

17. C. Liebermann, P. Höring und F. Wiedermann:
 Ueber Abkömmlinge der Carminsäure.

(Eingegangen am 10. Januar.)

Wie der Eine von uns gelegentlich früher¹⁾ erwähnt hat, haben wir uns vorbehaltlich der Auffindung besserer Wege zur Aufklärung der Constitution der Carminsäure, bemüht, wenigstens ihrer empirischen Formel näher zu kommen, indem wir uns bestrebten, der Carminsäure noch möglichst nahe stehende und als rein erkennbare Abkömmlinge, an denen es zur Zeit noch in hohem Grade fehlt, zu gewinnen und weiter zu verfolgen. Unsere Bemühungen sind auch insoweit erfolgreich gewesen, als durch dieselben die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ für die Carminsäure eine recht grosse Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, jedenfalls dieser Formel vor der Hand Nichts widerspricht, während der Kreis der noch möglichen Formeln ein sehr viel eingeschränkterer geworden ist. Dieses Resultat mag einigermaassen dürftig erscheinen, ist es aber, bei der Schwierigkeit der Materie und auch insofern weniger, als auf dem Wege dahin manche für die experimentelle Weiterbearbeitung nützliche Erfahrungen und auch einzelne theoretische Einblicke gewonnen worden sind. Materiell wichtig sind besonders von dem Folgenden das »Dibromcarminsäurehydrobromid« und die »Decarboxydibromcarminsäure,« die Salze der Carminsäure mit organischen Basen, ferner die überall erheblich vermehrten Ausbeuten. Theoretisch interessant ist der Nachweis, dass das Carminsäuremolekül unter gewissen günstigen Umständen auch Kohlensäure zu verlieren vermag, und daher die Carboxylgruppe enthält.

Reindarstellung der Carminsäure. Die als Ausgangspunkt benutzte Carminsäure haben wir nur zum kleineren Theil selbst dargestellt; hauptsächlich benutzten wir ein Präparat, welches die Fabrik von C. A. F. Kahlbaum nach dem etwas modificirten Schunck-Marchlewski'schen Verfahren s. Z. auch v. Miller und Rhode²⁾ geliefert hatte. Dieses Product ist noch nicht deutlich krystallinisch; wir reinigten es meist weiter nach v. Miller und Rhode²⁾ mittels Essigsäure, aber mit der Abänderung, dass wir statt der dort angegebenen 5 Th. nur 4 Th. Wasser zum Lösen nahmen und statt aus einem Becherglase aus einer weiten Glas- oder Porcellan-Schale, nach Einstreuen etwas vorräthiger Kryställchen, der Verdunstung über Schwefelsäure überliessen. So wurden schon nach 3 Tagen $\frac{3}{4}$ der Gesamtmasse durchweg in Nadeln krystallisirt erhalten, die behufs Entfernung der Essigsäure mit etwas wasserhaltigem Alkohol und dann mit Aether sehr gründlich ausgewaschen wurden. Aus den

¹⁾ Diese Berichte 31, 2080.

²⁾ Diese Berichte 30, 1760, 1762.

Eisessigmutterlaugen lassen sich durch Eindampfen auf dem gelinde warmen Wasserbad bis fast zur Trockne und neue Behandlung nach v. Miller und Rhode, nochmals etwa 10 pCt. an krystallisirter Substanz erhalten.

Saures carminsäures Silber¹⁾, $C_{22}H_{21}AgO_{13}$. Krystallinischer orangefarbener Niederschlag, durch Fällung von alkoholischer Carminsäurelösung mit wässriger Silbernitratlösung erhalten.

Die Analysensubstanzen rühren von verschiedenen Darstellungen her.

0.5706 g Sbst.: 0.1021 g Ag. — 0.4865 g Sbst.: 0.0858 g Ag.

$C_{22}H_{21}AgO_{13}$. Ber. Ag 17.92, Gef. Ag 17.89, 17.64.

Carminsäures Aethylamin, $C_{22}H_{22}O_{13}(NH_2 \cdot C_2H_5)_3$. Die Lösung von Carminsäure in absolutem Alkohol wird von Aethylamin gefällt. Der rothviolette Niederschlag krystallisirt aus siedendem Alkohol in braunen, metallglänzenden, hübschen Nadelchen. Die Substanz ist in Wasser löslich, in Aether unlöslich. Sie kann nur im Exsiccator getrocknet werden, da sie bei höherer Temperatur zu stark dissociirt.

0.2110 g Sbst.: 0.4140 g CO_2 , 0.1215 g H_2O . — 0.1743 g Sbst.: 10.4 ccm N (25°, 760 mm).

$C_{28}H_{43}N_3O_{13}$. Ber. C 53.24, H 6.83, N 6.68.

Gef. » 53.39, » 6.40, » 6.78.

Carminsäures Benzylamin, $C_{22}H_{22}O_{13}(NH_2 \cdot C_7H_7)_3$.

In ganz ähnlicher Weise dargestellt und von ähnlichem Aussehen wie die vorige Verbindung.

0.2570 g Sbst.: 0.5926 g CO_2 , 0.1497 g H_2O . — 0.2940 g Sbst.: 13.0 ccm N (22°, 765 mm).

$C_{43}H_{49}N_3O_{13}$. Ber. C 63.41, H 6.01, N 5.15.

Gef. » 62.91, » 6.47, » 5.05.

Das Resultat dieser Analysen stimmt auch gut mit dem von Hans Liebermann²⁾ bei den Analysen der Natrium-, Calcium- und Baryum-Salze der Carminsäure erhaltenen überein, wonach gleichfalls saure Salze mit einem und neutrale Salze mit drei ersetzten Wasserstoffatomen für die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ der Carminsäure gefunden wurden. Auch die Analysen des Anilin- und Chinolin-Salzes der Carminsäure von v. Miller und Rhode stimmen mindestens ebenso gut auf unsere wie auf ihre Formel³⁾. Bei den schwachen

¹⁾ Diese und die folgenden beiden Verbindungen sind von Hrn. Dr. Messinger und mir dargestellt und von Ersterem analysirt worden.

Liebermann.

²⁾ Inauguraldissert. Berlin 1899, S. 27.

³⁾ Ein Gleiches gilt für die Formel der Carminsäure; v. Miller und Rhode fanden zuletzt als Mittel ihrer besten Analysen (Ber. 30, 1764) C 53.72, H 4.40, während unsere Formel der Carminsäure $C_{22}H_{22}O_{13}$ verlangt: C 53.44, H 4.45.

aromatischen Basen treten hiernach die einbasischen (sauren), bei den starken aliphatischen Basen die dreibasischen Salze auf.

Hexabenzoylcarminsäure, $C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{13}$.

Acetylcarminsäure ist zwar schon von C. Liebermann¹⁾ wie von v. Miller und Rhode²⁾ dargestellt worden; bei dieser Verbindung liegen aber die Analysenzahlen für verschiedene Formeln zu nahe, um sie für die Formulirung besonders werthvoll erscheinen zu lassen; auch ist die Acetylbestimmung wegen der Eigenschaften des Cochenillefarbstoffs nicht ganz einwandfrei. Bessere Aussichten schien die Benzoylverbindung darzubieten.

Zu ihrer Darstellung lässt sich die Baumann-Schotten'sche Methode nur schlecht anwenden. Wir verfahren daher so, dass je 2 g reine Carminsäure mit 5 ccm Benzoylchlorid in einem weiten, dickwandigen Reagensglas zusammengerieben und im Oelbade [auf 80° erhitzt wurden. Bald tritt Salzsäureentwicklung ein, die man während zweier Stunden unter langsamer Temperatursteigerung des Bades bis auf schliesslich 110° verlaufen lässt. Die Masse wird nun in Sodalösung gegossen und 24 Stunden stehen gelassen, wobei sie erhärtet. Nun wird sie mit Sodalösung aufs Feinste verrieben, stehen gelassen und dies event. noch einmal ausgeführt, bis das Filtrat farblos abläuft. Die gut ausgewaschene, im Vacuumexsiccator völlig getrocknete Substanz wird in Benzol gelöst, von wenig Unlöslichem filtrirt und mit Ligroin gefällt unter Beseitigung der ersten und letzten Fällung.

Zartes, orangefarbenes, in Benzol und Alkohol leicht lösliches Pulver. Analysen aus getrennten Darstellungen.

0.1758 g Sbst.: 0.4381 g CO₂, 0.0663 g H₂O. — 0.1785 g Sbst.: 0.4446 g CO₂, 0.0669 g H₂O.

$C_{64}H_{46}O_{19}$. Ber. C 68.69, H 4.11.
Gef. » 67.98, 67.96, » 4.16, 4.19.

Die Substanz ist in kalter Sodalösung unlöslich, im ersten Moment auch in verdünntem wässrigem Alkali. Mit diesem geht sie aber allmählich, nach Stunden vollständig, in Lösung. Nach 20-stündigem Stehen der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, um zu sehen, ob das Zersetzungsproduct der Benzoylcarminsäure noch Carminsäure sei, oder diese sich bei der Benzoylirung bereits verändert, z. B. anhydrisirt habe. Carminsäure würde unter solchen Umständen als wasserlöslich gelöst bleiben, Anhydro-Condensationsproducte der Carminsäure dagegen sich ausscheiden. Der Versuch ergab, dass der grösste Theil des Farbstoffs gelöst blieb, aber auch ein kleiner Theil ausfiel. Dieser war aber keine Anhydrocarminsäure,

¹⁾ Diese Berichte 30, 1738.

²⁾ Diese Berichte 30, 1761.

sondern noch theilweise benzoylirte Substanz, da sie bei längerer Einwirkung des Alkalis so gut wie ganz verschwand.

Für die quantitative Bestimmung der Benzoësäure wurde die Benzoylcarminsäure daher 48 Stdn. mit verdünntem Alkali stehen gelassen. In der angesäuerten Lösung lassen sich durch Aether Benzoësäure und Carminsäure trennen, da Carminsäure in Aether unlöslich ist. Leider bildete sich, da in der entstehenden Salzlösung sich die Carminsäure zum Theil ausscheidet, beim Ausschütteln zwischen der wässrigen und ätherischen eine schleimige Zwischenschicht, welche das Ausäthern sehr erschwerte (Versuch I). Als man dem Uebelstand dadurch abzuhelfen suchte, dass man ein wenig Aceton der auszuschüttelnden Lösung zufügte, vermied man zwar den erwähnten Missstand einigermaassen, doch ging ein wenig Farbstoff mit in den Aether über, wodurch etwas zu viel Benzoësäure sich ergeben musste (Versuch II).

0.9972 g Benzoylcarminsäure gaben 0.6438 g Benzoësäure. — 0.9547 g Benzoylcarminsäure gaben 0.6649 g Benzoësäure.

$C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_6O_{13}$. Ber. Benzoësäure 65.5.
Gef. » 64.6, 69.6.

Hiernach sind sechs Hydroxylwasserstoffe in der Carminsäure enthalten. Nicht ganz klar ist, warum die Benzoylverbindung sich nicht in Soda oder wenigstens in Alkali sofort löst, wenn sich in der Carminsäure, wie sich weiter unten zeigen wird, zum mindesten eine Carboxylgruppe befindet. Möglicherweise reicht diese bei dem sehr hohen Molekulargewicht der Benzoylverbindung (1118) zum Lösen in Alkali nicht aus.

Dibromcarminsäurehydrobromid, $C_{22}H_{20}Br_2O_{13} \cdot HBr$.

Je nach der Behandlung der Carminsäure mit Brom erhält man verschiedene Producte; so beim Zusatz von Bromwasser zu wässriger Carminsäurelösung, oder wenn man in 50-procentiger Essigsäure gelöste Carminsäure mit Brom kocht, wobei die als Spaltungsproducte des Farbstoffes bekannten »Bromcarmine« entstehen. Die in der Ueberschrift genannte Substanz ist ein bisher unbekanntes erstes Einwirkungsproduct des Broms auf Carminsäure, welches, wie seine Eigenschaften zeigen, noch das intacte Farbstoffmolekül besitzt. Als Additionsproduct wird es bezeichnet, weil es beim Kochen mit Lösungsmitteln ein Drittel seines Broms als Bromwasserstoff abgibt. In der erwähnten beiläufigen Notiz wurde es als Monobromcarminsäuredibromid bezeichnet, was auf dieselbe Rohformel hinauskommt; wir haben aber die Ueberzeugung gewonnen, dass die obige Benennung die richtigere ist. Wir suchten diese Frage dadurch zu entscheiden, dass wir das Additionsproduct mit alkoholischer Schwefligsäure im Rohr erhitzen. Ein etwaiges Dibromid sollte dann unter

Verlust der beiden addirten Bromatome in eine Monobromverbindung übergehen, ein Bromwasserstoffadditionsproduct aber nur ein Bromatom als Bromwasserstoff verlieren; das Letztere ist thatsächlich der Fall.

Das neue Additionsproduct entsteht, wenn man zu unter Methylalkohol befindlicher Carminsäure eine methylalkoholische Lösung von Brom in der Kälte zugiebt, wodurch die Carminsäure schnell in Lösung geht, aus der dann das Umwandlungsproduct nach einigen Tagen auskrystallisirt. So tritt es aber meist mit einem Substitutionsproduct gemischt auf, welches sich durch seine rothe Farbe von dem gelben Additionsproduct unterscheidet, aber sich nicht von demselben trennen lässt. Zudem entwickeln sich bei dieser Darstellungsweise die Augen zu Thränen reizende Producte. Man stellt daher die Verbindung besser unter Anwendung von Essigsäure dar und verfährt folgendermaassen:

5 g Carminsäure werden in 50 g 50-procentiger Essigsäure gelöst, erforderlichen Falls filtrirt, in Eiswasser gut gekühlt und unter zeitweisem Umschütteln 10 g Brom allmählich zugefügt. Die Lösung lässt man gegen Licht geschützt in einer Kältemischung bei -6 bis -8° gefrieren, thaut nach $\frac{1}{2}$ Std. durch Handwärme auf, um nochmals unzuschütteln, stellt in das Eiswasser zurück und überlässt das Ganze bis zum nächsten Morgen sich selbst. Man findet dann reichlich — aus 5 g Carminsäure gegen 4 g — citronengelbe Kryställchen ausgeschieden, die auf dem Filter mit etwas absolutem Alkohol, dann mit Aether gründlich ausgewaschen werden. Bei neuen Darstellungen fügt man zweckmässig beim ersten Aufthauen einige Kryställchen der Substanz zur Krystallanregung hinzu.

Diese Verbindung ist sehr leicht zersetzlich. Trocken hält sie sich im Dunkeln allerdings monatelang unverändert; aber schon im diffusen Tageslicht röthet sie sich auf der belichteten Seite bereits nach wenigen Stunden. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, in siedendem löst sie sich, gleich darauf scheidet sich ein rother Niederschlag, das unten beschriebene Substitutionsproduct, ab, während Bromwasserstoff frei wird. Das Additionsproduct löst sich in kaltem, verdünntem, wässrigem Alkali mit braungelber, das Substitutionsproduct mit cochenillerothter Farbe.

Je 2 g Carminsäure geben ca. 2 g Additionsproduct.

Für die Analysen wurden Substanzen getrennter Darstellungen benutzt; die Substanz muss sehr lange, bis zur Gewichtsconstanz, im Dunkelexsiccator getrocknet werden.

0.1985 g Sbst.: 0.2575 g CO_2 , 0.0604 g H_2O . — 0.1518 g Sbst.: 0.1166 g AgBr. — 0.1710 g Sbst.: 0.1325 g AgBr. — 0.2187 g Sbst.: 0.2909 g CO_2 , 0.0637 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Br}_3\text{O}_{13}$. Ber. C 36.01, H 2.86, Br 32.74.
Gef. » 35.38, 36.28, » 3.38, 3.24, » 32.69, 32.91.

Beim Trocknen bei erhöhter Temperatur wird die gelbe Verbindung unter Bromwasserstoffverlust roth. Dabei verliert sie auch Kohlensäure. Dies liess sich leicht nachweisen, wenn man die Substanz mit etwas Eisessig im zugeschmolzenen Rohr $\frac{1}{2}$ Stunde auf 110° erhitzte und nach dem Erkalten die Gase durch Barytwasser saugte. Die Kohlensäureentwicklung beginnt so schon bei 70° . Um die dabei entstehende neue Substanz zu gewinnen, löst man das gelbe Hydrobromid in möglichst wenig siedendem Eisessig und kocht einige Minuten. Hat man mehr Eisessig genommen, so destillirt man die geeignete Menge schnell, bei mehr Substanz im Vacuum ab, sodass die Verbindung schnell ankrystallisiren kann. Dieselbe ist nämlich in der Lösung, namentlich bei Luftzutritt, zum Verharzen geneigt, oder scheidet sich dann wenigstens leicht nicht mehr krystallinisch aus. Aus der ankrystallisirten Substanz wird der Eisessig durch Aether verdrängt. Im reinen Zustand bildet diese als:

Decarboxydibromcarminsäure ¹⁾, $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$,

zu bezeichnende Verbindung rothe Nadelchen, die in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem ziemlich schwer löslich sind.

Wegen ihrer Hygroskopicität muss die Substanz für die Analyse im verschliessbaren Wägglas zur Gewichtsconstanz getrocknet werden. Die Schwerverbrennlichkeit theilt sie mit den übrigen Carminsäurederivaten, welche deshalb sämmtlich mit Bleichromat verbrannt wurden.

0.1821 g Sbst.: 0.2761 g CO_2 , 0.0608 g H_2O . — 0.2550 g Sbst.: 0.3904 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 0.0846 g AgBr. — 0.1425 g Sbst.: 0.0878 g AgBr. — 0.1885 g Sbst.: 0.1175 g AgBr. — 0.2017 g Sbst.: 0.1256 g AgBr.

$C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$. Ber. C 41.45, H 3.29, Br 26.31.

Gef. » 41.35, 41.75, » 3.70, 3.35, » 26.17, 26.53, 26.54, 26.42.

Die Decarboxydibromcarminsäure löst sich, im Gegensatz zum Additionsproduct, in verdünntem Alkali mit prächtiger Cochenillefärbung auf, und ihre ebenso gefärbte ammoniakalische Lösung giebt, mit Chlorbaryum einen violetrothen Niederschlag; sie färbt die Beizen ganz ähnlich wie Cochenille an. Diese Eigenschaften verleihen der Substanz ein ganz besonderes Interesse, indem sie zeigen, dass sie der Carminsäure noch sehr nahe steht.

Wie Hans Liebermann (l. c.) gezeigt hat, verliert auch das Carminsäurecondensationsproduct (Anhydrocarminsäure) Kohlensäure und geht dabei in ein viel schwerer lösliches Product über. Aber im letzteren Fall findet die Kohlensäureentwicklung erst bei sehr hoher Temperatur (gegen 200°) statt, während sie in unserem Falle,

¹⁾ Diese Verbindung habe ich in der beiläufigen Erwähnung leider ungenau als Dibromcarminsäure bezeichnet.

offenbar durch die Mitanzwesenheit des Broms, so leicht verläuft, dass unzweifelhaft hier die Kohlensäure einen fertigen Bestandtheil der Substanz bildet. Damit wird die Carboxyl-Gruppe zum ersten Mal mit voller Sicherheit in der Carminsäure nachgewiesen. Wahrscheinlich ist dies dieselbe Carboxyl-Gruppe, die auch im β -Bromcarmin enthalten ist. Obwohl sie in dem Letzteren etwas fester sitzt, sodass sie durch blosses Kochen mit Eisessig nicht eliminirt wird, so wird sie doch auch hier, z. B. wenn man dem Eisessig Brom zusetzt, unter Bildung von α -Bromcarmin in Freiheit gesetzt.

Sehr interessant ist es, dass in der Decarboxydbromcarminsäure die färbenden Eigenschaften der Cochenille erhalten geblieben sind. Also beruhen die Färbereigenschaften der Carminsäure nicht auf der Carboxyl-Gruppe, wenigstens nicht auf der abgespaltenen. Nicht unmöglich ist es allerdings, dass die Carminsäure eine zweite Carboxyl-Gruppe enthält, dann wird es aber wahrscheinlich, dass diese eine andere Stellung besitzt und die Formel der Carminsäure nicht symmetrisch ist.

Wir waren sehr begierig, die bromfreie Grundlage der Decarboxyverbindung kennen zu lernen. Aber unsere Resubstitutionsversuche blieben fruchtlos; es gelang uns nicht, die bromfreie Substanz in brauchbarer Form zu gewinnen.

Decarboxyhexabenzoyldibromcarminsäure,
 $C_{21}H_{14}Br_2(C_7H_5O)_6O_{11}$.

Die Benzoylirung wurde bei etwas niedrigerer Temperatur, sonst ganz wie oben für die Benzoylcarminsäure angegeben ist, ausgeführt. Als Ausgangspunkt diente chemisch reine Decarboxydbromcarminsäure. Das Product wurde mit Alkohol zusammengestellt und bis zur Entfernung aller Benzoëssäure gewaschen, dann in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Die schön orangerothe Substanz schmilzt unter Zersetzung und ohne scharfen Schmelzpunkt zwischen 160—170°. In Alkali ist sie unlöslich.

0.1755 g Sbst.: 0.3930 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1870 g Sbst.: 0.0588 g AgBr. — 0.2014 g Sbst.: 0.0634 g AgBr.

$C_{63}H_{44}Br_2O_{17}$. Ber. C 61.36, H 3.57, Br 12.99.

Gef. » 61.07, » 3.77, » 13.38, 13.39.

Decarboxyhexacetyldibromcarminsäure,
 $C_{21}H_{14}Br_2(C_2H_3O)_6O_{11}$.

Aus reiner Decarboxydbromcarminsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Orangefarbenes Pulver.

0.2019 g Sbst.: 0.3470 g CO_2 , 0.0652 g H_2O . — 0.2156 g Sbst.: 0.0968 g AgBr.

$C_{33}H_{32}Br_2O_{17}$. Ber. C 46.05, H 3.72, Br 18.60.

Gef. » 46.87, » 3.58, » 19.06.

Die Bromcarmine.

Unter den weitergehenden Zersetzungsproducten der Carminsäure besitzen die von Will und Leymann¹⁾ aufgefundenen Bromcarmine (α - und β -) eine besondere Wichtigkeit für die Weitererforschung der Gruppe. Dieser stand aber bisher die geringe Ausbeute im Wege, die man an diesen Verbindungen erhielt. Will und Leymann erhielten nur 10 pCt. vom Gewicht der angewandten Carminsäure an krystallisirtem α -Bromcarmin, neben etwas Rohmaterial für β -Bromcarmin; v. Miller und Rhode höchstens 30 pCt. Roh- α -bromcarmin und 8--10 pCt. reines β -Bromcarmin. Allmählich ist es uns gelungen, sehr beträchtlich bessere Ausbeuten zu erzielen und das Verfahren so zu gestalten, dass man auch grössere Mengen Carminsäure verarbeiten kann.

Darstellung des α -Bromcarmins. 5 g der von Kahlbaum bezogenen Carminsäure, welche für diese Zwecke rein genug ist, werden in 200 g siedender 25-procentiger Essigsäure gelöst, die Flamme unter dem Drahtnetz gelöscht, und unter fortwährendem kräftigen Umschütteln 12--15 g Brom aus einem Tropftrichter ziemlich rasch zulaufen gelassen. Sobald eine bleibende Trübung von sich ausscheidendem α -Bromcarmin eingetreten ist, hört man mit dem Bromzusatz auf, lässt einige Stunden stehen und filtrirt das abgeschiedene Roh- α -bromcarmin ab. Das Filtrat von Neuem wie oben mit etwa 10 g Brom behandelt, giebt meist noch eine zweite, geringere Menge Roh- α -bromcarmin. Die erhaltenen 3.5--3.8 g Rohproducte reibt man mit wenig kaltem Alkohol an, um eine harzige Substanz zu entfernen, kocht dann zu gleichem Zwecke noch mit wenig Alkohol aus und erhält endlich durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol reines α -Bromcarmin. Dr. Ign. Fränckel fand für letzteren Zweck den Amylalkohol noch geeigneter. Hier folgt eine Uebersicht der Ausbeuten für eine von dem Letztgenannten im diesseitigen Laboratorium ausgeführte, grössere präparative Darstellung von α -Bromcarmin:

100 g Carminsäure gaben (in Portionen à 5 g verarbeitet)

78 g Roh- α -bromcarmin; daraus nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol

47 g α -Bromcarmin und weitere

2 g α -Bromcarmin aus den Filtraten.

Aus den Mutterlauge wurden noch 10 g Roh- β -bromcarmin gewonnen.

Die Ausbeute an reinem α -Bromcarmin beträgt hier also etwa 45 pCt., wozu noch 5 pCt. reines β -Bromcarmin kommen.

Handelt es sich um die Darstellung von β Bromcarmin als Hauptproduct, so empfiehlt sich dafür der folgende Weg: 5 g Carmin-

¹⁾ Diese Berichte 18, 3180.

säure werden in 50 g 50-procentiger Essigsäure gelöst, und bei Zimmertemperatur 16 g Brom unter Rühren allmählich so eingetragen, dass nur eine ganz schwache Erwärmung stattfindet. Hierauf lässt man 15 Stdn. im Eisschrank stehen, verjagt dann durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade das überschüssige Brom, filtrirt, falls sich beim Erkalten etwas α -Bromcarmin ausgeschieden hat, und trägt die Flüssigkeit in viel Eiswasser ein. Hierbei fällt das Roh- β -bromcarmin als voluminöser hellgelblicher Niederschlag, der zum Trocknen auf Thon gestrichen wird, in einer Ausbeute von 6–7 g aus.

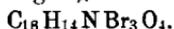
Zur Reinigung reibt man ihn unter Kühlung mit wenig concentrirter Kalilauge (1 Th. KOH, 2 Theile Wasser) an, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbad und trennt durch Absaugen das ausgeschiedene braunrothe Kaliumsalz von der Mutterlauge. Letztere, welche noch beträchtliche Mengen β -Bromcarmin enthält, findet später zum ersten Anfeuchten neuen Roh- β -Bromcarmins vor dem Zusatz der Kalilösung Verwendung. Das auf der Saugplatte zurückgebliebene Kaliumsalz wird noch feucht durch verdünnte Salzsäure zerlegt und ausgewaschen. Durch Lösen in kaltem Aceton und Wasserzusatz erhält man das β -Bromcarmin rein in kleinen gelben Nadelchen. Die Ausbeute beträgt mindestens 20 pCt., erhöhte sich aber bisweilen ohne bisher feststellbare Ursache sehr beträchtlich.

Verbindungen des β -Bromcarmins. β -Bromcarmin giebt ausser den schon bekannten Alkali- noch zahlreiche andere schwerlösliche Salze. Das Ammoniumsalz ist zwar in Wasser leicht löslich, aber in Alkohol unlöslich und wird daher aus alkoholischer Lösung gefällt. Durch Doppelumsetzung kann man daraus leicht Baryum-, Blei- und andere Salze fällen. Sehr charakteristisch und meist hübsch krystallisirt sind die Salze des β -Bromcarmins mit aromatischen Basen. In der Kälte bilden sie sich langsam. Besser erhält man sie, wenn man warme Lösungen von β -Bromcarmin in Aceton, Alkohol oder auch Eisessig mit gleichen Lösungen der Basen, z. B. von *p*-Toluidin, zusammenbringt. Die letztere Verbindung, das

p-Toluidinsalz des β -Bromcarmins, $C_{11}H_5Br_3O_4, C_7H_9N$, fällt dabei in rothen Nadeln aus. Das Salz löst sich aus siedenden Lösungsmitteln, auch Eisessig, umkrystallisiren, nur muss man dann, um der Dissociation vorzubeugen, etwas freie Base zugeben. Diese eigenthümliche Beständigkeit und die ziemlich langsame Zerlegung, welche die Substanz durch verdünnte kalte Mineralsäuren erfährt, liessen es anfangs zweifelhaft erscheinen, ob die Verbindung nicht vielleicht das Toluidid sei; doch zeigten die fast sofortige Zerlegung durch warme Mineralsäuren, sowie die Brombestimmung deutlich, dass hier das Salz und nicht das Toluidid (Letzteres verlangt 45.28 pCt. Br) vorliegt.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 40° getrocknet: 70° ver­trägt sie noch, bei 120° wird sie gelb, indem das Toluidin allmählich entweicht.

0.1779 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1215 g Sbst.: 0.1792 g CO₂, 0.0341 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 764 mm). — 0.1409 g Sbst.: 0.1445 g AgBr. — 0.1735 g Sbst.: 0.1771 g AgBr. — 0.1707 g Sbst.: 0.1738 g AgBr.



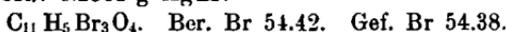
Ber. C 39.42, H 2.52, N 2.50, Br 43.70.

Gef. » 40.01, 40.22, » 2.99, 3.24, » 2.55, » 43.61, 43.28, 43.01.

Ähneliche, gut krystallisirte Salze wurden mit Anilin, α - und β -Naphthylamin, ψ -Cumidin und p -Anisidin erhalten.

Die Zerlegung des Toluidinsalzes mit Säure ergab reines β -Bromcarmin:

0.1849 g Sbst.: 0.2363 g AgBr.



Diese Salze wurden namentlich auch dargestellt in der Hoffnung, sie mit Vortheil zur Reinigung des β -Bromcarmins anstelle der Alkalisalze verwenden zu können. Dies ist aber, wenigstens für die erste Reinigung des β -Bromcarmins nicht der Fall, da die gebildeten Salze dann in den Nebenproducten gelöst bleiben. Sehr brauchbar sind sie zur Erkennung von β -Bromcarmin und zur Trennung des β -vom α -Bromcarmin, welches unter denselben Umständen derartige Salze nicht giebt¹⁾.

Gelegentlich unserer Untersuchung der Bromcarmine haben wir auch die Frage zu entscheiden versucht, ob sie mit den Verbindungen identisch sind, welche beim Vermischen kalter, verdünnter, wässriger Cochenillelösungen mit Bromwasser augenblicklich in so reichlicher Menge entstehen. Wir haben festgestellt, dass hier nicht identische Verbindungen vorliegen, über die wir aber erst berichten wollen, wenn wir zu durchsichtigeren Ergebnissen über dieselben gelangt sein werden.

¹⁾ Neuerdings haben Dr. I. Fränkel und ich gefunden, dass sich auch vom α -Bromcarmin, wenn auch unter anderen Entstehungsbedingungen, ähneliche Salze erhalten lassen. Beim Anreiben von α -Bromcarmin mit concentrirter, wässriger Sodalösung erstarrt die Mischung zu einem gelben Brei des Natriumsalzes. Fügt man zu mit Alkohol angeriebenem α -Bromcarmin p -Toluidin, so geht Alles in Lösung, aus der sich nach dem Filtriren alsbald das Toluidinsalz in hübschen gelben Nadeln abscheidet.

Toluidinsalz des α -Bromcarmins, C₁₀H₄Br₄O₃, C₇H₇.NH₂.

0.1980 g Sbst.: 0.2480 g AgBr. — 0.2606 g Sbst.: 5.1 ccm N (15°, 756 mm).



Gef. » 53.43, » 2.29.

Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei ca. 165°, Sodalösung zersetzt es leicht. Liebermann.

Viel Zeit und Mühe haben wir auch darauf verwandt, die entbromten Grundverbindungen der Bromcarmine kennen zu lernen. Wir haben diese Verbindungen auch erhalten, sogar analysirt und in Derivate übergeführt; die ungünstige Beschaffenheit derselben — sie stellen farblose Harze dar — und Materialmangel haben aber bisher einen tieferen Einblick verhindert, sodass wir auch ihre Beschreibung einer späteren Mittheilung vorbehalten wollen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

18. L. Mamlock und B. Wolfenstein: Zur Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Fettamine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Im Anschluss an die Untersuchung des Einen von uns über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Piperidinbasen wurden Versuche in Aussicht gestellt, diese Reaction auch auf die Fettamine zu übertragen. Wir sehen uns jetzt zu einer kurzen Mittheilung der von uns nach dieser Richtung hin erzielten Resultate veranlasst, um unsere Arbeit ungestört fortführen zu können¹⁾.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Dipropylamin: Bildung von Dipropylhydroxylamin.

Dipropylamin (60 g) wurde mit einem kleinen Ueberschuss der molekularen Menge von Wasserstoffsuperoxyd (1100 ccm einer 2.5-procentigen Lösung) angesetzt, die Lösung nach völligem Verbrauch des Wasserstoffsuperoxyds mit Salzsäure neutralisirt und im Vacuum stark eingengt. Die concentrirte Lösung, die das salzsaure Salz der oxydirten Base enthielt, wurde mit Kalilauge zerlegt und das sich abscheidende Oel nach dem Trocknen über Natriumsulfat im Vacuum (30 mm) destillirt. Hierbei ging zunächst unverändertes Dipropylamin über; dann destillirte von 68—74° eine Substanz, die in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse erstarrte; bei nochmaligem Fractioniren sott dieselbe zwischen 72—74°. Ausbeute: 40 pCt. der Theorie,

Der Körper erwies sich als Dipropylhydroxylamin.

0.2415 g Subst.: 0.5443 g CO₂, 0.2783 g H₂O.

(C₃H₇)₂ N. OH. Ber. C 61.5, H 12.8.

Gef. » 61.5, » 12.8.

¹⁾ Die HHrn. Dunstan und Goulding (Journ Chem. Soc. 75, 1004) haben trotz meiner Mittheilung (Diese Berichte 32, 688), dass ich die obige Reaction weiter bearbeite, ganz analoge Versuche vorgenommen. W.