C_{13}O_8Br_2H_{16}$ .

	Procente: C 42.85,	H 3.00,	Br 30.07.
Gef.	» » 42.45, 42.8,	» 3.57, 3.17,	» 29.5.

Die erhaltenen Zahlen stimmen demnach mit einem völlig acety-

lirten Hydrochinon von der Formel  überein.

Eine Indoncarbonsäureformel für das  $\beta$ -Bromür anzunehmen, gestatten diese Zahlen nicht mehr.

Die Auffassung des Reductionsproductes als ein Naphtohydrochinon stimmt auch mit seinem Verhalten an der Luft. Löst man es nämlich in Natronlauge und setzt diese Lösung der Luft aus, so geht sie aus Gelb sehr rasch in Dunkelrothgelb über und lässt nach einiger Zeit ein röthliches, krystallinisches Natronsalz fallen. Wäscht man dasselbe gut mit mässig concentrirter Natronlauge aus und zersetzt dann die wässrige Lösung mit Salzsäure, so fällt ein gelber Körper aus, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 263—265° erhalten werden konnte. Dieses Product gleicht in seinen Eigenschaften und im Verhalten dem  $\beta$ -Bromcarmin, nur dass es erheblich höher schmilzt. Erwärmt man es in Essigsäure mit überschüssigem Brom, so liefert es  $\alpha$ -Bromcarmin, steht demnach in naher Beziehung zum  $\beta$ -Bromcarmin und kann wohl nichts Anderes sein, als das zum Reductionsproduct des  $\beta$ -Bromcarmins gehörige Chinon.

Die von Will und Leymann<sup>1)</sup> andeutungsweise beschriebene, vielversprechende Reduction des  $\beta$ -Bromcarmins mit Zinnchlorür und Alkali haben wir ebenfalls ausgeführt. Dabei soll ein der Carminsäure auffallend ähnlicher Farbstoff entstehen. Das können wir nun leider nicht bestätigen. Es tritt zwar, wie zu erwarten, Reduction ein, aber das so erhaltene Reductionsproduct bildet beim Stehen seiner ätherischen Lösung an der Luft keineswegs einen Farbstoff, der mit Alkalien eine der entsprechenden Carminsäurelösung gleichende Lösung gäbe, sondern dieselbe ist dunkelrothgelb, entsprechend der durch den Luftsauerstoff wieder oxydirten Lösung des mit Zinkstaub in alkalischer Flüssigkeit erhaltenen Hydrochinons.

<sup>1)</sup> Will und Leymann, diese Berichte 18, 3193.

Eine weitere Untersuchung der Substanz haben wir vorläufig nicht unternommen. Sie stellt sich in dem rohen Zustande, wie wir sie vorläufig in Händen hatten, in Form graugrüner Nadeln dar.

Bei vorstehender Arbeit wurden wir von Hrn. Rampini in dankenswerthester Weise unterstützt.

---

**Berichtigung:**

Jahrg. 26, Heft 14, S. 1955, Z. 9 v. o. lies: »schwache schiefe Auslöschung« statt: »schwache Auslöschung«.

---