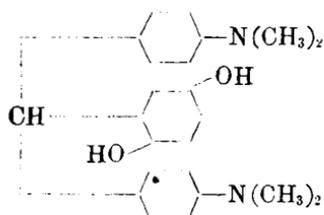
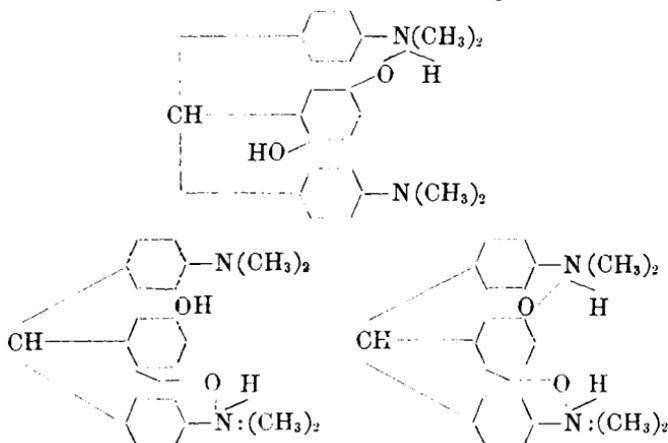


die Leukobase aus Hydrol und Hydrochinon, welche die normale Konstitution:



aufweist, denn sie lagert sich durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in die Leukobase aus Gentsinaldehyd und Dimethylanilin um; der letzteren muß man daher eine der betainartigen Strukturformeln:



zuschreiben.

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Chemisches Laboratorium der K. K. Böhmisches Technischen Hochschule zu Prag.

248. Otto Dimroth: Zur Kenntnis der Carminsäure.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 20. April 1909; mitget. in d. Sitzung von Hrn. H. Voswinckel.)

Man kennt eine Reihe von Insekten aus der Familie der Schildläuse, die als Farbmateriale Verwendung gefunden haben¹⁾. So dürftig auch unsere Kenntnisse über die chemische Natur der meisten dieser Farbstoffe sind, so ist es doch recht wahrscheinlich, daß man es mit einer Gruppe von sehr ähnlichen, in ihrem tinktoriellen Ver-

¹⁾ Eine Zusammenstellung findet sich in Muspratt, technische Chemie.

halten und wohl auch in ihrem strukturellen Aufbau nahe verwandten Stoffen zu tun hat.

Über Lac-dye, das aus der Lacksechilde, *Coccus lacca*, gewonnene Färbepreparat, liegt eine schöne und sorgfältige Untersuchung von R. E. Schmidt¹⁾ vor, dem es gelungen ist, daraus den reinen Farbstoff, die Laccainsäure, zu isolieren und nachzuweisen, daß sie mit der Carminsäure viel Ähnlichkeit besitzt, jedoch nach Zusammensetzung und Eigenschaften zweifellos von ihr verschieden ist. Auch den Farbstoff des Kermes — aus *Lecanium ilicis* — hat man in kristallisierter Form erhalten²⁾, und wenn auch eine Analyse noch aussteht, so beweisen doch die Löslichkeitsverhältnisse und das spektroskopische Bild zur Genüge, daß hier ein dritter, aber wiederum ähnlicher Farbstoff vorliegt³⁾.

Die Forschertätigkeit hat sich bisher ganz auf das technisch wichtigste und auch am leichtesten zugängliche Glied dieser Gruppe, den Farbstoff der Cochenille, die Carminsäure, konzentriert, über die eine Reihe von vorzüglichen Untersuchungen angestellt worden ist. Aber die Schwierigkeiten sind so groß, daß trotz aller Mühen unser Wissen über die Konstitution dieser Substanz noch nicht soweit reicht, daß wir über die chromophore Gruppe, die ihren Farbcharakter bedingt, Klarheit besäßen. In den Lehrbüchern der organischen Chemie und der Farbenchemie findet man die Carminsäure unter die Indenderivate eingereiht.

Die empirische Formel der Carminsäure ist nach den Arbeiten von Liebermann, Höring und Wildermann⁴⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit $C_{22}H_{22}O_{13}$. Zur Orientierung mag in kurzen Zügen geschildert werden, wie bisher die Einsicht in den Aufbau dieses Moleküls sich entwickelt hat.

Das erste Spaltstück, durch Oxydation mit Salpetersäure aus Carminsäure erhalten, war die Nitrococcussäure (I), von Warren de la Rue isoliert und von Liebermann und van Dorp, sowie von Kostanecki und Niementowski aufgeklärt und synthetisch dargestellt. Sie belehrt über den Zusammenhang von 8 Kohlenstoffatomen. Das Studium der von Will und Leymann entdeckten, von v. Miller und Rhode näher untersuchten Bromcarmine, die durch energische Einwirkung von Brom auf Carminsäure entstehen, gab weitere wichtige Aufschlüsse. Das α -Bromcarmin, $C_{10}H_4Br_3O_3$, erwies sich mit Sicherheit als Indenderivat von der Konstitution II, das um ein Kohlenstoffatom reichere β -Bromcarmin, $C_{11}H_5Br_3O_4$, wurde von v.

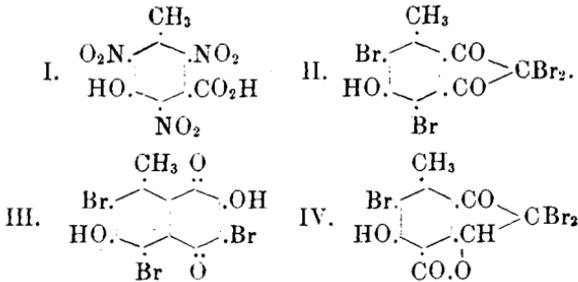
¹⁾ Diese Berichte **20**, 1285 [1887].

²⁾ Heise, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt **1895**, 513.

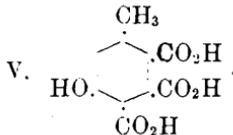
³⁾ Ich beabsichtige eine Untersuchung über diese Farbstoffe anzustellen.

⁴⁾ Diese Berichte **33**, 149 [1900].

Miller und Rhode als Naphthochinon-Abkömmling (III) betrachtet. Aber diese Formel war nicht genügend gestützt, sie wurde von Liebermann und Voswinckel verworfen¹⁾ und dafür die Formel IV in Vorschlag gebracht, welche auch diese Substanz in die Indongruppe einreicht.

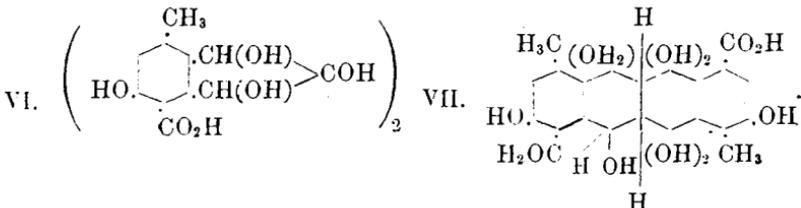


Eine weitere wichtige Etappe in der Aufklärungsarbeit ist die Entdeckung der Cochenillesäure (V) durch Liebermann und Voswinckel.



Sie entsteht aus der Carminsäure durch Oxydation mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung. Damit ist die Stellung von 10 Kohlenstoffatomen gesichert.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, auf Grund der bisher gewonnenen Spaltstücke Strukturbilder für die Carminsäure aufzustellen. Allen ist die Idee gemeinsam, daß sich das Molekül der Carminsäure aus zwei gleichartigen Resten symmetrisch aufbaue. So betrachteten v. Miller und Rhode die Carminsäure als ein verdoppeltes, noch Carboxylgruppen und Hydratwasser enthaltendes Methyl-oxy-naphthochinon; Liebermann und Voswinckel sehen in der Carminsäure ein Bishydrinden-Derivat etwa von der Formel VI und ziehen daneben noch eine Strukturformel (VII) in Betracht, die sich vom Naphthacenchinon ableitet.

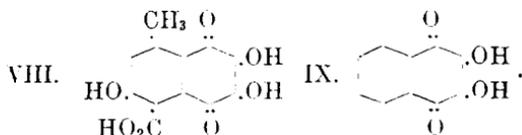


¹⁾ Diese Berichte **30**, 1731 [1897].

Diese Skizze mag genügen, um den gegenwärtigen Stand der Carminsäure-Frage zu kennzeichnen.

Für die chemische Natur der Carminsäure ist besonders die große Leichtigkeit charakteristisch, mit der sie von Oxydationsmitteln angegriffen wird, und ich hoffte, daß es durch besonders vorsichtig geleitete Oxydation gelingen könnte, größere Bruchstücke zu erhalten. Nach manchen vergeblichen Versuchen ergab sich denn auch, daß durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ein recht charakteristisches Spaltstück isoliert werden kann. Dies Oxydationsmittel wirkt bei 0° momentan auf Carminsäure ein, und eine relativ geringe Menge, nämlich 7—8 Sauerstoffäquivalente auf 1 Mol. Carminsäure, reicht hin, den Farbstoff völlig zum Verschwinden zu bringen. Aus dieser hellgelb gefärbten Lösung läßt sich unter Bedingungen, die später genauer geschildert werden, eine Substanz isolieren, die aus Wasser in granatroten Krystallen anschießt, und sich in Alkalien mit intensiver blaugrüner Farbe auflöst.

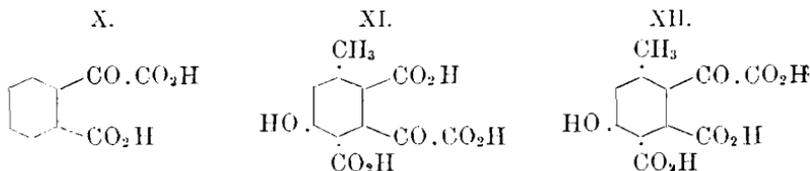
Die nähere Untersuchung ergab, daß dies Oxydationsprodukt die empirische Formel $C_{12}H_8O_7$ besitzt, also — verdoppelt — 2 Kohlenstoffatome mehr im Molekül enthalten würde als die Cochenillesäure, und daß es als Naphthochinon-Derivat von der Strukturformel VIII aufzufassen ist. Es ist ein Zwischenprodukt, das sich zur Cochenillesäure (Formel V) weiter abbauen läßt.



In ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten gleicht diese Substanz so sehr dem Isonaphthazarin (IX), daß es zweckmäßig erscheint, diese Ähnlichkeit auch im Namen zum Ausdruck zu bringen. Ich schlage deshalb die Benennung Carminazarin vor, die zugleich an die Herkunft aus Carminsäure erinnert.

Die Anwesenheit der Carboxylgruppe verleiht dem Carminazarin eine erhebliche Wasserlöslichkeit, die dem Isonaphthazarin fehlt; die auxochrom wirkende dritte Hydroxylgruppe vertieft die Farbe der alkalischen Lösung, die beim Isonaphthazarin blau ist, zu Blaugrün. In Ammoniak löst sich das Carminazarin ähnlich wie Isonaphthazarin mit violetter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst das erstere mit unrein olivbrauner, das letztere mit schmutzig rotbrauner Farbe. Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert beide unter Entfärbung; die Leukoverbindungen oxydieren sich in alkalischer Lösung an der Luft rasch wieder zu den ursprünglichen Farbstoffen.

Für das Isonaphthazarin ist sehr charakteristisch¹⁾, daß sich die tiefblaue, alkalische Lösung bei Zutritt von Sauerstoff rasch entfärbt unter Bildung von Phenylglyoxyl-*o*-carbonsäure (X). Ganz unter denselben Bedingungen entsteht aus Carminazarin Kresotinglyoxyl-dicarbonensäure, für welche die beider Formeln XI und XII zur Auswahl stehen.



Die in freiem Zustand farblose Säure löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, ein Umstand, der für die zweite Formel spricht, denn *o*- und *p*-Oxyketone, kaum aber *m*-Verbindungen, zeigen solche Farbumschläge.

Wie sich Phenylglyoxylcarbonsäure durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Phthalsäure spaltet, wird die Kresotinglyoxyldicarbonensäure in Kohlenoxyd und Cochenillesäure zerlegt.

Zincke und Ossenbeck²⁾ haben gezeigt, daß das Isonaphthazarin durch Oxydation mit Salpetersäure in das farblose, mit 2 Molekülen Wasser krystallisierende Tetraketon XIII übergeführt wird. Mit derselben Leichtigkeit und völlig glatt entsteht aus dem Carminazarin das Tetraketon XIV, das ebenfalls farblos ist und 2 Moleküle Wasser bindet. Es soll im Folgenden der Kürze halber Carminazarinchinon genannt werden.

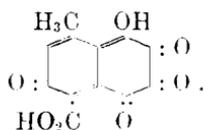


Auch das chemische Verhalten dieser Oxydationsprodukte ist ein analoges; sie sind ausgezeichnet durch die frappante Leichtigkeit, mit der sie sich wieder in Isonaphthazarin bzw. Carminazarin zurückverwandeln. Dies geschieht z. B. schon beim gelinden Erwärmen der Tetraketone, sowie beim Kochen der wäßrigen Lösung. Ein Unterschied zeigt sich nur im Verhalten gegen Alkalien. Während sich das Tetraketohydrönaphthalin in Natronlauge aufangs farblos löst, um

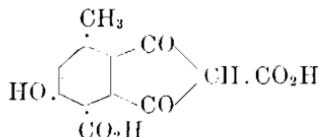
¹⁾ Zincke und Ossenbeck, Ann. d. Chem. **307**, 1 [1899].

²⁾ loc. cit.

dann die blaue Farbe des Isonaphthazarins zurückzubilden, löst sich das Carminazarin in Ammoniak, Soda und einer geringen Menge Natronlauge anfangs gelbbraun, auf Zusatz von mehr Natronlauge entsteht aber nicht die blaugrüne Nuance des Carminazarins, sondern eine rein kornblumenblaue Farbe, die bei Luftzutritt außerordentlich rasch verschwindet. Schließt man die Anwesenheit von Sauerstoff aus, so fällt auf Zusatz von Säure ein fleischfarbener Niederschlag aus, der einstweilen noch nicht näher untersucht ist. Man darf vermuten, daß die Hydroxylgruppe des Kresotinsäurerestes die Schuld an dieser Abweichung trägt, da sie Gelegenheit zur Bildung eines 2.6-Chinons gibt:



Es ist kaum nötig, zur Begründung der Konstitution des Carminazarins weiteres zuzufügen¹⁾. Der Abbau zur Cochenillesäure würde nur noch eine Formulierung als Carminon-dicarbonsäure zulassen:



Aber eine solche Substanz müßte spontan die Carboxylgruppe des 5-Ringes verlieren²⁾. Zudem schließen die äußeren Eigenschaften, vor allem der Farbcharakter, diese Strukturformel vollständig aus.

Für den Zusammenhang zwischen Carminsäure und Carminazarin ist nun von Wichtigkeit, daß eine mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung bei 0° oxydierte Carminsäurelösung zunächst kein Carminazarin enthält, sondern eine labile Zwischenstufe, aus der sich erst sekundär Carminazarin bildet. Während sich nämlich Carminazarin aus wäßriger Lösung leicht ausäthern läßt, gibt die ursprüngliche

¹⁾ Von der Diskussion der β -Naphthochinonformel,
$$\begin{array}{c}
 \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \\
 \diagdown \quad \diagup \\
 \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_2 : \text{O} \\
 \diagup \quad \diagdown \\
 \text{HO}_2\text{C} \quad \text{OH}
 \end{array}$$

kann hier Abstand genommen werden.

²⁾ Vergl. das Verhalten der Diketohydrindon-carbonsäure, W. Wislicenus, Ann. d. Chem. **246**, 347 [1888], und des von Landau synthetisch hergestellten Methyläthers der Carminondicarbonsäure. diese Berichte **33**, 2446 [1900].

Oxydationslösung an Äther nichts ab. Erst, wenn man die wäßrige Lösung einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt oder wenn man sie kurze Zeit erwärmt, enthält sie Carminazarin. Gleichzeitig entwickelt sich dabei Kohlendioxyd. Auch unter anderen Bedingungen bildet sich aus der Zwischenstufe leicht Carminazarin; auf Zusatz von Natriumacetat fällt aus der Oxydationslösung ein graubrauner Manganolack aus, der sich in kürzester Zeit unter Entwicklung von Kohlensäure in das Mangansalz des Carminazarins verwandelt. Ganz ähnlich ist die Erscheinung, wenn man die Fällung mit Barytwasser vornimmt.

Daraus glaube ich den Schluß ziehen zu müssen, daß die Oxydationslösung eine Carbonsäure mit sehr locker sitzender Carboxylgruppe enthält¹⁾. Ein geeigneter Ausdruck für dies Verhalten scheint mir eine der beiden nachfolgenden Formeln zu sein, zwischen denen zurzeit eine Entscheidung nicht möglich ist:



Eine solche β -Diketo- α -oxycarbonsäure müßte sehr leicht die im Chinonkern sitzende Carboxylgruppe verlieren und sodann unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms Carminazarin bilden.

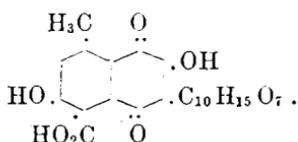
Bevor ich versuche, einen Schluß auf die Konstitution der Carminsäure zu ziehen, möge noch eine andere Beobachtung erwähnt werden, die geeignet ist, einiges Licht auf den Bau dieses komplizierten Farbstoffs zu werfen.

Oxydiert man Carminsäure sehr gelinde bei niedriger Temperatur in essigsaurer Lösung mit gefällttem Mangansuperoxyd, so verschwindet die Carminsäure-Farbe bald, die Lösung wird braungelb, und auch auf Zusatz von Natronlauge bleibt diese Farbe bestehen. Es ließ sich feststellen, daß bis zum völligen Verschwinden der Carminsäure genau ein Mol Mangansuperoxyd, also ein Atom Sauerstoff, verbraucht wird. Aus dieser niedrigsten Oxydationsstufe läßt sich nun die Carminsäure mit allergrößter Leichtigkeit regenerieren, wenn man die Lösung mit schwefliger Säure versetzt oder auch schon, wenn man sie ohne Zusatz eines Reduktionsmittels gelinde erwärmt. Wie sich also das Carminazarin zu Carminazarinchinon oxydieren läßt und sich aus diesem Oxydationsprodukt wieder zurückbildet, so entsteht

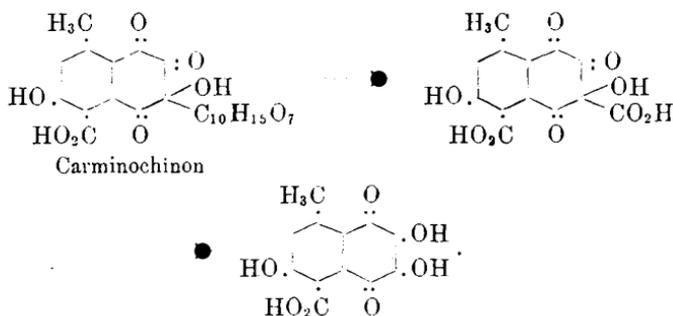
¹⁾ Zunächst könnte man wohl vermuten, daß die Lösung Carminazarinchinon enthalte, doch färbt sie sich mit überschüssigem Alkali nicht blau, sondern braunrot.

auch aus der Carminsäure unter Aufhebung des typischen Farbstoffcharakters eine Oxydationsstufe, die sich zum Farbstoff verhält wie Chinon zu Hydrochinon. Dies Oxydationsprodukt, das sich der großen Labilität wegen nicht in fester Form fassen lassen, möchte ich als Carminochinon bezeichnen.

Versucht man nun, sich auf Grund dieser Beobachtungen ein vorläufiges Bild von dem Bau der Carminsäure zu machen, und geht dabei von der empirischen Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ aus, die als ziemlich gesichert gelten kann, so erscheint die Carminsäure als ein Carminazarin, in welchem an Stelle einer Hydroxylgruppe sich der Rest $C_{10}H_{15}O_7$ befindet, besitzt also etwa die Konstitution¹⁾:

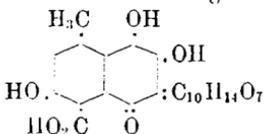


Der Verlauf der Oxydation, der über das Carminochinon zu der labilen Carbonsäure und schließlich zum Carminazarin führt, ist an der Hand dieser Formulierung leicht zu verstehen:



Man wird also zu der Annahme geführt, daß die Carminsäure nicht, wie man bisher vermutete, ein symmetrisches Gebilde ist, sondern daß sie aus zwei durchaus verschiedenen Gruppen besteht. Der eine Teil, der im wesentlichen den Farbstoffcharakter der Carminsäure bedingt, ist ein substituiertes Naphthochinon; die zweite

¹⁾ Über den Ort, den dieser Rest im Chinonkern einnimmt, läßt sich zurzeit nichts aussagen. Natürlich sind eine Anzahl Varianten möglich, z. B.



Es wäre verfrüht, darüber jetzt zu diskutieren.

Hälfte aber kann nach der Art ihrer Zusammensetzung unmöglich eine aromatische Verbindung sein, sie mag der aliphatischen oder hydroaromatischen Reihe angehören; das ist eine Frage, die augenblicklich noch gänzlich unbeantwortet bleiben muß.

Vor allem ist es nötig, Umschau zu halten, ob sich diese Aufstellung mit dem experimentellen Material, das bisher bei dem Studium der Carminsäure herbeigeschafft worden ist, widerspruchslos verträgt.

Die Carminsäure bildet zwei Reihen von Salzen¹⁾; solche, die ein Äquivalent Metall enthalten, und Neutralsalze, in denen 3 Wasserstoffatome substituiert sind; dagegen kennt man eine Hexabenzoylverbindung¹⁾ und ein Acetylderivat²⁾, das vielleicht 8 Acetylgruppen enthält. Dies stimmt durchaus mit der oben gegebenen Carminsäure-Formel überein, denn es kommen für die Salzbildung zuerst das Carboxyl und dann die zwei phenolischen Hydroxyle in Betracht; die Hydroxyle der zweiten Hälfte sind aliphatisch gebunden, also nicht salzbildend, treten aber mit Acylierungsmitteln in Reaktion³⁾.

Die Einwirkung von Brom auf Carminsäure verläuft in mehreren Phasen⁴⁾. Das erste faßbare Reaktionsprodukt, Dibrom-carminsäurehydrobromid, $C_{22}H_{21}Br_3O_{13}$, ein citronengelber, in Alkalien mit gelbbrauner Farbe löslicher Stoff entsteht durch gleichzeitige Substitution und Addition, und hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Carminochinon; er geht durch Abspaltung von Bromwasserstoff und Kohlensäure in die Decarboxy-dibrom-carminsäure, $C_{21}H_{20}Br_2O_{11}$ über; durch energische Einwirkung von Brom erfolgt sodann die Spaltung, die zum β -Bromcarmin führt. Für diese Substanz hat die Naphthochinon-Formel von v. Miller und Rhode (Formel III, S. 1613) nunmehr außerordentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Die oxydative Aufspaltung und die Sprengung, welche die Carminsäure durch Brom erleidet, sind Vorgänge, die in analogem Sinne verlaufen.

Schließlich mag noch erwähnt werden, daß das Coccinin, welches Hlasiwetz und Grabowski⁵⁾ aus der Carminsäure durch Kalischmelze erhalten haben, und in dessen Molekül man bisher 14 oder 16 Kohlenstoffatome annahm, möglicherweise die Zusammensetzung

¹⁾ Liebermann, Höring und Wiedermann, diese Berichte **33**, 149 [1900].

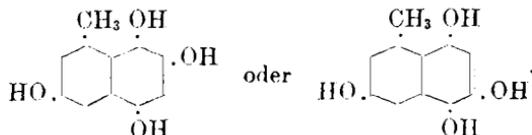
²⁾ v. Miller und Rhode, ebenda **30**, 1759 [1897].

³⁾ Mit Methylsulfat in alkalischer Lösung entsteht eine Dimethyl-carminsäure, über die später berichtet werden wird. Alkoholische Hydroxylgruppen werden bekanntlich nach dieser Methode nicht methyliert.

⁴⁾ Liebermann, diese Berichte **33**, 149 [1900].

⁵⁾ Ann. d. Chem. **141**, 329 [1867].

$C_{11}H_{10}O_4$ und die Konstitution eines Methyl-tetraoxy-naphthalins besitzt:



Die analytischen Befunde sowohl beim Coccinin selbst¹⁾ wie bei seiner Acetylverbindung²⁾ würden durchaus nicht dagegen sprechen.

$C_{11}H_{10}O_4$. Ber. C 64.04, H 4.89.

Für Coccinin: Gef. » 64.03, » 4.3—4.8.

$C_{11}H_6O_4(COCH_3)_4$. Ber. » 60.94, » 4.84.

Für Acetylverbindung: Gef. » 61.07, » 4.65.

Auch die Eigenschaften des Coccinins, vor allem seine Neigung, in alkalischer Lösung durch Autoxydation farbig zu werden, machen diese Annahme nicht unwahrscheinlich. Von diesem Standpunkt aus verdient das Coccinin, dessen Entdeckung bisher zur Aufklärung der Carminsäure nichts beigetragen hat, erneutes Interesse.

So lassen sich also alle diese Experimentalergebnisse unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt bringen, wenn man die von mir versuchsweise aufgestellte Konstitutionsformel der Carminsäure zu Grunde legt. Aber man muß sich fragen, wie ein so großer Rest $C_{10}H_{15}O_7$ bei allen Abbaureaktionen übersehen werden konnte, während der aromatische Teil des Carminsäure-Moleküls — als Nitrocococussäure, Coccinin, Bromcarmin, Cochenillesäure und Carminazarin — der Isolierung niemals ernstliche Schwierigkeiten bot. Offenbar rührt dies daher, daß jene zweite Hälfte bei allen Spaltungen entweder zerstört oder doch in eine Form übergeführt wird, die das Auffinden und die Charakterisierung im höchsten Maße erschwert.

Neben Nitrocococussäure entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure eine große Menge Oxalsäure; dieselbe Säure und außerdem Bernsteinsäure erhielten Hlasiwetz und Grabowski bei der Kalischmelze³⁾; bei der Bromierung der Carminsäure finden sich neben Bromcarmin in reichlicher Quantität harzige Stoffe, die sich nicht definieren lassen.

Bei der Oxydation der Carminsäure zu Carminazarin mit Kaliumpermanganat konnte nun keineswegs die zweite Hälfte des Carminsäuremoleküls vollkommen verbrannt worden sein; denn, wie schon mitgeteilt, verbraucht man zu dieser Operation nur 7—8 Äquivalente

¹⁾ Hlasiwetz loc. cit.

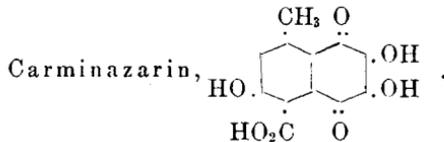
²⁾ H. Fürth, diese Berichte **16**, 2169 [1883].

³⁾ Dieser Versuch ist allerdings mit wenig reinem Material angestellt worden und erlaubt daher keine sicheren Schlüsse.

Sauerstoff, und es mußte sich also in der wässrigen Lösung nach Entfernung des Carminazarins ein Oxydationsprodukt dieses Restes auffinden lassen.

Dieser Schluß erwies sich als richtig. Oxydiert man reine krystallisierte Carminsäure der leichteren Aufarbeitung wegen mit Bariumpermanganat und Schwefelsäure und entfernt dann das Carminazarin und Mangan durch Ausfällen mit Baryt, so läßt sich aus der Lösung in guter Ausbeute ein in Wasser äußerst leicht lösliches Bariumsalz isolieren, das bisher leider nicht zur Krystallisation zu bringen war. Diesem Salz liegt eine farblose amorphe Säure zu Grunde, die an feuchter Luft zerfließt und sich auch in Alkohol spielend löst. Sie konnte durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther gereinigt werden. Wenn auch wegen der unerfreulichen Eigenschaften dieser Substanz eine Garantie für vollkommene Reinheit nicht gegeben ist, so bestätigte doch die Analyse die Erwartungen, denn es ergab sich das Atomverhältnis von C:O:H wie 1:1:1.8. Die weitere Untersuchung dieses Stoffes wird ergeben, welcher Verbindungsklasse derselbe angehört.

Experimenteller Teil.



Ein quantitativer Versuch, der angestellt wurde, um zu ermitteln, wie viel Permanganat zur Oxydation der Carminsäure in schwefelsaurer Lösung verbraucht wird, ergab, daß schon nach Zusatz von 6 Sauerstoffäquivalenten der größte Teil der Carminsäure zerstört ist. Die Farbe ist dann gelb geworden, und eine Probe gibt mit Natronlauge nur mehr schwach violetten Farbenton. Nach weiteren 1—2 Sauerstoffäquivalenten ist der Rest der Carminsäure verschwunden. Später verlangsamt sich die Oxydation mehr und mehr, und die Farbe des Permanganats, die anfangs momentan verschwindet, bleibt in der Kälte längere Zeit bestehen.

Zur Darstellung von Carminazarin löst man 15 g Carminsäure¹⁾ in 300 ccm Wasser, kühlt auf 0° ab, versetzt mit 45 ccm verdünnter Schwefelsäure, die 2 Mol im Liter enthält, und tropft unter heftigem Rühren eine verdünnte Lösung von 7 g Kaliumpermanganat zu. Eine Probe der honiggelben Lösung wird nun auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr carmoisinrot, sondern braunrot. Hierauf er-

¹⁾ Präparat »Kahlbaum«.

wärmt man $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad, wobei die Lösung stark nachdunkelt und Kohlendioxyd entwickelt. Man zieht sodann im Flüssigkeits-Extraktionsapparat solange mit Äther aus, bis dieser sich nicht mehr gelb färbt. Ein Teil des Carminazarins krystallisiert bereits während dieser Operation aus der kochenden Ätherlösung aus, in prächtigen dunkelroten Krystalldrusen, die an der Luft unter Aufnahme von Wasser zerfallen und eine granatrote Farbe annehmen. Der Rest wird durch Abdestillieren des Äthers gewonnen. Zur Reinigung krystallisiert man die Substanz aus heißem Wasser um und erhält sie auf diese Weise in schönen granatroten Nadeln, die 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Ausbeute an reinem umkrystallisiertem Präparat betrug bei mehreren Versuchen stets 3.3—3.5 g.

Beim Trocknen im Vakuum¹⁾ bei 100° verliert die Substanz ihr Krystallwasser und nimmt dadurch gelbbraune Farbe an.

Carminazarin ist in kochendem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich²⁾ mit gelbroter Farbe, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Eisessig, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin. Es zersetzt sich, ohne scharfen Schmelzpunkt zu zeigen, bei 240—250° unter Schwärzung.

0.1684 g Sbst. (lufttrocken): 0.2649 g CO₂, 0.0724 g H₂O. — 0.2261 g Sbst.: 0.3851 g CO₂, 0.0946 g H₂O. — 0.2411 g Sbst. verloren im absoluten Vakuum bei 100°: 0.0513 g H₂O.

C ₁₂ H ₈ O ₇ + 4H ₂ O.	Ber. C 42,85,	H 4,80,	Krystallwasser 21,42.
	Gef. » 42,90, 43,19,	» 4,80, 4,68,	» 21,28.

0.1898 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrocknet): 0.3793 g CO₂, 0.0521 g H₂O.

C ₁₂ H ₈ O ₇ .	Ber. C 54,52, H 3,05.
	Gef. » 54,50, » 3,07.

Die wäßrige Lösung des Carminazarins färbt sich auf Zusatz von wenig Kalilauge blaurot, mit einem Überschuß von Lauge blaugrün. Die blaurote Lösung enthält ein Monokaliumsalz C₁₂H₇O₇K.

Zur Darstellung desselben versetzt man eine erkaltete, übersättigte, wäßrige Lösung von Carminazarin mit konzentrierter Kaliumacetatlösung. Beim Abkühlen mit Eis scheidet sich ein krystallwasserhaltiges Salz in goldgelben Nadeln aus, das an der Luft unter Dunkelfärbung verwittert. Vollständig verliert es aber das Krystallwasser erst bei 100° im Vakuum und wird dabei braunviolett. Übergießt man das gelbe Salz mit heißem Wasser, so verwandelt es sich in ein wasserärmeres Hydrat von violetter Farbe, das sich nur schwer in Wasser löst. Beim Erkalten krystallisiert dann das gelbe

¹⁾ Das Trocknen der in dieser Abhandlung beschriebenen, zum Teil sehr hygroskopischen Präparate geschah stets im Hochvakuum der Quecksilberpumpe; man spart dadurch sehr viel Zeit.

²⁾ Unreine Präparate besitzen eine erheblich größere Löslichkeit.

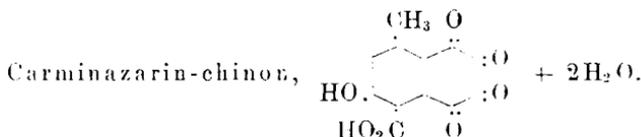
Salz wieder aus. Zur Analyse wurde die völlig getrocknete Substanz verwandt.

0.1908 g Subst.: 0.0551 g K_2SO_4 .

$C_{12}H_7O_7K$. Ber. K 12.96. Gef. K 12.97.

In Ammoniak löst sich Carminazarin mit stumpf violetter, in konzentrierter Schwefelsäure mit braunoliver Farbe.

Durch Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure wird die Lösung des Carminazarins entfärbt; versetzt man dann mit Natronlauge, so erscheint bei Luftzutritt rasch wieder die blaugrüne Farbe. Auch die ätzalkalische, rascher die ammoniakalische Lösung läßt sich durch Zinkstaub reduzieren und nimmt einen gelboliven Ton an, der durch Autoxydation wieder grün wird.



1 g fein gepulvertes Carminazarin wird mit 5 ccm Eisessig zerrieben, dazu gibt man 2 ccm 50-prozentige Salpetersäure. Die Substanz geht schnell unter Braunfärbung und Entwicklung von Stickoxyden in Lösung. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation kleiner, flacher, fast farbloser oder schwach gelber, meist kreuzweise verwachsener Prismen. Man befördert die Ausscheidung der Krystalle durch Reiben, läßt dann noch 2 Stunden stehen, saugt ab und wäscht mit Eisessig und Äther nach. Ausbeute 0.9 g. Die Substanz ist unlöslich in Eisessig, Äther, Benzol und Chloroform, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Bei gelindem Erwärmen der trocknen Substanz, sowie beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig bildet sich Carminazarin zurück. Sie läßt sich ähnlich wie das Chinon des Isonaphthazarins¹⁾ aus Salpetersäure umkrystallisieren und wird dabei farblos, doch ist diese Operation wegen der großen Löslichkeit sehr verlustreich. Auch das nicht umkrystallisierte Präparat ist analysenrein. Die zwei Wassermoleküle sind äußerst fest gebunden; auch bei 14-tägigem Stehen im Vakuum über Phosphorpentoxyd verlor die Substanz nicht an Gewicht.

0.3008 g Subst.: 0.5305 g CO_2 , 0.0936 g H_2O .

$C_{12}H_6O_7 + 2H_2O$. Ber. C 48.31, H 3.38.

Gef. » 48.10, » 3.48.

Mit Ammoniak, Soda oder wenig Natronlauge färbt sich die farblose wäßrige Lösung des Tetraketons gelbbraun; auf Zusatz stei-

¹⁾ Zincke und Ossenbeck, Ann. d. Chem. **307**, 20.

gender Mengen Natronlauge wird die Farbe erst grün, dann rein kornblumenblau. Diese blaue Lösung wird bei Luftzutritt mit außerordentlicher Geschwindigkeit gebleicht.

Schließt man Sauerstoff aus, so fällt beim Ansäuern aus der blauen alkalischen Lösung ein fleischroter, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der noch nicht näher untersucht ist.



1 g Carminazarin wurde in 20 ccm heißem Wasser gelöst, Natronlauge bis zum Auftreten der blaugrünen Farbe zugegeben und bei einer Temperatur von 60–70° ein lebhafter Sauerstoffstrom durchgeschickt. Nach etwa 1/2 Stunde ist die Farbe braun geworden. Man übersättigt nach dem Erkalten mit Salzsäure und schüttelt wiederholt mit Äther aus. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibt die Säure in bräunlich gefärbten, radial angeordneten Nadelchen. Die Ausbeute beträgt nahezu 1 g. Die Substanz löst sich sehr leicht in Äther, Essigester, Eisessig und heißem Wasser, ziemlich leicht auch in kaltem Wasser. Zusatz von Salzsäure vermindert die Löslichkeit erheblich. Zur Analyse wurde die Säure mit Blutkohle behandelt und aus heißem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkristallisiert. Man erhält sie so in farblosen Nadeln, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Sie wurde im Vakuum bei 65° getrocknet. Die wasserfreie Säure ist äußerst hygroskopisch; sie schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung unscharf bei 230°.

0.2591 g Sbst. (lufttrocken) verloren im Vakuum bei 65°: 0.0306 g.

$C_{11}H_8O_8 + 2H_2O$. Ber. H_2O 11.84. Gef. H_2O 11.81.

0.1657 g Sbst. (wasserfrei): 0.2995 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.2089 g Sbst.: 0.3765 g CO_2 , 0.0592 g H_2O .

$C_{11}H_8O_8$. Ber. C 49.23, H 3.01.

Gef. » 49.30, 49.15, » 3.31, 3.17.

Kresotinglyoxyldicarbonsäure färbt sich wie Cochenillesäure mit Eisenchlorid in wässriger Lösung braunrot, in alkoholischer Lösung braun. In Alkali löst sie sich mit gelber Farbe.

Titration (Indicator Phenolphthalein): 0.1863 g Sbst. verbrauchen 30.0 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH. Berechnet für 3-basisch 20.9 ccm. Der Farbumschlag erfolgt von schwachgelb nach himbeerrot — Mischfarbe aus der Färbung des Phenolphthaleins und der Eigenfarbe — und ist genügend scharf.

0.5 g Säure und 0.3 g Phenylhydrazin wurden mit ca. 15 ccm Wasser eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Stehen

scheiden sich im Verlauf mehrerer Tage gelblich-weiße krystallinische Krusten ab, die in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform unlöslich, in Essigester und heißem Wasser löslich, in Methylalkohol sehr leicht löslich sind. Zur Analyse wurde die Substanz aus einem Gemisch von Methylalkohol und Chloroform umkrystallisiert und bildete dann fast farblose, quadratische Blättchen. Nach Eigenschaften und Analyse liegt das Phenylhydrazinsalz des Phenylhydrazons,

$C_6H(CH_3)(OH)(CO_2H).C(:N.NH.C_6H_5).CO_2H + C_6H_5.NH.NH_2$,
vor. Der salzartig gebundene Teil des Phenylhydrazins läßt sich der alkalischen Lösung durch Äther entziehen.

0.1139 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 714 mm).

$C_{23}H_{22}O_7N_4$. Ber. N 12.05. Gef. N 12.08.

Überführung in Cochenillesäure.

1 g Kresotinglyoxydicarbonsäure wurde in 15 g konz. Schwefelsäure gelöst und im Wasserbade bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt, was etwa 3 Stunden erforderte. Nach dem Erkalten gießt man auf Eis und isoliert die Cochenillesäure durch wiederholtes Ausäthern. Sie wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure gereinigt und durch Eisenchlorid-Reaktion, den bei 224—225° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch Analyse identifiziert. Sehr charakteristisch ist auch das von Liebermann und Voswinckel beschriebene Bariumsalz, das beim Erhitzen der in der Kälte bereiteten klaren Lösung herauskrystallisiert.

0.1995 g Sbst.: 0.3660 g CO_2 , 0.0624 g H_2O .

$C_{10}H_8O_7$. Ber. C 49.94, H 3.34.

Gef. » 50.03, » 3.50.

Nebenprodukt bei der Oxydation der Carminsäure.

8 g reinste krystallisierte Carminsäure wurden in 175 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und bei 0° mit 3.6 g Bariumpermanganat oxydiert. Die noch eiskalte Lösung ließ man in kalte überschüssige Barytlösung (35 g Barythydrat in 1200 ccm Wasser) unter Umschütteln einfließen, wobei sich ein graubrauner, pulveriger Niederschlag ausschied, der in kurzer Zeit unter Umwandlung in das Mangansalz des Carminazarins olivbraune Färbung annahm. Da wir beobachteten, daß sich dieser Niederschlag an der Luft allmählich oxydiert, wurde die Fällung in einer Wasserstoff-Atmosphäre vorgenommen. Man saugt hierauf ab und verarbeitet die Fällung auf Carminazarin, indem man sie mit überschüssiger kalter, verdünnter Schwefelsäure umsetzt und das Filtrat vom Bariumsulfat mit Äther

im Extraktionsapparat behandelt. Die Ausbeute an Carminazarin ist nach diesem Verfahren sehr reichlich: sie betrug 2 g.

Das barythaltige Filtrat des Carminazarinlacks, das schwach rosa gefärbt ist, wurde durch Einleiten der eben nötigen Menge Kohlen- säure neutralisiert, vom Bariumcarbonat abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Man erhielt auf diese Weise 2 g eines fast farblosen Bariumsalzes, das mit 50 ccm kaltem Wasser digeriert wurde. Ein sehr kleiner Teil bleibt dabei ungelöst. Die Lösung wurde mit der zur Fällung des Bariums eben nötigen Menge Schwefelsäure versetzt und das Filtrat im Vakuum verdampft. Es hinterbleibt ein Sirup, der sich in wenig absolutem Alkohol unter Hinterlassung weniger Flocken auflöst. Durch Eintropfen in absoluten Äther fallen creme- farbige Flocken aus, die ein zweites Mal derselben Reinigung unter- worfen wurden. Die Substanz bildet dann ein fast farbloses Pulver, das sich in Wasser mit saurer Reaktion spielend löst und auch auf Zusatz von Natronlauge farblos bleibt. Da vorerst keine weitere Reinigungsmethode aufgefunden wurde, wurde das Präparat bei 65° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0.2110 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.1157 g H₂O.

Daraus berechnet sich das Atomverhältnis C : O : H = 1 : 0.94 : 1.75.

Carminochinon.

Wenn man eine wäßrige Carminsäurelösung unter Zusatz von Essigsäure mit Mangansuperoxydpaste schüttelt, so lassen sich deutlich zwei Phasen des Oxydationsvorganges unterscheiden. Die Carmin- farbe verschwindet sehr bald, die Lösung wird braungelb und behält diese Farbe auch auf Zusatz von Natronlauge. Leitet man nun schweflige Säure ein, so regeneriert sich sehr rasch wieder die gelb- rote Farbe der Carminsäure, und bei richtig bemessener Menge des Oxydationsmittels läßt sich leicht konstatieren, daß die Intensität der Farbe dieselbe geblieben ist wie bei einer Probe derselben Lösung, die diesem Oxydations- und Reduktionsprozesse nicht unterworfen wurde. Ein Überschuß des Oxydationsmittels aber zerstört das Carminochinon ziemlich schnell; immerhin ist deutlich bemerkbar, daß die zweite Phase der Oxydation mit erheblich geringerer Ge- schwindigkeit verläuft. Die Lösung bleibt braungelb, wird etwas heller, läßt sich aber dann nicht mehr zu Carminsäure reduzieren.

Läßt man die Lösung des Carminochinons einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, oder erwärmt man sie kurze Zeit auf dem Wasserbade, so wird ebenfalls Carminsäure zurückgebildet. Aber der Farbton ist dann stumpfer und brauner. Dabei entsteht also ein

Nebenprodukt, offenbar in der Weise, daß, während ein Teil des Carminochinons reduziert wird, ein zweiter der Oxydation anheimfällt.

10 g Carminsäure wurden in 400 cem 10-prozentiger Essigsäure gelöst und bei -4° eine sehr fein verteilte Mangansuperoxyd-Paste, deren Gehalt vorher durch Titration bestimmt wurde, unter Turbinieren in sehr kleinen Portionen langsam zugesetzt. Durch Tüpfelproben, am besten auf Filtrierpapier, die mit Natronlauge versetzt wurden, beobachtete man das allmähliche Verschwinden der Carminsäure, und mit großer Schärfe ließ sich feststellen, daß alle Carminsäure eben aufgebraucht war, als ein Mol Mangansuperoxyd eingebracht war. Hierauf wurde Schwefeldioxyd eingeleitet und nach beendeter Reduktion der Überschuß der schwefligen Säure durch Erwärmen im Vakuum auf 30° wieder verjagt. Alsdann wurde die Lösung verdünnt und mit Bleiacetat gefällt. Aus dem violetten Bleilack wurde nach bekanntem Verfahren¹⁾ in alkoholischer Suspension die Carminsäure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Sie zeichnete sich durch einen großen Reinheitsgrad und gute Krystallisationskraft aus und wurde durch Analyse identifiziert.

Hrn. Dr. A. Hamburger, der mich bei dieser Arbeit mit ebenso viel Eifer wie Geschick unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

249. A. Skita: Über die Reduktion von α,β -ungesättigten Ketonen und Aldehyden.

[Aus dem Chem.-techn. Institut der Technischen Hochschule in Karlsruhe.]

(Eingegangen am 27. April 1909.)

[Nach Versuchen mit den Hltn. J. von Bergen und E. Schloßberger.]

Wie demnächst im Anschluß an die von mir kürzlich mitgeteilte Naphthen-Synthese²⁾ berichtet werden soll, lassen sich die Ester der Cyclohexanon-carbonsäuren, der Sabatierschen Reduktion über Nickel unterworfen, direkt zu Estern von Naphthen-carbonsäuren reduzieren.



¹⁾ Schunck und Marchlewski, diese Berichte **27**, 2980 [1894].

²⁾ Diese Berichte **41**, 2941 [1908].