

den Additionsproducten aromatischer Basen an Benzal- und Furfural-Malonsäureester beobachtete, wobei u. A. der Phenylhydrazidobenzylmalonester beim Erhitzen auf 160° sich im folgenden Sinne zersetzt:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \quad \text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \quad + \quad \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \quad \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5.$$

Auf die Gewinnung von Anlageungsproducten anderer Basen an den di- und monocarboxylirten Glutaconsäureester soll das weitere Streben gerichtet sein und ist es Hrn. Laska auch schon gelungen, aus dem letzteren Ester die entsprechende Anilinverbindung und ihr ziemlich beständiges, salzsaures Salz darzustellen, worüber die Studien noch im Gange sind.

I. Chem. Univ.-Laboratorium in Leipzig.

311. W. v. Miller und Rohde: Ueber Carminsäure.

[II. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. Techn. Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 10. Juli.)

Ausgehend von der Constitution des β -Bromcarmins hatten wir vor mehreren Jahren für die Carminsäure die Formeln



aufgestellt ¹⁾.

Der Durchschnitt unserer Analysen ²⁾ sowie derer von Warren de la Rue ³⁾ stimmte zwar mit diesen Formeln nicht recht überein, da aber bis dahin Carminsäure nur in amorphem Zustande bekannt war, so schrieben wir diese Differenz einer noch nicht völligen Reinheit der Säure zu.

Etwa ein Jahr nach unserer Mittheilung veröffentlichten Schunck und Marchlewski ⁴⁾ ebenfalls eine Arbeit über Carminsäure, in der sie das Glück hatten, über die lange vergeblich versuchte Darstellung von krystallisirter Carminsäure berichten zu können. Diese krystallisirte Säure lieferte den genannten Forschern Zahlen, welche denen für obige Formeln ausserordentlich nahe kommen (gef. 54.78 pCt. C und 5.08 pCt. H, berechnet 55 pCt. C und 5 pCt. H). Des Ferne-

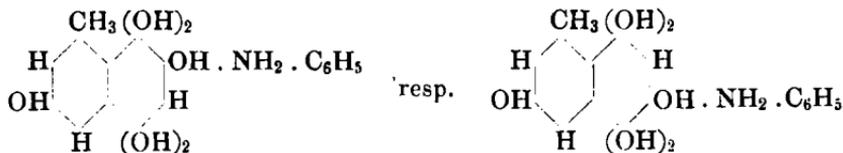
¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte **26**, 2655.

²⁾ loc. cit. S. 2655.

³⁾ Ann. d. Chem. **64**, 18 und 19.

⁴⁾ Schunck und Marchlewski, diese Berichte **27**, 2979.

ren liess sich eine von Schunck und Marchlewski beschriebene Anilinverbindung ihrem Verhalten und den mitgetheilten analytischen Daten nach gut als Salz von der Formel:



auffassen.

Hiernach schienen die von Schunck und Marchlewski mitgetheilten Thatsachen eine vorzügliche Stütze unserer Auffassung zu sein, und als wir im vorigen Herbst unsere Untersuchung über Carminsäure wieder aufnahmen, war unser Hauptbestreben darauf gerichtet, die Constitution derselben nunmehr auch durch den experimentellen Nachweis der von uns vorgesehenen Anzahl von Hydroxylen zu sichern.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir zu diesem Zwecke ein von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogenes Product, welches die genannte Firma auf unser Ersuchen nach dem von Schunck und Marchlewski angegebenen Verfahren, jedoch mit einer von der Firma selbstständig aufgefundenen, werthvollen Vereinfachung dargestellt hatte.

Dieses ausgezeichnet reine und zweifellos auch schon krystallisirte Product unterwarfen wir der Acetylirung.

Dieselbe vollzieht sich äusserst leicht, wenn man Carminsäure mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Stückchen geschmolzenen Chlorzinks oder auch einiger Gramme concentrirter Schwefelsäure bis zur Lösung erhitzt. Die ursprünglich rothgelbe Flüssigkeit ist dann braungelb geworden, und giesst man nun dieselbe in Wasser, so scheidet sich eine bläulichgelbe, beim Schütteln rasch körnig werdende Fällung aus.

Das erhaltene Product ist ein Gemisch verschiedener Acetylverbindungen und dadurch in auffallender Weise charakterisirt, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur durch selbst stark verdünntes, überschüssiges Alkali augenblicklich wieder zu Carminsäure verseift wird. Durch fractionirte Krystallisation aus Methylalkohol konnten bisher zwei Verbindungen in krystallisirter Form daraus gewonnen werden.

Die eine derselben, welche nur in geringer Menge erhalten wird, bildet mikroskopische, goldgelbe, meist zu Büscheln vereinigte Nadelchen, welche gegen 210° unter Zersetzung schmelzen. Die zweite, als Hauptproduct erhaltene Verbindung krystallisirt in langen, hellgelben,

concentrisch gruppirten Nadeln, die in exsiccator-trockenem Zustande allmählich zwischen 155° bis etwa 165° zusammenschmelzen ¹⁾.

Genetisch stehen beide Acetylverbindungen in dem Verhältniss zu einander, dass Verbindung I durch nochmalige Acetylierung in Verbindung II übergeführt wird. Diese selbst liess sich unter den angegebenen Bedingungen nicht mehr höher acetylieren, und da die angewandte Methode die energischste Art der Acetylierung darstellt ²⁾, so muss die zweite Verbindung als das Endproduct der Acetylierung angesehen werden.

Hiernach war es nun leicht zu entscheiden, ob die von uns aufgestellten Formeln richtig waren oder nicht. Im ersteren Falle musste nämlich Acetylverbindung II eine der Formel $C_{11}O_6H_6(CO \cdot CH_3)_6$ entsprechende Zusammensetzung ergeben.

Wider Erwarten zeigte sich nun, dass die Uebereinstimmung unserer analytischen Resultate mit der Theorie eine nur theilweise war.

Während nämlich die erhaltenen Analysenzahlen leidlich stimmten:

Analyse: Ber. Procente: C 56.89, H 4.87.

Gef. » » 56.19, 56.21, 56.23, » 4.68, 4.70, 4.85.

erhielten wir bei der Verseifung statt 73.1 pCt. Essigsäure die viel niedrigeren Werthe:

Procente: 57.1³⁾, 56.2, 56.7.

Einen Anhaltspunkt für die Ursache dieser Abweichung fanden wir bald darauf in dem Verhalten der Acetylverbindung. Obwohl nämlich dieselbe nach allen Erfahrungen kein freies Hydroxyl mehr enthalten konnte, zeigte sie noch saure Reaction und zwar in dem hohen Grade, dass sie sogar doppelkohlensaure Alkalien zersetzte. Da sie nun ferner aus ihrer Lösung in diesen Medien unverändert wieder

¹⁾ Gegen 206° zersetzt sich die Schmelzflüssigkeit.

²⁾ Vergl. Erwig und Königs, diese Berichte 22, 1458 und 1464.

³⁾ Zum Zwecke der Essigsäurebestimmung wurden die Acetylverbindungen durch Kochen mit einer sehr verdünnten Natronlauge ($\frac{1}{5}$ – $\frac{1}{10}$ -Normallauge) unter Ausschluss von Kohlensäure zunächst verseift, sodann mit Phosphorsäure übersättigt und nun der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei der Kolben mit den Verseifungsproducten bis an den Hals in ein auf 120° erhitztes Oelbad eingesenkt wurde. Die Essigsäure geht unter diesen Umständen relativ rasch über und kann, wenn man durch Einbringen von etwas Natronlauge in das Dampfentwickelungsgefäss für Ausschluss von Kohlensäure sorgt, mit Phenolphthaleïn als Indikator gut bestimmt werden. Da übrigens bei der Destillation kleine Mengen saurer Bestandtheile auch aus Carminsäure selbst abgespalten werden, so ist es zur Gewinnung genauerer Resultate nöthig, die Menge derselben für eine bestimmte Quantität Carminsäure durch einen besonderen Versuch zu bestimmen. Durch Abzug proportionaler Mengen erhält man dann diejenige Menge Säure, welche auf Rechnung der Verseifung zu setzen ist. Bei den vorliegenden Bestimmungen betrug der Unterschied im Maximum 1.2 pCt.

ausgefällt werden kann, wofern nur ein Ueberschuss von Alkali vermieden wird, so ergibt sich nothwendig, dass sie Carboxyl enthält.

Versuche, die Acidität der Acetylverbindung titrimetrisch zu messen, ergaben, dass beim Hinzufügen einer verdünnten Lösung von Kaliumcarbonat zu einer Lösung der Verbindung in reinem Aceton nach Zugabe einer gewissen Menge des Bicarbonates ein Farbenwechsel aus Gelb in Orange stattfindet. Obgleich aber derselbe etwas schwierig zu bestimmen ist, so erhielten wir nach einiger Uebung doch recht genau aufeinander passende Zahlen und zwar belief sich der Verbrauch des Bicarbonates im Mittel auf 11.94 pCt.

Analyse: Gef. Procente: 12, 11.83 und 12.

Giebt man zu der Lösung der Acetylverbindung in Aceton mehr Kaliumcarbonat, als dieser Menge entspricht, so wird die zunächst orangefarbene Lösung mehr und mehr braun. Ein nochmaliger jäher Farbenwechsel wurde aber nicht beobachtet, sondern es vollzieht sich unter dem Einfluss des überschüssigen Kaliumbicarbonates anscheinend langsam eine Verseifung.

Durch den Nachweis von Carboxyl in der Acetylverbindung war nun mit Sicherheit die Thatsache constatirt worden, dass die Carminsäure entgegen unseren früheren Anschauungen eine Carbonsäure ist und es bedurften daher unsere oben mitgetheilten Formeln nothwendig einer Correctur. Um aber in dieser Beziehung eine sichere Grundlage zu gewinnen, kehrten wir zunächst noch einmal zur Analysirung der Carminsäure selbst zurück.

Wir gingen hierbei wiederum von dem oben erwähnten Kahlbaum'schen Product aus, unterwarfen aber dasselbe noch einmal der Krystallisation.

Wie Schunck und Marchlewski¹⁾ — verfahren wir hierbei anfangs so, dass wir die Säure durch langsames Verdunsten einer alkoholischen Lösung zu erhalten suchten. Da aber dieses Verfahren nicht nur langwierig, sondern wegen der grossen Schwerlöslichkeit der Carminsäure in Alkohol bei Verarbeitung grösserer Mengen auch mühsam und umständlich ist, so schlugen wir später das folgende Verfahren ein:

Carminsäure wird unter Erwärmen in ihrem 5-fachen Gewicht Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und unter Umschütteln der 4-fache Betrag des Wassers an Eisessig zugemischt. Alsdann filtrirt man die Lösung abermals und lässt sie hierauf in einem Becherglase über concentrirter Schwefelsäure stehen. Die ersten Portionen der auskrystallisirenden Carminsäure, die zu einem kleinen Theil schon während des Filtrirens zur Ausscheidung kommen, bestehen nur aus sehr kleinen Krystallen. In dem Maasse aber, wie sich die Aus-

¹⁾ Schunck und Marchlewski, diese Berichte 27, 2981.

Ausserdem analysirten wir auch noch eine nach dem Verfahren von Schunck und Marchlewski krystallisirte Säure, erhielten aber auch hier dieselben Werthe.

Gef. nach dem Trocknen bei 115° im Wasserstoffstrom:

C 53.69 pCt. H 4.24 pCt.

Legt man die im Vorstehenden mitgetheilten Zahlen der Berechnung der Carminsäureformel zu Grunde, so erhält man unter Berücksichtigung des früher¹⁾ in der Carminsäure nachgewiesenen methyilirten Naphtalinkerns und des Carboxyls als einfachsten Ausdruck der procentischen Zusammensetzung die Formel $C_{12}O_7H_{11}$.

Ber.: C 53.93 pCt. Gef. im Mittel: C 53.72 pCt.

H 4.12 » H 4.40 »

Dieser Ausdruck verstösst nun gegen das Gesetz der paaren Atomzahlen. Wie wir in der Folge fanden, entspricht derselbe aber auch gar nicht der Molekulargrösse der Carminsäure, vielmehr belehrten uns physikalische und chemische Thatsachen, dass das Molekül der Carminsäure etwa doppelt so gross ist.

Den ersten Anhaltspunkt hierfür fanden wir in einer von uns dargestellten Anilinverbindung der Carminsäure.

Dieselbe wird leicht erhalten, wenn man Carminsäure und Anilin mit möglichst wenig 50-procentigem Alkohol durch Kochen zur Lösung bringt und die filtrirte Lösung stehen lässt. Beim Erkalten scheidet sie sich dann in rothen Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus 50-procentigem Alkohol unter Zersetzung gegen 190° schmelzen.

Ihren äusseren Eigenschaften nach entspricht die Verbindung dem von Schunck und Marchlewski beschriebenen Derivat der Carminsäure. Während aber die genannten Chemiker bei der Analyse ihres Productes Zahlen fanden, welche auf ein 2 Mol. Anilin enthaltendes Derivat der Carminsäure hindeuten würden, konnten wir für unser eigenes Product eine gut auf die Formel $(2 \times C_{12}O_7H_{11})^2 + C_6H_5NH_2$ stimmende Zusammensetzung nachweisen:

Ber. für $C_{30}O_{14}NH_{20}$:

C 57.41 pCt. H 4.62 pCt. N 2.23 pCt.

Gef. für bei 115° im Wasserstoffstrom getrocknete Substanz:

C 56.90 pCt. H 4.80 pCt. N { 2.93 pCt.
» 56.94 » » 5.05 » » { 2.00 »

Hierdurch qualificirt sich unsere Verbindung als ein Additionsproduct von Carminsäure und Anilin, und da diese Verbindung wegen

¹⁾ W. v. Miller und Rohde, diese Berichte 26, 2655.

²⁾ Ebenso gut würde den analytischen Daten der Ausdruck $(C_{22}O_{13}H_{20} + NH_2 \cdot C_6H_5)$ entsprechen.

ihrer leichten Zersetzbarkeit durch Alkalien offenbar als Salz aufgefasst werden muss, so folgt, dass das Molekül der Carminsäure hauptsächlich der oben behaupteten Grössenordnung entspricht.

Ganz zu den nämlichen Resultaten führte uns die Untersuchung eines der Anilinverbindung analog erhaltenen Chinolinsalzes, welches rothe Schuppen bildet, die gegen 220° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $(2 \times C_{12}O_7H_{11}) + C_3H_7N$:

C 59.73,	H 4.37,	N 2.11 pCt.
Gef. » 59.49,	» 4.51,	» 2.39 »

Ferner fand die aus dem Vorstehenden erschlossene Molekulargrösse der Carminsäure auch eine Bestätigung durch Molekulargewichtsbestimmungen mit Carminsäure und deren höchster Acetylierungsstufe:

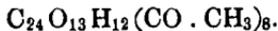
Gef. nach der Siedepunktmethode von Beckmann mit Aethylalkohol als Lösungsmittel:

A) für Carminsäure 479 resp. 514,
B) » die Acetylverbindung 934.

Unter Zugrundelegung der Formel $C_{24}O_{14}H_{22}$ fügen sich nun auch die für die Acetylverbindungen erhaltenen analytischen Daten gut ein und zwar deuten die für die niedrige Acetylierungsstufe auf die Formel:



jene für das Endproduct auf die Formel:



Im Folgenden sind die bezüglichen Daten zusammengestellt:

Ber. für Formel I:

C 54.96 pCt.	H 4.32 pCt.	Essigsäure 45.8 pCt.
--------------	-------------	----------------------

Gefunden:

C 54.76 pCt.	H 4.73 pCt.	
» 54.48 »	» 4.79 »	Essigsäure 47.5 pCt. ¹⁾
» 54.32 »	» 4.60 »	

Ber. für Formel II:

C 56.33 pCt.	H 4.22 pCt.	Essigsäure 56.3 pCt.
--------------	-------------	----------------------

Gefunden:

C 56.19 pCt.	H 4.68 pCt.	Essigsäure } 57.1 pCt.	
» 56.21 »	» 4.70 »		56.2 »
» 56.23 »	» 4.85 »		56.7 »

Wenn man mit den in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Resultaten den wesentlichen Inhalt unserer früheren Publication über Carminsäure zusammenstellt, so ist auch nach unserer jetzigen Untersuchung die Carminsäure Derivat eines Hydroxynaphtochinons, dessen

¹⁾ Bedarf einer nochmaligen Controlle.

vermuthete zahlreiche Hydroxyle wir durch die Acetylrung nachweisen konnten. Es haben aber die neuerlich gefundenen Thatsachen: die Anwesenheit eines Carboxyls, die Verdoppelung der Formel und die Anzahl der gefundenen Hydroxyle die Verhältnisse sehr complicirt und es darf nicht verschwiegen werden, dass eine Aenderung der empirischen Formel $C_{24}O_{14}H_{22}$ in beispielsweise die Formel $C_{22}O_{13}H_{20}$ in den analytischen Zahlen und in den Molekulargewichten nicht sehr erhebliche Unterschiede bedingen würde.

Wir hoffen in diese Verhältnisse in Bälde Klarheit zu bringen und haben diesbezügliche, entsprechende Versuche in Angriff genommen.

Hrn. Schuhmann sei für seine Unterstützung bester Dank ausgesprochen!

312. M. Nencki: Ueber organische Synthesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff mittelst Eisenchlorid. (Eingegangen am 12. Juli; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. C. Liebermann.)

Seit der Einführung des Aluminiumchlorids durch Friedel und Crafts, hat dieses Reagens in der Synthese organischer Verbindungen die allgemeinste und fruchtbarste Anwendung gefunden. Das dem Aluminiumchlorid so nahe stehende Eisenchlorid erwies sich, allerdings nach nur wenigen damit angestellten Versuchen, als schwächer wirkend, die Ausbeuten waren weniger günstig und nur für die Darstellung von Ketonensäureestern und Ketonen aus Fettsäurechloriden hat das Eisenchlorid Anwendung gefunden¹⁾. Im verflossenen Jahre habe ich meine Untersuchungen über die Synthesen von Oxyketonen wieder aufgenommen und dabei auch das sublimirte Eisenchlorid als Condensationsmittel angewendet. Die erhaltenen, in einigen Fällen sehr günstigen Resultate veranlassten mich, die Anwendung des sublimirten Eisenchlorids für organische Synthesen eingehender zu studiren. Gemeinschaftlich mit meinen Mitarbeitern, M. Bialobrzski und E. Stoeber, habe ich in der aromatischen Reihe eine Anzahl von Verbindungen dargestellt und mich überzeugt, dass nicht allein verschiedene Synthesen mittelst Eisenchlorid fast quantitativ bewerkstelligt werden können, sondern es gelang uns, einzelne Verbindungen wie z. B. Acetsalicylsäure $C_6H_3(OH)(CO_2H)(COCH_3)$ darzustellen, welche ich bis jetzt auf andere Weise nicht erhalten konnte.

Nach meinen bisherigen Erfahrungen sind nur halogen-substituirte Verbindungen zu Synthesen mittelst Eisenchlorid geeignet. Aus Säure-

¹⁾ Vgl. K. Elbs: Die synthetischen Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen, Bd. 2, S. 172 und Hamonet, diese Berichte 22, S. 766.