

$C_{24}H_{14}N_2O$  (bei  $110^\circ$  getrocknet). Ber. C 83.24, H 4.06.  
Gef. » 83.88, » 4.23.

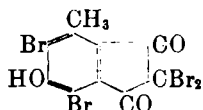
Hr. Dr. G. Schöler hat mich bei diesen Versuchen aufs beste unterstützt.

Freiburg i. B.

## 220. G. Rohde und G. Dorf Müller: Über die Konstitution des $\beta$ -Bromcarmins.

[Aus dem Organisch-chemisch. Laborat. der K. Techn. Hochschule zu München.]  
(Eingeg. am 25. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Voswinkel.)

Unter den älteren Spaltungsprodukten der Carminsäure sind die beiden Bromcarmine von besonderem Interesse. Will und Leymann, welche sie zum ersten Mal erhielten<sup>1)</sup>, ermittelten ihre empirische Zusammensetzung und stellten eine Reihe von Derivaten derselben dar, unter welchen die Methyl-dibrom-oxy-phthalsäure von besonderer Bedeutung ist<sup>2)</sup>. Unter Berücksichtigung der Konstitution dieser Säure und der empirischen Zusammensetzung des  $\alpha$ -Bromcarmins vermuteten W. v. Miller und Rohde in letzterem ein bromiertes Diketohydrinden von der Konstitution



und stützten diese Ansicht durch den Nachweis, daß das  $\alpha$ -Bromcarmin beim Kochen mit Sodalösung (neben anderweitigen Veränderungen) eine partielle Spaltung in Bromoform und Methyl-dibrom-oxy-phthalsäure erfährt<sup>3)</sup>. Das  $\beta$ -Bromcarmin hingegen fassen sie als substituiertes Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon auf. Es gelang ihnen nämlich, dasselbe in einer der Überführung von Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon in Dibrom-diketohydrinden<sup>4)</sup> vergleichbaren Weise zum  $\alpha$ -Bromcarmin abzubauen<sup>5)</sup>; ferner lieferte es bei der Reduktion mit Zinkstaub in

<sup>1)</sup> Diese Berichte **18**, 3182 [1885].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **18**, 3187 und 3191 [1885].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 2663 [1893].

<sup>4)</sup> Zincke, diese Berichte **21**, 2381 [1888].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **26**, 2653, 2667 [1893].

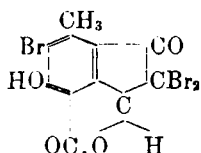
alkalischer Lösung ein Reduktionsprodukt, dessen Acetylverbindung auf die Formel



hinwies<sup>1)</sup>.

Gegenüber der Auffassung von W. v. Miller und Rohde betrachten Liebermann und Voswinckel<sup>2)</sup> das  $\beta$ -Bromcarmin als ein Inden-Derivat.

Geht man auf diese Ansicht ein, so läßt sich, allerdings mit der Einschränkung, daß die Farbigkeit des  $\beta$ -Bromcarmins dadurch nicht recht erklärt wird, zunächst die von Liebermann und Voswinckel zur Diskussion gestellte Formel



in Betracht ziehen.

In dieser Beziehung erlaubte schon eine von uns dargestellte Acetylverbindung des  $\beta$ -Bromcarmins eine Entscheidung. Man erhält diese Verbindung, wenn man  $\beta$ -Bromcarmin unter Erwärmen in Essigsäureanhydrid löst und nach Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure noch einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten scheiden sich dann reichlich gelbe Nadelchen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Benzol bei 229° schmelzen.

I. 0.1540 g Sbst.: 0.1978 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1428 g Sbst.: 0.1828 g CO<sub>2</sub>, 0.0282 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1115 g Sbst.: 0.1427 g CO<sub>2</sub>, 0.0219 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1537 g Sbst.: 0.1647 g AgBr. — V. 0.1428 g Sbst.: 0.1528 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. C	35.02,	34.91,	34.90,	—	—
» H	2.22,	2.19,	2.18,	—	—
» Br	—	—	—	45.54,	45.51.

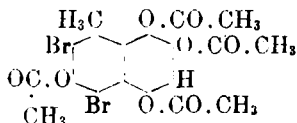
Im Gegensatz zum  $\beta$ -Bromcarmin ist die Acetylverbindung nicht mehr sauer. Durch Kochen mit konzentriertem, alkoholischem Kalü wird sie in  $\beta$ -Bromcarmin zurückverwandelt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **26**, 2654 [1893].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **30**, 1731 [1897]; **42**, 1922 [1909].

Aus der Zusammensetzung der Acetylverbindung ergibt sich, daß die von Liebermann und Voswinckel für das  $\beta$ -Bromcarmin zur Diskussion gestellte Formel nicht in Betracht kommen kann, denn die davon ableitbaren Acetylverbindungen scheiden sämtlich schon auf Grund dieser Zusammensetzung aus<sup>1)</sup>. Aber auch die übrigen a priori noch aufstellbaren Inden-Formeln für das  $\beta$ -Bromcarmin sind ausgeschlossen, teils ebenfalls auf Grund der Acetylverbindung, teils auf Grund des schon erwähnten Reduktions- und Acetylierungsproduktes.

Dem letzteren Produkt hatten W. v. Miller und Rohde die Formel



beigelegt. Da sie aber bei einer späteren Darstellung der Verbindung einen wesentlich höheren Bromgehalt fanden (noch nicht veröffentlichte Beobachtung), so wiederholten wir die Darstellung abermals: 10 g  $\beta$ -Bromcarmin wurden mit der 20-fachen Menge Wasser und 10 g einer 20-prozentigen Natronlauge in Lösung gebracht und zu dieser Lösung unter Erwärmen weitere 90 g einer 20-prozentigen Natronlauge zugefügt, wobei ein Teil des Natriumsalzes ausfiel. Die auf 42° abgekühlte Flüssigkeit wurde unter Einleiten von Wasserstoff mit 20 g Zinkstaub versetzt und die Lösung des Reduktionsproduktes, dessen Bildung sich unter einem Farbenwechsel von Rot in Grüngelb vollzog, mitsamt dem Zinkstaub in eine gekühlte Mischung von 80 g konzentrierter Schwefelsäure und 400 g Wasser gegossen. Das als ein weißgrauer Niederschlag ausfallende Reduktionsprodukt wurde mit viel Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach einmaligem Waschen mit Wasser zum größten Teil abdestilliert und der Rest im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure abgedunstet. Die grau bis dunkelbraun gefärbte Substanz wurde gleich im nämlichen Kolben der Acetylierung mit 35 g geschmolzenem Natriumacetat und 70 g Essigsäureanhydrid bei 140—145° unterworfen. Nach dreistündigem Erhitzen wurde der Kolbeninhalt in viel Wasser eingetragen. Die Robsubstanz, die größtenteils erst nach längerem Stehen fest wird und getrocknet eine grauweiße Masse darstellt (ca. 12 g), löst sich leicht in siedendem Benzol und krystallisiert daraus in haarfeinen Nadelchen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren erhält man ein rein weißes Produkt, das bei 208° schmilzt. Ausbeute 6 g.

<sup>1)</sup> Vergl. Dorf Müller: Über die Konstitution des  $\beta$ -Bromcarmins. Von der K. Techn. Hochschule zu München genehmigte Dissertation 1910.

I. 0.1662 g Sbst.: 0.2645 g CO<sub>2</sub>, 0.0519 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1523 g Sbst.: 0.2422 g CO<sub>2</sub>, 0.0467 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1580 g Sbst.: 0.1229 g AgBr. — IV. 0.2455 g Sbst.: 0.1937 g AgBr.

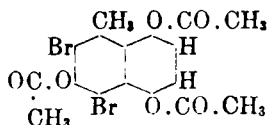
	I.	II.	III.	IV.
Gef. C	43.40,	43.37,	—	—
> H	3.46,	3.40,	—	—
> Br	—	—	33.03,	33.50.

W. v. Miller und Rohde fanden folgende, noch nicht veröffentlichte Werte:

I. 0.2417 g Sbst.: 0.3842 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2463 g Sbst.: 0.3897 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.2506 g Sbst.: 0.3984 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1822 g Sbst.: 0.1422 g AgBr. — V. 0.1813 g Sbst.: 0.1524 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. C	43.35,	43.15,	43.35,	—	—
> H	3.17,	3.19,	3.45,	—	—
> Br	—	—	—	33.21,	33.27.

Diese Zahlen lassen sich, wenn man gleichzeitig das Verhalten des Reduktions- und Acetylierungsproduktes berücksichtigt (vergl. weiter unten), mit einer Inden-Formel für das  $\beta$ -Bromcarmin nicht in Einklang bringen. Erteilt man dagegen dem  $\beta$ -Bromcarmin die Naphthochinon-Formel von W. v. Miller und Rohde, so gelangt man zu einer befriedigenden Deutung, wenn man bei der Reduktion nicht nur den Austausch eines Bromatoms, sondern auch eines Hydroxyls gegen Wasserstoff annimmt<sup>1)</sup>. Die Konstitution des Reduktions- und Acetylierungsproduktes wird dann durch die Formel:



ausgedrückt.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 43.04, H 2.95, Br 33.75.

Unterwirft man das Reduktions- und Acetylierungsprodukt der Einwirkung einer alkalischen Wasserstoffsperoxydlösung, so erfährt es gleichzeitige Verseifung und Oxydation. 2 g des Produkts wurden zu diesem Zwecke in 63 g 20-prozentiger Natronlauge suspendiert und portionsweise, unter Erwärmen bis zur Siedehitze, 31 g einer 3-prozentigen Wasserstoffsperoxydlösung zugefügt. Die Verseifung und Oxydation geht unter Rotfärbung und allmählicher Abscheidung

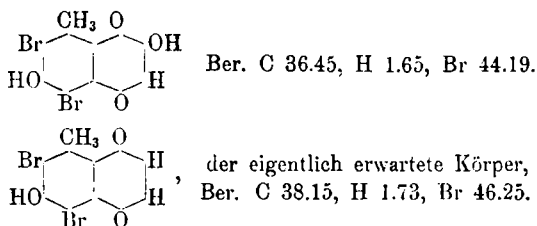
<sup>1)</sup> Einen analogen Austausch von Hydroxyl gegen Wasserstoff haben Zincke und Ossenbeck bei der Reduktion des Tetraoxy-naphthalins beobachtet. Ann. d. Chem. 307, 6.

braunroter Nadelchen rasch vor sich. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und der mit wenig Wasser ausgewaschene Niederschlag in lauwarmem Wasser gelöst. Verdünnte Schwefelsäure fällt das Produkt der Verseifung und Oxydation als einen gelben Niederschlag, der roh bei 256° schmolz. Ausbeute 1 g. Er ist in siedendem Aceton mit gelber Farbe sehr schwer löslich und scheidet sich daraus beim Verdunsten der Lösung in orangefarbenen Prismen aus, die bei 258° schmolzen. Ausbeute 0.7 g. Die Analyse dieses Körpers lieferte Zahlen, welche darauf hinweisen, daß bei der Bildung desselben nicht nur Verseifung und Rückbildung des Chinon-Sauerstoffs, sondern gleichzeitig auch eine Sauerstoff-Aufnahme stattgefunden hat.

I. 0.1753 g Sbst.: 0.2374 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1422 g Sbst.: 0.1914 g CO<sub>2</sub>, 0.0280 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1832 g Sbst.: 0.2468 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1207 g Sbst.: 0.1246 g AgBr. — V. 0.1577 g Sbst.: 0.1624 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Gef. C	36.93,	36.71,	36.74,	—	—
» H	2.15,	2.18,	(2.8)	—	—
» Br	—	—	—	43.91,	43.81.

Da nun die Eigenschaften des erhaltenen Produkts jenen des  $\beta$ -Bromcarinins sehr ähnlich sind und beide Verbindungen offenbar derselben Körperklasse angehören, lag der Gedanke an die Regenerierung eines Hydroxyls sehr nahe. Der Eintritt von Hydroxyl in einen Chinonkern steht ja nicht ohne Analogie da<sup>1)</sup>. In der Tat stimmen die erhaltenen Analysenwerte ausreichend zu einer Formel, die dem Ausdruck gibt:



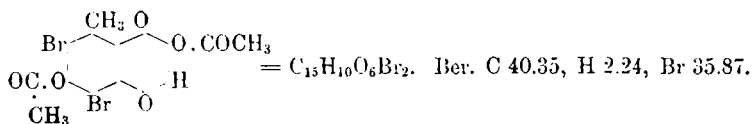
Die im Anschluß hieran durchgeführte Acetylierung dieser Verbindung und die darauffolgende Verseifung stützt die gemachten Annahmen. Die Acetylierung wurde unter Verwendung von 1.2 g Substanz mittels Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure bei 100° ausgeführt. Aus der erkaltenden Lösung schied sich reichliche Mengen grüngelber Nadeln aus, die roh bei

<sup>1)</sup> Korn, diese Berichte **17**, 3020 [1888]; Mylius, diese Berichte **18**, 469 [1889]; Kowalski, diese Berichte **25**, 1658 [1892].

232° und nach Umkrystallisieren aus heißem Alkohol, worin sie sich schwer lösen, bei 233° schmolzen. Ausbeute 05 g.

I. 0.1044 g Sbst.: 0.1525 g CO<sub>2</sub>, 0.0259 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.1398 g Sbst.: 0.2062 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1476 g Sbst.: 0.1246 g AgBr.

	I.	II.	III.
Gef. C	39.83,	39.83,	—
» H	2.75,	2.67,	—
» Br	—	—	35.94.



Durch Erhitzen dieser Acetylverbindung mit 20-prozentiger Natronlauge wurde das Verseifungs- und Oxydationsprodukt zurückerhalten.

Das ungewöhnliche Verhalten des  $\beta$ -Bromcarmins bei seiner Reduktion veranlaßte uns, unter den gleichen Verhältnissen Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon zu reduzieren und zu acetylieren. 10 g dieser Verbindung wurden in 200 g Wasser suspendiert, mit 10 g einer 20-prozentigen Natronlauge in Lösung gebracht und weitere 90 g der 20-prozentigen Natronlauge unter Kochen zugesetzt. Die dunkelrote Lösung, aus der kein Natriumsalz ausfiel, wurde mit 20 g Zinkstaub bei 42° reduziert und nach vollendeter Reduktion, welche unter einem Farbenumschlag von Rot in Grüngelb sehr rasch eintrat, in gekühlte verdünnte Schwefelsäure gegossen. Das ausfallende, weißgraue Reduktionsprodukt wurde, wie das aus  $\beta$ -Bromcarmin dargestellte, isoliert und acetyliert. Die nach dem Trocknen als hellgraue, krümelige Masse erhaltene Acetylverbindung (13 g) krystallisierte aus siedendem Benzol, in dem sie leicht löslich ist, in weißen Nadelchen aus, die einen schwachen Stich ins Rosafarbene hatten und bei 159° schmolzen.

I. 0.1596 g Sbst.: 0.2957 g CO<sub>2</sub>, 0.0563 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2217 g Sbst.: 0.4096 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1739 g Sbst.: 0.3217 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.1479 g Sbst.: 0.2729 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O. — V. 0.1909 g Sbst.: 0.0943 g AgBr. — VI. 0.1632 g Sbst.: 0.0802 g AgBr.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gef. C	50.52,	50.38,	50.45,	50.32,	—	—
» H	3.90,	3.59,	3.68,	3.75,	—	—
» Br	—	—	—	—	21.01,	20.89.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß, abweichend vom Verhalten des  $\beta$ -Bromcarmins weder das Hydroxyl, noch das Bromatom bei der Reduktion des Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinons durch Wasserstoff ersetzt wurden.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>Br. Ber. C 50.39, H 3.41, Br 20.99.

Wir schreiben dies dem Fehlen der negativen Substituenten im 2. Kern des Bromoxynaphthochinons zu.

Wie das  $\beta$ -Bromcarmin nach unserer Auffassung ein substituiertes Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon darstellt, so erblicken wir in dem Verseifungs- und Oxydationsprodukt, wie schon erwähnt, ein Derivat des Oxy- $\alpha$ -naphthochinons. Da nun Diehl und Merz durch Bromierung dieses Körpers Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon erhalten haben<sup>1)</sup>, so prüften wir, wie sich unser Produkt bei der Bromierung verhält.

0.5 g des Verseifungs- und Oxydationsprodukts wurden mit der 1 Mol. entsprechenden Menge Brom, gelöst in 10.4 ccm Eisessig, vier Stunden bei 120—125° erhitzt. Wegen der großen Kostbarkeit der Substanz kam amorphes Verseifungs- und Oxydationsprodukt (Schmp. 256° statt 258°) zur Verwendung. Es löste sich nur zum kleineren Teil in Eisessig und nach dem Erkalten blieb ein schönes, krystallisiertes, rotgelbes Produkt zurück, das jedoch lediglich krystallinisch gewordenes Ausgangsmaterial vom Schmp. 258° war. Die Lösung gab, in kaltes Wasser gegossen, nur eine sehr schwache Trübung. Da demnach anscheinend nur eine äußerst geringe Menge des Produkts umgewandelt worden war, ließen wir nunmehr auf 0.5 g desselben das 2.5-fache der berechneten Brommenge, in 11.3 ccm Eisessig gelöst, unter den früheren Bedingungen einwirken. Auch diesmal blieb der weitaus größere Teil der Substanz chemisch unverändert zurück. Die Lösung gab jedoch beim Eingießen in Wasser nicht nur eine Trübung, sondern einen Niederschlag, der unterm Mikroskop betrachtet aus feinen, kaum gefärbten Nadelchen bestand, die bei 229° schmolzen. Ausbeute 0.1 g. Aus kochendem Alkohol zweimal umkrystallisiert, stellten sie ein bräunliches Krystallinat dar vom Schmp. 239°. Bei raschem Erhitzen schmolz es bei 242°. Mit einigen Tropfen Sodaauslösung gekocht, entstand die charakteristische fuchsinartige Färbung, wie sie das  $\alpha$ -Bromcarmin liefert, und zugleich trat intensiver Bromoform-Geruch auf. Es war demnach, soweit überhaupt eine Einwirkung stattgefunden hatte, sogleich  $\alpha$ -Bromcarmin gebildet worden. Allerdings erlaubte die sehr geringe Ausbeute nicht, das Produkt völlig zu reinigen<sup>2)</sup>.

Trotz der somit auch hier bestehenden Differenz wird für uns die Ansicht, daß das  $\beta$ -Bromcarmin ein Naphthochinonderivat ist, nicht erschüttert. Unterwirft man nämlich das  $\beta$ -Bromcarmin und das Verseifungs- und Oxydationsprodukt der Destillation mit Zinkstaub,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1066 [1878].

<sup>2)</sup> Reinstes  $\alpha$ -Bromcarmin schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 248°, bei raschem Erhitzen bei 252°.

so erhält man, ebenso wie aus dem Brom-oxy- $\alpha$ -naphthochinon, reichliche Mengen von Naphthalin, während das  $\alpha$ -Bromcarmin und das Dibrom-diketohydrinden Naphthalin auch nicht in Spuren liefern<sup>1)</sup>. Wir sind daher der Ansicht, daß die beobachteten Abweichungen sämtlich auf die Substituenten im 2. Kern des  $\beta$ -Bromcarmins zurückgeführt werden müssen und weisen bezüglich des Einflusses, welchen derartige Verhältnisse haben können, beispielsweise darauf hin, daß  $\alpha$ -Methylnaphthalin im Gegensatz zum  $\beta$ -Bromcarmin (das Naphthalin liefert, vergl. oben) bei der Zinkstaub-Destillation seine Methylgruppe nicht abspaltet<sup>2)</sup>.

Dem Vorstande des Organisch-chemischen Laboratoriums der Kgl. Techn. Hochschule München, Hrn. Prof. Dr. Andreas Lipp, möchten wir auch an dieser Stelle für die gütige Überlassung von Carminsäure unsern verbindlichsten Dank aussprechen.

## 221. Rudolf Pummerer: Über Isatin-anile.

### II. Derivate des Thionaphthenchinons<sup>3)</sup>.

[Mittel. aus dem Laborat. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

#### Darstellung und Reaktionsfähigkeit der Thionaphthenchinon-2-anile.

Noch glatter als beim Indoxyl<sup>4)</sup> reagiert die Methylengruppe des 3-Oxy-1-thionaphthens mit aromatischen Nitroverbindungen, trotz der Verwendung von stärkerem Alkali bleibt nämlich hier die dort beobachtete Nebenreaktion (Bildung von Indigrot-2-anil) aus. Es entstehen neben sehr wenig Thioindigo die 2-Anile des Thionaphthenchinons, die bisher nur auf dem Umweg über das 2-Di-

<sup>1)</sup> Vergl. Dorf Müller, Dissertation S. 26 und 27.

<sup>2)</sup> Vergl. Dorf Müller, Dissertation S. 26.

<sup>3)</sup> Bezdrík, Friedländer und Königer haben das Thionaphthenchinon beschrieben, diese Berichte **41**, 227 [1908]. Ich hatte mich in der Badischen Anilin- und Sodafabrik ebenfalls mit diesem Gegenstand beschäftigt: Amer. Pat. 876839 (R. Pummerer) [14. 1. 1908]. Vergl. hierzu auch noch folgende Patente der genannten Firma: Engl. Pat. 26190 [1906], Franz. Pat. 374287, D. R.-P. 204602, 205002, 212782, 212942, ferner 213458 und 214781. Im Einverständnis mit Hrn. Prof. Friedländer teile ich im Folgenden einige Resultate mit, welche sich in dessen Publikation nicht vorfinden.

<sup>4)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, diese Berichte **42**, 4296 [1909].