

Benzoylcochenillesäureanhydrid, $C_6H(CH_3)(O.C_7H_5O)$
 $(CO_2H) \left(\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > O \right)$. 6 g Cochenillesäure wurden mit 24 ccm Benzoylchlorid 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Der Rohrinhalt bildete einen dicken krystallinischen Brei, der mit Benzol und Ligroin gewaschen und dann auf Thon abgesaugt wurde. Die Verbindung wurde aus Benzol, in welchem sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, event. unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt. So wurden 6 g der Benzoylverbindung erhalten, die bei $187-189^\circ$ schmolz. Für die Analyse war die Substanz bei 95° getrocknet worden.

0.1340 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1692 g Sbst.: 0.3865 g CO_2 , 0.0478 g H_2O .

$C_{17}H_{10}O_7$. Ber. C 62.58, H 3.07.
 Gef. » 62.64, 62.29, » 3.30, 3.12.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

489. C. Liebermann und S. Lindenbaum Ueber Farbstoffe der Aesculetinreihe (II).

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ ist n. a. gezeigt worden, dass die von Rochleder²⁾ aus Aesculetin bzw. Aesculin mit Natriumamalgam erhaltenen Reductionsproducte Aescorcin und Hydroäsculetin identisch — $C_{13}H_{14}O_8$ und künftig als Hydroäsculetin zu bezeichnen — sind, während das der »Bisulfitverbindung« nach Rochleder zu Grunde liegende, dem Aesculetin isomere, aldehydische Paraäsculetin auch nach der von H. Schiff³⁾ gegebenen Vorschrift nicht wieder erhalten werden konnte. Zugleich wurde angedeutet, dass wegen der mangelhaften Ausbeute an Hydroäsculetin, welche die Reduction des Aesculetins ergibt, auf weitere, bei der Reduction entstehende Producte gefahndet werden sollte. |

Zu einem solchen Product sind wir nun neben dem Hydroäsculetin auf dem folgenden Wege gelangt, bei dem es, um die Ausbeute nicht noch mehr zu verringern, bei Verarbeitung grösserer Mengen Materials zweckmässig ist, von zahlreichen, neben und schnell nach einander ausführbaren, kleineren Operationen auszugehen. Je 2 g

¹⁾ C. Liebermann und F. Wiedermann, diese Berichte **34**, 2608 [1901].

²⁾ Wiener Akad. Ber. **55**, II, 833 [1867] und **57**, II, 697 [1868].

³⁾ Ann. d. Chem. **161**, 84 [1872].

Aesculetin werden mit 100 g siedendem Wasser übergossen und, während ein kräftiger Kohlensäurestrom die Flüssigkeit durchstreicht, unter schwachem Sieden 40 g frisches 3-procentiges Natriumamalgam ganz allmählich im Laufe einer Stunde eingetragen. Bei Beendigung der Reaction ist alles Aesculetin gelöst und die Lösung völlig klar und farblos. Man säuert noch im Kohlensäurestrom, da die alkalische Lösung sich an der Luft sofort roth färbt, mit 8 ccm Salzsäure an und schüttelt mehrere derartig vereinte Portionen 7 Mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, filtrirt und der Aether bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Eine Anzahl solcher Portionen, von etwa 25 g Aesculetin herrührend, werden wieder vereinigt in eine Glasschale gegeben und der Aether auf dem Wasserbade verjagt, wobei ein schwach bräunlich gefärbtes Oel hinterbleibt. Bei weiterem 2—3-stündigen Erhitzen auf 70—80° wird dasselbe nun fest und krystallinisch. Man reibt es mit wenig kaltem, absolutem Aether an, in welchem sich hauptsächlich Verunreinigungen lösen. Zur endlichen Reinigung wird die Substanz aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Dies darf nur mit kleinen Mengen Substanz auf einmal geschehen und muss sehr schnell beendet werden, da man sonst grosse Verluste erleidet. Am besten krystallisirt man je 0.5 g mit 8—10 ccm Wasser und wenig Blutkohle um, und filtrirt sofort in ein gekühltes Gefäss, sodass die Substanz schnell auskrystallisirt. Sie bildet dann weisse Blättchen, welche bei 198—200° schmelzen, und ist unten als Aesculetinbihydrür beschrieben.

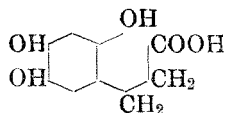
Die sauren, wässrigen Lösungen, denen durch Ausäthern das Aesculetinbihydrür möglichst entzogen ist — dasselbe äthert sich nur sehr schwer und allmählich aus —, werden mit Soda soweit abgestumpft, dass sie noch eben ganz schwach sauer sind, und dann auf dem Wasserbade zur Staubrockne abgedampft. Man reibt mit wenig kaltem Wasser zur Lösung des Chlornatriums an, lässt 24 Stunden stehen, und wäscht das Ungelöste mit Wasser chlorfrei. Diese Substanz ist das früher beschriebene Hydroäsculetin, das man wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol durch mehrmaliges Auskochen mit Alkohol reinigt. Es schmilzt dann noch nicht bei 300°. Offenbar kann das Hydroäsculetin, das auch in Wasser fast unlöslich ist, in den sauren Lösungen kaum als solches enthalten sein, sondern dürfte sich erst beim Abdampfen bilden. Es ist uns aber trotz vieler Versuche nicht gelungen, auch diese Portion etwa als Aesculetinbihydrür zu fassen. Letzteres ist, namentlich so lange es unrein ist, sehr empfindlich, und verwandelt sich dabei offenbar in Hydroäsculetin, obwohl uns die Umwandlung im reinen Zustande bisher nicht gelungen ist.

100 g Aesculetin ergaben nach obiger Methode 13.5 g Aesculetinbihydrür und 31 g Hydroäsculetin.

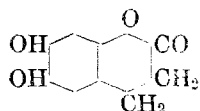
Aesculetinbihydrür, $C_9H_8O_4$.0.1784 g Sbst.: 0.3914 g CO_2 , 0.0750 g H_2O . $C_9H_8O_4$. Ber. C 59.98, H 4.48.

Gef. » 59.85, » 4.71.

In kaltem Wasser ist es schwer, in siedendem leicht löslich, doch kommt es aus demselben nur unvollkommen wieder heraus. Es ist recht leicht in kaltem Alkohol, spielend in Methylalkohol und Aceton, schwer in Chloroform löslich. In Aether ist es, obwohl es durch Ausschütteln mit diesem Lösungsmittel gewonnen wurde, sehr schwer löslich. Merkwürdig ist, dass bei der obigen Hydrirung beim Ansäuern die beiden Producte nicht ausfallen, da sie doch beide in kaltem Wasser schwer löslich, das Hydroäsculetin fast unlöslich sind. Auffallend ist es auch, dass das Aesculetinbihydrür beim Verdampfen des Aethers ölig hinterbleibt und erst beim längeren Erhitzen erstarrt. Die beiden Producte müssen offenbar in der ursprünglichen Lösung in einer anderen, leicht löslichen Form enthalten sein. Für das Aesculetinbihydrür könnte man z. B. etwa die Annahme des Vorhandenseins einer in Wasser löslichen, öligen Trioxyphenylpropionsäure



machen, aus der erst beim Erhitzen durch Wasserverlust unter Ringchluss das Aesculetinbihydrür



entstände.

Mit dem Paraäsculetin von Schiff (l. c.) ist unser Aesculetinbihydrür nicht identisch, da Ersteres, nach Schiff's ausdrücklicher Angabe, in Aether fast garnicht, und namentlich in Methylalkohol nur sehr wenig löslich sein soll. Einen Schmelzpunkt hat Schiff für sein Paraäsculetin nicht angegeben.

Aesculetinbihydrür reagirt nun besonders energisch und charakteristisch mit Ammoniak. Auf dem Uhrglas trocken ausgebreitet, färbt es sich über gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit fast sofort dunkel; die Reaction ist nach 5 Minuten so gut wie beendet. In diesem Stadium löst sich die Masse in Wasser mit intensivster, reinster Blaufärbung ohne Fluorescenz auf; diese Färbung ist aber sehr empfindlich und geht bald in unreine, graue Farbtöne über. Man nimmt deshalb

das auf dem Uhrglase befindliche Reactionsproduct des Aesculetinbihydrürs mit einigen Tropfen eiskalten Wassers auf, filtrirt, falls nothwendig, und versetzt unter Kühlung sofort mit einem Ueberschuss 10-procentiger Schwefelsäure. Hierbei fällt schon ein Theil als harziger Niederschlag aus. Nach 24-stündigem Stehen ist dann die Hauptmasse als rothes, schönes, metallglänzendes Pulver ausgeschieden. Dieser Farbstoff ist jetzt ganz haltbar. Es ist aber nicht mehr der ursprüngliche, denn in ammoniakalischem Wasser löst er sich jetzt nicht mehr mit der ursprünglichen, prachtvoll blauen, sondern mit eosinrother oder etwas violettstichigerer Farbe und derselben unübertrefflichen Fluorescenz, welche den äscorçeinsulfonsauren Salzen¹⁾ eigen ist. Natürlich ist er von diesen ganz verschieden, da er keinen Schwefel enthält, wie auch seinen gesammten Löslichkeitsverhältnissen nach. Auch von dem schwefelfreien Dehydroäscorçeïn²⁾ ist er gut unterschieden, da letzterer Farbstoff sich in Alkalien mit violetblauer Farbe ohne Fluorescenz löst. Wolle färbt der Farbstoff aus Aesculetinbihydrür und Ammoniak, den wir als Aesculameïn bezeichnen wollen, schwach roth, die gewöhnlichen Beizen färbt er sehr wenig, dagegen einige der Scheurerischen Beizen; der zugehörige gebromte Farbstoff färbt Wolle blauviolett.

Aus 2 g Aesculetinhydrür wurde in obiger Weise ca. 1 g Farbstoff erhalten. Derselbe giebt die zur Fällung benutzte Schwefelsäure erst bei langem Auswaschen mit Wasser vollständig ab. Ueberlässt man die mit den Waschwässern verdünnten Mutterlaugen sich selbst, so scheiden sich nach Tagen und Wochen immer neue Mengen Farbstoff in dunkel kantharidenglänzenden Krusten ab, die aber mit grossen Mengen Ausgangsmaterial vermenget sind.

Aesculameïn löst sich in viel siedendem Wasser nur schwierig auf. Auch in siedendem Alkohol ist es sehr schwer löslich. Da wir bisher kein gutes Krystallisationsmittel fanden, begnügten wir uns damit, den Farbstoff aus analysenreinem Aesculetinbihydrür darzustellen und ihn dann mit Wasser, kochendem Alkohol und Aether auszuziehen. Da uns mehrfache Analysen bisher aber keine scharf übereinstimmenden Zahlen gaben, wollen wir deren Mittheilung verschieben, bis weitere Anhaltspunkte über die Natur des Farbstoffes vorliegen.

Für die Verarbeitung etwas grösserer Mengen Aesculetinbihydrürs auf Farbstoff ist die Einwirkungsdauer des Ammoniakdampfes von 5 Minuten insofern ungenügend, als dann die unteren Schichten des Substanzpulvers nicht mehr genügend vom Ammoniakdampf durchdrungen werden. In diesem Fall lässt sich die Zeitdauer der Reaction ohne grossen Schaden auf 20—25 Minuten verlängern. Ueber

¹⁾ Diese Berichte 34, 2612 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 34, 2616 [1901].

verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 Vol. käufliches Ammoniak, 4 Mol. Wasser) konnte die Zeitdauer bis zu einer Stunde ausgedehnt werden. Bei zu langer Einwirkung erhält man nichts Brauchbares mehr. Auch hierin verhält sich also das Aesculetinbihydrür vom Hydroäsculetin verschieden.

490. B. Pleus: Ueber die Reduction von Chinizarin und Anthrarufin mit Jodwasserstoff¹⁾.

[(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

I. Chinizarin.

Die von Liebermann und Giesel²⁾ beschriebenen Reductionsproducte: Chinizarinhydrür, Hydrochinizarol und Oxyhydroanthranol, habe ich mit denselben Eigenschaften wiedererhalten und einige ergänzende Versuche damit vorgenommen. Ferner habe ich noch zwei weitere Reductionsproducte, das 1.4-Dioxyanthranol und das Hydro- α -anthrol, beobachtet.

1. Hydrochinizarol³⁾, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CH(OH) \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_2(OH)_2$, das Liebermann und Giesel nur einmal beiläufig erhielten, stellte ich dar, indem ich 1 Theil Chinizarin mit 1 Theil rothem Phosphor und einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.7) 20 Minuten am Rückflusskühler kochte. Der in der Flüssigkeit enthaltene teigige Rückstand wurde mit Alkohol extrahirt. Aus der Lösung krystallisiren lange, rothgelbe Nadeln, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 89—90° schmelzen. Die gelbe, alkalische Lösung wird bei längerem Stehen oder beim Kochen durch Uebergang in Chinizarin blau.

0.1890 g Sbst.: 0.5082 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₄H₁₂O₃. Ber. C 73.68, H 5.26.

Gef. » 73.33, » 5.28.

¹⁾ Ein hervorragend schönes und reichliches Material (an Chinizarin, Anthrarufin und Chryszazin, welches ich dem freundlichen Entgegenkommen der Elberfelder Farbenfabriken (vorm. Fr. Bayer & Co.) verdanke, bestimmte mich, im Anschluss an meine früheren Arbeiten über Reductionen in der Anthrachinongruppe die nachstehenden Versuche am Anthrarufin und Chryszazin und eine Wiederholung bezw. Ergänzung meiner eigenen früheren Arbeiten am Chinizarin zu veranlassen. C. Liebermann.

²⁾ Ann. d. Chem. 212, 15 ff.

³⁾ Ann. d. Chem. 212, 15.