

Erhitzen dunkelblauviolett, konzentrierte Schwefelsäure rotviolett. Ammoniak löst nicht.

0.1214 g Sbst.: 0.2529 g CO<sub>2</sub>, 0.0335 g H<sub>2</sub>O. — 0.1594 g Sbst.: 0.1498 g AgCl. — 0.1410 g Sbst.: 4.4 ccm N (18°, 748.5 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 56.37, H 2.69, Cl 23.49, N 3.13.

Gef. » 56.80, » 3.06, » 23.01, » 3.57.

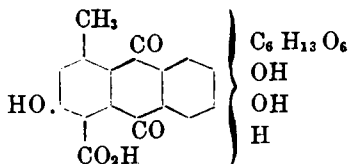
Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 179. C. Liebermann und Hans Liebermann: Zur Formulierung der Carminsäure.

(Eingegangen am 4. April 1914.)

Durch eine neue Arbeitsserie über die Carminsäure<sup>1)</sup> und die Farbstoffe des Kermes<sup>2)</sup> und des Stocklacks<sup>3)</sup> haben O. Dimroth und seine Mitarbeiter unsere Kenntnis dieser Farbstoffgruppe wiederum sehr wesentlich bereichert. In der Carminsäure-Arbeit ist die Neudarstellung und Aufklärung von Hlasiwetz und Grabowskis<sup>4)</sup> Coccinin, sowie die Gewinnung einer Methyl-trioxy-anthrachinon-carbonsäure und eines Methyl-trioxy-anthrachinons aus der Reaktion von Schwefelsäure auf Carminsäure von besonderem Interesse.

Aus den drei letzteren Befunden und unter Zuhilfenahme theoretischer Betrachtungen glaubt Dimroth auf eine neue Konstitutionsformel der Carminsäure schließen zu sollen, nach welcher diese selbst ein Anthrachinon-Derivat, nämlich der Methyl-oxy-anthrachinon-carbonsäure, wäre, welches er folgendermaßen:



formuliert.

Uns scheint diese Formulierung der Carminsäure als Anthrachinon-Derivat nicht gerade sehr wahrscheinlich, und auch durch die von Dimroth beigebrachten Tatsachen, auch nachdem wir durch Nacharbeiten<sup>5)</sup> ihre Richtigkeit festgestellt haben, noch nicht genügend erwiesen, und zwar aus folgenden Gründen:

<sup>1)</sup> A. 399, 1 [1913].    <sup>2)</sup> A. 399, 43 [1913].

<sup>3)</sup> A. 399, 62 [1913].    <sup>4)</sup> A. 141, 340 [1867].

<sup>5)</sup> Hierbei sind wir von Frl. Dr. Eug. Hirschberg in dankenswerter Weise unterstützt worden.

1. Wegen der ungemeinen Leichtlöslichkeit der Carminsäure in Wasser, während sämtliche Oxy-anthrachinone, auch die methylierten und carboxylierten, mit alleiniger Ausnahme der Sulfosäuren und der Glykoside, in Wasser unlöslich oder nur minimal löslich sind. Ein eigentliches Glykosid ist die Carminsäure nun sicher nicht, da sie stundenlanges Kochen mit 12-proz. Schwefelsäure ohne Veränderung erträgt. Allerdings wird der von Dimroth unaufgelöst gelassene Rest  $C_6H_{13}O_6$  ja wohl auch löslich machende Eigenschaften besitzen; aber es ist doch hervorzuheben, daß wenigstens die bisher bekannt gewordenen Glykoside der Oxy-anthrachinon-Farbstoffe — die Farbstoffe des natürlichen Krapps — und namentlich das bestbekannte Glykosid der Reihe, die Ruberythrinsäure (und das Rubian), eine ganz andre, weit geringere Löslichkeit als Carminsäure besitzen, trotzdem in der Ruberythrinsäure 2 Mol.  $C_6H_{12}O_6$  auf 1 Mol. Alizarin kommen, gegenüber dem einen Rest  $C_6H_{12}O_6$  in Dimroths Formel der Carminsäure.

2. In der ganzen, doch so breit durchforschten Anthrachinon-Reihe ist kein einziges Beispiel bekannt, welches auch nur entfernt an das so charakteristische Verhalten der Carminsäure erinnerte, beim Erwärmen von etwa  $145^\circ$  ab unter Wasserabgabe quantitativ in wasser-unlösliche, wohlcharakterisierte Farbstoffe überzugehen, welche sich nicht mehr in Carminsäure zurückführen lassen.

3. Auch die ungemein kleinen Ausbeuten an anthracen-artigen Kohlenwasserstoff-Gemischen — nach Dimroth durchschnittlich 5% öliges Destillat —, welche Carminsäure und, wie wir hinzufügen wollen, auch Anhydro-carminsäure liefert, während Carminsäure-anhydrid (s. u.) fast nichts gibt, scheinen uns nicht für Dimroths Formel zu sprechen, da weder die Carboxyl- noch die Methylgruppe, noch selbst der Glykose-Rest ein wesentliches Hindernis für die Zinkstaub-Reaktion sind. So gab Emodin<sup>1)</sup> dem einen von uns 25% Anthracen + Methylanthracen; das carboxyl-haltige Munjistin liefert recht gute Ausbeute an Anthracen, und selbst die Ruberythrinsäure gab uns in einem neuerlichen Versuche noch 22% vom Gewicht, d. i. 65% der theoretischen Anthracen-Menge. Derartige kleine Anthracen- (Methylanthracen-) Mengen, wie aus der Carminsäure scheinen uns daher den fertigen Anthrachinon-Komplex in dieser Säure doch nicht ganz sicher zu beweisen. Es ist nicht undenkbar, daß eine Verbindung eine Konstitution besitzen kann, die sie so zur Anthracen-Bildung befähigt, daß kleine Mengen Anthracen wie hier sich auch in der Glühhitze der Zinkstaub-Reaktion bilden, ohne vorher vorhanden gewesen zu sein.

<sup>1)</sup> B. 8, 970 [1875].

Wie Dimroth auch hervorhebt, haben vor langen Jahren C. Liebermann und W. A. van Dorp<sup>1)</sup> gezeigt, daß bei der Behandlung von Carminsäure mit konzentrierter Schwefelsäure ein Farbstoff — Ruficoccin — entsteht, den sie durch Glühen mit Zinkstaub als Anthracenderivat erkannten, dessen Anthrachinongruppe aber nach ihnen sich erst durch Kondensation der aromatischen Oxycarbonsäure-Reste der Carminsäure durch die konzentrierte Schwefelsäure gebildet hat.

Dimroth hat nun diese Reaktion wesentlich dadurch verbessert, daß er statt der konzentrierten verdünnte (66-proz.) Schwefelsäure anwendet und damit 12 Minuten kocht. Er erhält dabei durch Extraktion des mit Sand gemischten Reaktionsproduktes mit Äther eine schön krystallisierte Substanz, von der er nachweist, daß sie Methyltrioxy-anthrachinon-carbonsäure ist, welche ihm beim Erhitzen im Rohr mit Wasser auf 240° durch Kohlendioxyd-Abspaltung Methyltrioxyanthrachinon liefert. Er ist der Ansicht, daß hier die verdünntere Schwefelsäure kaum eine Kondensation zum Anthrachinonkomplex veranlassen dürfte, dieser vielmehr bereits in der Carminsäure vorhanden ist.

Es scheint uns aber doch nicht so ganz ausgeschlossen, daß unter besonders günstigen Umständen schon 66-proz. Schwefelsäure Anthrachinon-Kondensationen veranlassen könnte. Zumal wenn man die geringe Ausbeute von etwa 10% der Carminsäure bedenkt, welche Dimroth an Methyltrioxy-anthrachinon-carbonsäure erzielt. Der Rest verwandelt sich in andre, bisher nicht untersuchte, unlösliche Farbstoffe, welche durchaus denen gleichen, welche Liebermann und van Dorp bei der Ruficoccin-Darstellung erhielten, wobei sie gleichfalls nur zu 10% reinen Ruficoccins (l. c.) gelangten.

Auch für das zuerst von Hlasiwetz und Grabowski aus der Kalischmelze der Carminsäure erhaltene Coccinin<sup>2)</sup> machen es Dimroth und seine Mitarbeiter wahrscheinlich, daß es ein Anthracen-Derivat sei, und schließen anscheinend mit noch größerem Rechte, daß Anthracen-Kondensation in der Kalischmelze nicht wahrscheinlich sei. Aber auch hier mahnt die sehr geringe Ausbeute an Coccinin (3—4%) zu vorsichtigen Schlüssen. Zudem wissen wir jetzt seit einer Reihe von Jahren, daß gerade bei sehr hohen Temperaturen auch in der Kalischmelze neue Ringbildungen stattfinden; es braucht nur an

<sup>1)</sup> A. 163, 105 [1872].

<sup>2)</sup> Eine erneute Analyse des Coccinins, die Dimroth unterlassen hat, schien uns doch wünschenswert. Wir erhielten übrigens dieselben Zahlen wie Hlasiwetz und Grabowski, gef. C. und H. Liebermann C 64.97 und H 4.88, die zu Dimroths Formel  $C_{17}H_{14}O_6$  recht gut stimmen.

die Indoxyl-Bildung und an die große Gruppe der Indanthren-, Violanthron- u. a. Küpenfarbstoffe erinnert zu werden. Warum sollten hier nicht in so kleinem Betrage so beständige Gruppierungen wie die der Anthrachinone auch durch Kondensation von Spaltungsprodukten der Carminsäure entstehen können?

Es schien uns von Interesse, die Beziehungen festzustellen, welche zwischen Liebermann und van Dorps Ruficoccin und Dimroths Methyl-trioxy-anthrachinoncarbonsäure und Methyl-trioxy-anthrachinon bestehen, zumal die 3 Verbindungen in ihrem Aussehen, ihren Löslichkeitsverhältnissen, der Färbung der alkalischen Lösungen sich sehr ähnlich sind. In der Zusammensetzung unterscheiden sie sich allerdings beträchtlich, indem Methyl-trioxy-anthrachinon 66.64% C und 3.73% H, seine Carbonsäure 61.13% C und 3.2% H verlangt, während Liebermann und van Dorp für ihr Ruficoccin im Durchschnitt mehrerer gut stimmender Analysen 64.18% C und 3.70% H gefunden hatten.

Ihr rohes Kondensationsprodukt aus Carminsäure hatten L. und v. D. (l. c.) nach Entfernung der Schwefelsäure so gereinigt, daß sie das in Alkohol lösliche eigentliche Ruficoccin zuerst durch Auskochen der Masse mit Alkohol in Lösung brachten, es dann mehrfach aus diesem Mittel umkrystallisierten, und das so erhaltene, schön rote Pulver noch weiter reinigten, indem sie es mit viel Wasser im Rohr auf 200° erhitzen, wobei man die Substanz in feinen orangen Nadelchen erhielt. Einmal (l. c. S. 106/107), wo das Rohr lange Zeit auf 215° erhitzt worden war, »wurden harte, schön ausgebildete, orangerote Nadeln« erhalten.

Letzteres Präparat hatte seiner Schönheit wegen 40 Jahre als Schaupräparat gedient, war aber nicht analysiert worden, da es nicht ganz 0.05 g wog und man früher nicht glaubte, mit so kleinen Mengen sichere Analysen ausführen zu können. Mit den heutigen besseren Hilfsmitteln läßt sich das ganz gut, wie wir durch Vorversuche feststellten, namentlich bezüglich des Kohlenstoffs, weniger gut des Wasserstoffs, erreichen. Die Analyse des Präparats ergab:

0.0377 g Subst.: 0.0918 g CO<sub>2</sub>, 0.0146 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 66.67, H 3.70.

Gef. » 66.40, » 4.30.

Diese Substanz erweist sich also der Analyse wie ihren Eigenschaften nach glattweg als das Methyl-trioxy-anthrachinon Dimroths.

Wir stellten nun von neuem aus Carmin und konzentrierter Schwefelsäure nach Liebermann und van Dorp Rohmaterial von Ruficoccin dar, das wir aber nicht mittels Alkohols und dann überhitzten Wassers von 200° wie früher reinigten, sondern wie Dimroth durch Äther-

Extraktion im Soxhlet aus dem Rohmaterial herauslösten und dann aus Alkohol umkrystallisierten. Wir erhielten hier die dem einen von uns aus der älteren Arbeit wohlbekanntes, mikroskopischen Nadelchen des Rufiococcins (0.5% Asche enthaltend). Die Analyse ergab wieder Liebermann und van Dorps alte Zahlen für diese Substanz:

0.0866 g Sbst.: 0.2056 g CO<sub>2</sub>, 0.0280 g H<sub>2</sub>O.  
Gef. C 64.75, H 3.59.

Eine Probe dieses analysierten Rufiococcins wurde nun 4 Stunden mit Wasser im Rohr erhitzt, aber nicht wie früher bei 200°, sondern nach Dimroth bei 240°. Die hierauf aus Alkohol umkrystallisierte Substanz erwies sich nun als Methyl-trioxy-anthrachinon.

0.1369 g Sbst.: 0.3328 g CO<sub>2</sub>, 0.0460 g H<sub>2</sub>O.

Hieraus ergibt sich folgender Sachverhalt: Liebermann und van Dorps Rufiococcin ist eine Mischung etwa gleicher Moleküle Methyl-trioxy-anthrachinon und seiner Carbonsäure, die wegen ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften nicht trennbar sind. Behandelt man Carminsäure mit verdünnter Schwefelsäure nach Dimroth, so bleibt die in der Carminsäure vorhandene Carboxylgruppe in der neuen Verbindung bestehen, man erhält Methyl-trioxy-anthrachinon-carbonsäure; beim Arbeiten mit konzentrierter Schwefelsäure (nach Liebermann und van Dorp) wird sie zum Teil abgespalten, und es entsteht die obige Mischung (Rufiococcin); beim Erhitzen mit Wasser auf 200° wird die Carboxylgruppe noch nicht oder nur zum kleineren Teil abgespalten, bei 215° und bei längerer Zeitdauer, besser bei 235—240° nach Dimroth, spaltet sie sich vollkommen ab. Durch einerseits mildere (verdünnte Schwefelsäure), andererseits energischere (höhere Temperatur) Behandlung erhält Dimroth die beiden Bestandteile des Rufiococcins für sich als seine Methyl-trioxy-anthrachinon-carbonsäure und Methyl-trioxy-anthrachinon.

Rufiococcin-ähnliche Produkte bekommt man übrigens auch durch Erhitzen von Carminsäure (1 Tl.) mit Wasser (25 Tle) im Rohr am besten auf 240°. Die tiefrote Lösung der Carminsäure entfärbt sich dabei vollkommen, man erhält ein mit Krystallnadeln durchsetztes rotbraunes Harz. Obwohl das Wasser Fehlingsche Lösung schwach reduziert, enthält es doch keinen Zucker; auch ist von der Verkohlungs, die Traubenzucker bei so hohem Erhitzen mit Wasser gibt, nichts bemerkbar, da sich der harzige Rückstand (ca. 70%) völlig klar mit der rein rotviolettten Farbe in Alkali löst, ganz wie die Erhitzungsprodukte der Carminsäure über 160° oder mit konzentrierter Schwefelsäure. Mit Zinkstaub gibt das rote Harz etwas aber nur sehr kleine Mengen — höchstens 5% — anthracen-artiger Kohlenwasserstoffe. Hier liegt also, unserer Ansicht nach, eine Art Rufi-

coccin-Prozeß aber nur mit Wasser statt mit konzentrierter Schwefelsäure vor.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir über ein der Carminsäure noch sehr nahestehendes Produkt berichten, dessen Bildung aus ihr wir in unserer letzten Abhandlung in einer Fußnote nur kurz angedeutet haben<sup>1)</sup>, und das aus der Einwirkung des Thionylchlorids entsteht. Diese Verbindung, welche wir Carminsäure-anhydrid nennen, stellt man am besten dar, indem man Carminsäure (6 g) mit reinem, frisch destilliertem Thionylchlorid (30 ccm) so lange am Kühler kocht, bis eine Probe Wasser kaum mehr rötet. Das Thionylchlorid wird abdestilliert, der schön rote Rückstand mit Eiswasser verrieben, abfiltriert und mehrmals, erst mit Wasser, dann so lange mit Alkohol ausgekocht, bis letzterer fast ungefärbt bleibt. Da die Substanz noch nicht völlig chlor- und schwefelfrei war, wurde sie vorsichtig in der Kälte in einprozentigem Kali gelöst und die filtrierte Lösung mit Essigsäure, der einige Tropfen Salzsäure zugesetzt waren, gefällt. Die Fällung kocht man mit Wasser, wobei scheinbar alles in Lösung geht, und auch in der Kälte kolloidal gelöst oder fein suspendiert bleibt. Aber bei Zusatz weniger Tropfen Salzsäure flockt alles aus, während selbst die konzentriertesten Lösungen von Carminsäure (6 g in 10 ccm Wasser) bei Zusatz von Salzsäure nichts ausscheiden. Man kann die neue Substanz auch in Pyridin lösen, mit Äther fällen und dann mit Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, nachwaschen. Produkte verschiedener Darstellung ergaben:

0.1790 g Sbst.: 0.3611 g CO<sub>2</sub>, 0.0637 g H<sub>2</sub>O. — 0.1636 g Sbst.: 0.3288 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1580 g Sbst.: 0.3172 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>. Ber. C 55.46, H 4.20.

Gef. » 55.00, 54.81, 54.75, » 3.95, 4.01, 4.19.

Carminsäure-anhydrid, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, bildet ein leuchtend rotes, in Wasser und Alkohol bei Gegenwart einer Spur Säure unlösliches Pulver, welches bis auf die fehlende Löslichkeit, noch alle Eigenschaften der Carminsäure, die färberischen allerdings beträchtlich abgeschwächt, besitzt. Seine Formel entspricht einer Carminsäure, welche 1 Mol. Wasser verloren hat, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>13</sub> — H<sub>2</sub>O = C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>, während unsere durch Erhitzen von Carminsäure auf 150° erhaltene Anhydro-carminsäure<sup>2)</sup> C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>10</sub> zusammengesetzt und also Carminsäure weniger 3 Mol. Wasser ist. Während Anhydro-carminsäure sich nun nicht mehr in Carminsäure zurückverwandeln läßt, ist das Carminsäureanhydrid dadurch ausgezeichnet, daß es in Carminsäure wieder

<sup>1)</sup> B. 42, 1924 [1909].    <sup>2)</sup> B. 42, 1924 [1909].

überführbar ist. Hierfür kocht man Carminsäure-anhydrid mit stark überschüssigem, 10-prozentigem wäßrigem Alkali etwa 1 Stunde lang. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt man die gebildete Carminsäure als Bleisalz und gewinnt aus diesem nach bekannten Methoden die Carminsäure, deren Analyse ergab:

0.1647 g Sbst.: 0.3210 g CO<sub>2</sub>, 0.0666 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>13</sub>. Ber. C 53.44, H 4.44.

Gef. » 53.15, » 4.49.

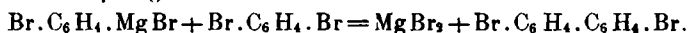
Anhydro-carminsäure wird dagegen selbst durch mehrstündiges Kochen mit 25-prozentigem Alkali nicht in Carminsäure zurückgeführt. Carminsäure-anhydrid gibt, mit Zinkstaub erhitzt, höchstens eine minimale Spur eines anthracen-artigen Kohlenwasserstoffs.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 180. E. Votoček und J. Köhler: Über die Grignardsche Reaktion bei aromatischen Polyhalogenderivaten.

(Eingegangen am 1. April 1914.)

Über die Einwirkung von Magnesium auf ätherische Lösungen von aromatischen Di- und Polyhalogenderivaten ist bisher nur wenig bekannt. Es liegen in dieser Beziehung Angaben nur in zwei Arbeiten vor. In der älteren Arbeit von F. Bodroux aus dem Jahre 1903<sup>1)</sup> wird die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf einige Dihalogen- und zwar Dibrom-, Chlor-brom- und Dichlor-kohlenwasserstoffe (1.4-Dibrom-benzol, 1.3-Dibrom-benzol, 1.4-Chlor-brom-benzol, 1.4-Dichlor-benzol und 1.4-Dibrom-naphthalin) beschrieben. Es zeigte sich dabei, daß auch bei längerem Erwärmen der reagierenden Substanzen nur ein Halogenatom in Reaktion tritt, denn z. B. das Magnesiumprodukt aus *p*-Dibrom-benzol lieferte, durch Wasser zersetzt, Brombenzol und eine kleine Menge von *p*-Dibrom-diphenyl, welches letzteres auf die folgende Nebenreaktion zwischen dem Monomagnesiumderivat und dem ursprünglichen Dibrom-benzol schließen läßt:



*p*-Dichlor-benzol reagierte unter den in der Arbeit beschriebenen Verhältnissen (frisch dargestellte Magnesiumspäne und eine kleine Menge trocknen Broms zur Einleitung der Reaktion) nicht.

Jüngeren Datums ist die Angabe von Gomberg und Cone<sup>2)</sup>, daß sich sowohl das *p*-Brom-jod- als auch das *p*-Chlor-jod-benzol in das entsprechende Monomagnesiumderivat überführen lassen.

<sup>1)</sup> C. r. 136, 1138 [1903].

<sup>2)</sup> C. 1906, II, 1612.