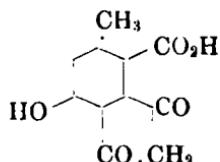


332. C. Liebermann und J. Landau:
Ueber Carminonverbindungen.
(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Die vorstehende, sowie die Arbeit von Liebermann und Flatow¹⁾ über Trisdiketohydrinden und die von J. Landau²⁾ über die Ester und Diketohydrindenverbindungen der Cochenillesäure bilden Vorarbeiten zu weiteren Untersuchungen, welche wir über die Ketohydrindenderivate der Cochenillesäure auszuführen beabsichtigten. Wie das Nachstehende zeigen wird, sind wir in der Verfolgung des Gegenstandes ein gutes Stück weiter gediehen, wenn man die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen des Ausgangsmaterials — der Cochenillesäure — mit in Rechnung zieht. Wir haben dabei immer von Neuem fast vollständigen Parallelismus, sowohl der Verbindungen, wie des Verhaltens der vom Cochenillesäureester stammenden Hydrindenderivate mit den vom einfachen Phtalsäureester ausgehenden festgestellt. Wo Farbenerscheinungen an den letzteren Verbindungen beobachtet sind, haben wir solche auch an den entsprechenden Derivaten der Cochenillesäure in gleicher Weise gefunden. Darüber hinausgehende Farbreactionen, welche sich mehr denen der Carminsäure nähern, haben wir aber bei den Cochenillesäurederivaten noch nicht erzielt. Dies liegt wohl daran, dass wir für die Ueberführung in die Diketohydrindenform eine vollständig, auch bezüglich ihres Phenolhydroxyls veresterte Cochenillesäure anzuwenden gezwungen sind und dass es uns bisher nicht gelückt ist, nach stattgehabter Ueberführung in die Diketohydrindenform die Veresterung wieder völlig aufzuheben, während ja gerade von dem freien Hydroxyl und Carboxyl ein gut Theil des Farbstoffcharakters der Carminsäure abhängt. Möglich, obwohl weniger wahrscheinlich, wäre es aber auch, dass wir von den drei benachbarten Carboxylen der Cochenillesäure noch zwei unrichtige zur Diketohydrindengruppe verbunden haben³⁾.

In den unten folgenden Formeln haben wir letztere Möglichkeit vorläufig unberücksichtigt gelassen, um den Gegenstand nicht noch mehr zu compliciren. Für diesen Fall wäre statt der unten angenommenen Formel der Carminoncarbonsäure die folgende zu setzen:

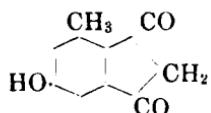


¹⁾ Diese Berichte 33, 2433 [1900].

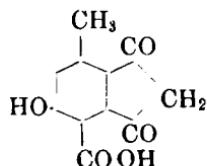
²⁾ Diese Berichte 33, 2442 und 2446 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 2447 [1900].

Die in Folgendem zu beschreibenden Verbindungen enthalten soviel verschiedene Stücke, die bei der Benennung auszudrücken sind, dass ihre Nomenklatur äusserst schleppend werden würde. Wir schlagen deshalb zur Vereinfachung der Namenbildung vor, den in ihnen immer wiederkehrenden Rest des Cochenillesäurediketohydrindens minus einer Carboxylgruppe:



als **Carminon**, das Cochenillesäurediketohydrinden selbst:



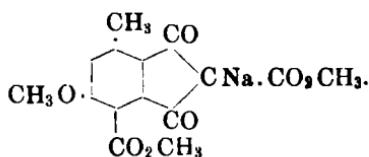
demnach als **Carminoncarbonsäure** zu bezeichnen.

Da für die Materialbeschaffung die Ausbeuten hier eine grosse Rolle spielen, so sei in Ergänzung des Früheren hier zunächst eine verbesserte Darstellungsweise des Cochenillesäuretetramethylesters mitgetheilt. Dieselbe besteht darin, dass man, statt vom Silbersalz der Cochenillesäure auszugehen, ähnlich wie es Druce Landers¹⁾ empfiehlt, eine innige trockene Mischung von Cochenillesäure (1 Mol.) und Silberoxyd (3—4 Mol.) mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr längere Zeit auf 100° erhitzt. Bei 25-stündigem Erhitzen lassen sich aus dem Reactionsgemisch, auf dem früher beschriebenen Wege²⁾, ohne Weiteres 80 pCt. der theoretisch berechneten Menge an Tetramethylester gewinnen, während die nicht veresterte Cochenillesäure noch als solche, neben dem Ester, vorhanden ist und durch Waschen des Aetherauszuges mit verdünnter Sodalösung in Letztere übergeht und wiedergewonnen werden kann. Dies Verfahren ist weit bequemer und ergiebiger als das durch vorgängige Darstellung des Silbersalzes.

¹⁾ Chem. Centralblatt 1900 I, 454.

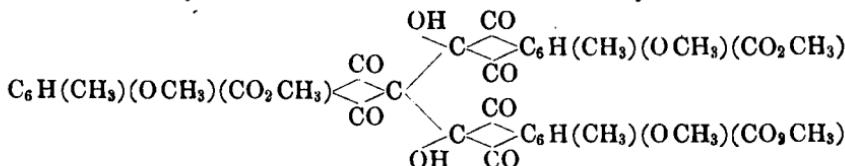
²⁾ Diese Berichte 33, 2444 [1900].

Einwirkung von Halogenen
auf Natriumcarminoncarbonsäuretrimethylester,



1. Einwirkung von Jod.

Dioxytriscarminoncarbonsäuredimethylester,



Zu der in einem Kolben befindlichen, auf $60-80^\circ$ gehaltenen Lösung von 2 g Natriumcarminoncarbonsäuretrimethylester (1 Mol.-Gew.) in 500 ccm Wasser werden 0.8 g (1 At.-Gew.)¹⁾ feinst gepulverten Jods in kleinen Anteilen zugesetzt. Das Jod ballt dabei etwas zusammen und verschwindet erst nach etwa $1\frac{1}{2}$ -ständigem Erwärmen und öftrem Umschütteln bei obiger Temperatur. Die Lösung wird dabei milchig und scheidet beim Abkühlen oder Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure die neue Verbindung als weissen, flockigen Niederschlag ab, der auf Thon getrocknet, in Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt wird. Er bildet ein jodfreies, weisses Pulver von unscharfem Zersetzungspunkt 175° , das, ausser in Wasser und Ligroin, in allen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist.

Substanzen aus zwei gesonderten Darstellungen, bei 110° getrocknet, ergaben:

0.1772 g Sbst.: 0.3920 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1859 g Sbst.: 0.4135 g CO_2 , 0.0680 g H_2O .

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_{17}$. Ber. C 60.23, H 4.14.
Gef. » 60.33, 60.66, » 4.36, 4.06.

Eine Methylbestimmung nach Zeisel ergab:

0.2521 g Sbst.: 0.4809 g AgJ.

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{O}_7$. Ber. für 6 Methyle: CH_3 11.64. Gef. CH_3 12.16.

Die Verbindung verhält sich gegen überschüssiges Alkali ziemlich analog dem Trisdiketohydrinden. Sie löst sich in kaltem Alkali mit gelber Farbe, die beim Schütteln der heissen Lösung mit Luft cochennilleroth wird. Aus dieser Lösung fällt die Substanz durch Säuren nicht mehr unverändert, sondern als rother Niederschlag aus, der in

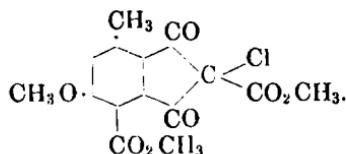
¹⁾ Mehr Jod giebt keine besseren Resultate und zu Verschmierungen Anlass.

reinem Wasser mit rother Farbe löslich ist und Wolle rosa färbt. Von den Beizen färbt er nur die Chrombeize mit schwach rosenrother Farbe.

Die Zusammensetzung der durch die Einwirkung des Jods auf den Natriumcarminondicarbonsäureester entstandenen Substanz entspricht einem Trisdiketohydrindenanalogen der Cochenillesäure, zu dem durch die Oxydationswirkung des Jods zwei Sauerstoffatome hinzugekommen sind. Ob diese in der Verbindung wie in der obigen Formel als Hydroxyle oder etwa ätherartig die drei Moleküle zusammenhaltend anzunehmen sind, bleibt vorläufig unentschieden.

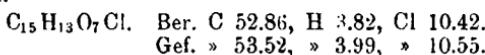
2. Einwirkung von Chlor.

Chlorcarminondicarbonsäuretrimethylester,



Beim Einleiten von Chlor in die kalt gehaltene wässrige Lösung des Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylesters scheidet sich quantitativ ein körniger Niederschlag aus, der auf Thon völlig getrocknet und aus absolutem Alkohol umkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 165—166°.

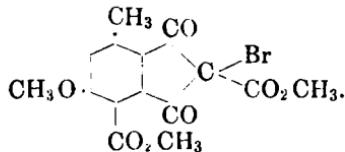
0.1636 g Sbst.: 0.3211 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.0652 g AgCl.



Beim Kochen mit Wasser wird Salzsäure abgespalten.

3. Einwirkung von Brom.

Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester.



Da die der vorigen analoge Bromverbindung gegen Wasser noch viel empfindlicher ist, stellt man sie dar, indem man zu Natriumcarminondicarbonsäuretrimethylester, der in seinem 25-fachen Gewicht Schwefelkohlenstoff suspendiert ist, in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom bis zur bleibenden Braunfärbung zufügt. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs entfernt man durch schnelles Auswaschen mit kaltem Wasser das gebildete Bromnatrium und krystallisiert die auf Thon gut getrocknete Krystallmasse aus frisch entwässertem Methylalkohol um. Man erhält hübsche Nadeln vom Schmp. 168—170°.

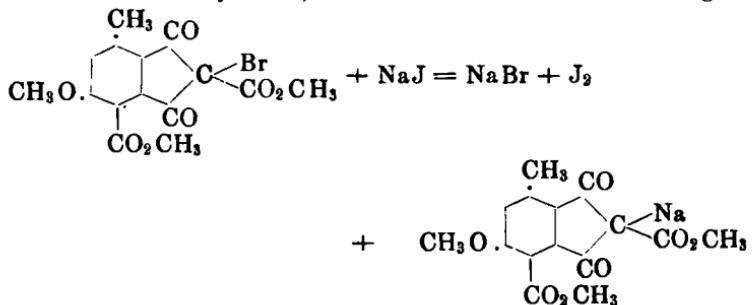
0.1872 g Sbst.: 0.3180 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1580 g Sbst.: 0.0755 g AgBr.

$C_{15}H_{13}O_7Br$. Ber. C 46.75, H 3.37, Br 20.77.
Gef. » 46.33, » 3.34, » 20.33.

Die Verbindung ist in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich, in Wasser unlöslich. Durch kochendes Wasser verliert sie so leicht Brom, dass ein Theil desselben bereits abgespalten wird, wenn man nicht ganz wasserfreien Alkohol zum Umkristallisiren benutzt. Aus diesem Verhalten des Broms (bezw. Chlors) geht hervor, dass die Halogene in den vorgenannten Verbindungen nicht im Benzolkern, sondern nur an der in der Formel angenommenen Stelle sitzen können.

Die entsprechende Bromverbindung $C_6H_4\begin{array}{c} CO \\ | \\ CO \end{array}C\begin{array}{c} Br \\ | \\ CO_2 \end{array}C_2H_5$, des gewöhnlichen Diketohydrindens hat Hr. L. Flatow (siehe dessen Abhandlung in diesem Heft) aufgefunden und zugleich die merkwürdige Thatsache beobachtet, dass sie mit Jodnatrium unter Jodausscheidung ihr Bromatom gegen Natrium austauscht, sodass Natrium diketohydrindencarbonsäureester entsteht. Genau die analoge Reaction konnten wir bei unserer Verbindung beobachten, und damit einen neuen Beweis für die Gleichartigkeit des Baues unserer Verbindungen mit denen des Diketohydrindens führen.

Molekulare Mengen Bromcarminonidcarbonsäuretrimethylester und Jodnatrium wurden jedes für sich in Methylalkohol gelöst und zusammengegossen, wobei Braunsfärbung, von freigewordenem Jod, eintritt. Die Lösung wurde zur Trockne gedampft, mit ganz wenig kaltem Wasser etwa überschüssiges Jodnatrium herausgelöst und der Rückstand zum Trocknen auf Thon gestrichen. Durch etwas absoluten Methylalkohol konnte etwaige unveränderte Bromverbindung entfernt werden, dann wurde mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff gewaschen und so auch von freiem anhaftendem Jod befreit. Der schön gelbe Rückstand zeigte alle Eigenschaften des Natriumcarminonidcarbonsäuretrimethylesters, welches daher nach der Gleichung:



und auch in nahezu theoretischer Menge entstanden war. Unter geeigneter Modification des Versuches haben wir dann auch die frei-

gewordene Jodmenge titrimetrisch bestimmt und in annähernder Uebereinstimmung zu obiger Gleichung statt der berechneten 65.9 pCt. Jod — 62.2 pCt. Jod gefunden. Diese recht merkwürdige Reaction eines Bromtausches gegen Natrium rübrt offenbar daher, dass das Brom tragende Kohlenstoffatom mit drei Carbonylen verbunden ist.

In anderer Weise, aber gleich leicht, wird auch das Brom aus dem Bromcarminondicarbonsäureester durch wässrigen Methylalkohol herausgenommen. Hierzu wurde die Bromverbindung mit ihrem 80-fachen Gewicht gleicher Volume Methylalkohol und Wasser im Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt.

Die neue Verbindung, welche dann theils im Rohre ausgeschieden ist, theils durch Wasserzusatz ausgefällt wird, wird durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin gereinigt. Sie stellt ein bromfreies, weisses Pulver vom Zersetzungspunkt 275—276° dar.

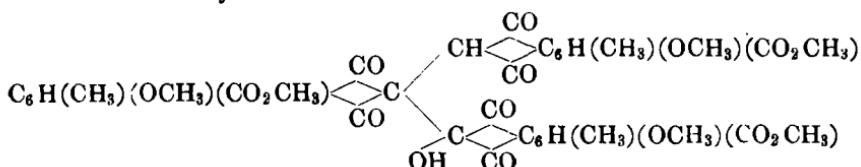
Substanzen von verschiedenen Darstellungen ergaben:

0.1285 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1830 g Sbst.: 0.4118 g CO₂, 0.0705 g H₂O.

C₃₉H₃₂O₁₆. Ber. C 61.90, H 4.20.

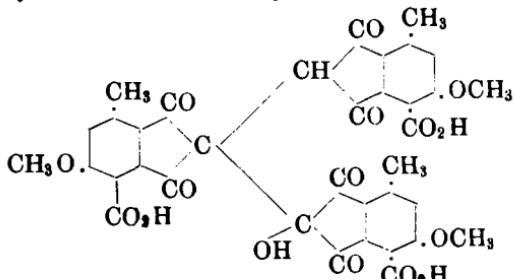
Gef. » 61.84, 61.37, » 4.47, 4.28.

Die Analysen stimmen am besten zu einem Oxytriscarminoncarbonsäuredimethylester:



Da aber noch einige andere Formeln, namentlich aber eine andere gegenseitige Bindung der Carminomoleküle nicht ausgeschlossen sind, können wir dieser Formel noch keinen allzu grossen Werth beilegen.

Oxytriscarminonmethylestercarbonsäure,



Die eben besprochene bromfreie Verbindung ist in kaltem Alkali mit braungelber Farbe löslich. Kocht man sie aber, nach dem An-

schlämmen mit wenig Wasser, mit etwas starker Kalilauge, so giebt sie eine cochenillerothe Lösung, die weit röther, als die mit der entsprechenden Verbindung des Diketobydrindens entstehende ist. Beim Ansäuern fällt die Substanz als rother, bald ablassender Niederschlag, der frisch gefällt in reinem kaltem Wasser mit schön rother Farbe löslich ist, nach dem Trocknen sich aber auch in siedendem Wasser nicht mehr vollständig löst. Er färbt Wolle schwach röthlich, von den Beizen die Chrombeize, aber nur äusserst schwach, rosa.

Die Verbindung scheint in zwei ganz ähnlichen tautomeren, in einander überführbaren Modificationen aufzutreten, wie dies für das Oxytrisdiketohydrinden in der vorstehenden Abhandlung gezeigt worden ist. Doch sind die Unterschiede der Tautomeren hier weniger scharf ausgeprägt. So schied sich die rothe Verbindung aus ihrer rothen Lösung in sehr wenig Aceton, in dem sie spielend löslich ist, bei 12-stündigem Stehen über Wasser als gelbliche Masse aus, die, in einer Mischung von Aceton und Benzol gelöst und durch Ligroin gefällt, nur eben noch ganz schwach gelbliche Flocken darstellte (Analyse I). In Wasser, bezw. verdünntem Alkali lösen sich diese wieder mit der früheren cochenillerothen Farbe auf. Die aus dieser alkalischen Lösung mit Säuren gefällten rothen Flocken wurden zur Analyse (II) mit 2 prozentiger Salzsäure ausgewaschen und dann bei 110° getrocknet, wobei ihre rothe Farbe allerdings schon wieder etwas zurückging.

0.1992 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.2004 g Sbst.: 0.4440 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₃₆H₂₆O₁₆. Ber. C 60.50, H 3.64.

Gef. » 60.65, 60.42, » 4.37, 4.26.

Die in der Ueberschrift angenommene Formel dieser Verbindung, wonach sie durch Verseifung der Carboxymethylgruppen der vorhergehenden entstanden betrachtet wird, stützt sich auf Methylbestimmungen, welche das Vorhandensein von nur noch je einer Methylgruppe pro Carminonrest ergaben. Für die Bestimmungen kamen Substanzen getrennter Darstellung zur Anwendung.

0.3222 g Sbst.: 0.3335 g AgJ — 0.2542 g Sbst.: 0.2665 g AgJ.

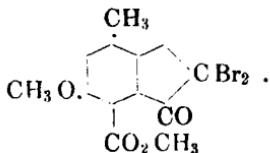
C₃₆H₂₆O₁₆. Ber. für 3 CH₃: CH₃ 6.3. Gef. CH₃ 6.3, 6.6.

Aus der Jodwasserstoffsäurelösung von diesen Bestimmungen liess sich durch Fällen mit schwefligsaurem Wasser die entmethylirte Substanz als farbloser Niederschlag isoliren. Die Analyse zeigte, dass gleichzeitige Reduction eingetreten ist. Wegen Mangels an Substanz haben wir den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Bei einem Versuch der Entmethylirung der rothen Säure nach der Methode von Hartmann und Gattermann¹⁾ mittels Aluminiumchlorids gelangten wir zu keinem brauchbaren Resultat.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3531 [1892].

Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester,



Die weitere Bromirung des Bromcarminondicarbonsäuretrimethylesters schien von Interesse, weil man hoffen durfte zu Substanzen zu gelangen, welche dem α - und β -Bromcarmin sehr nahe stehen würden; ist doch nach unserer Nomenklatur α -Bromcarmin¹⁾ nichts anderes als Tetrabromcarminon.

Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester wurde mit einer reichlichen Menge 50-prozentiger Essigsäure und einem grossen Ueberschuss an Brom 5—10 Minuten gekocht und dann das überschüssige Brom weggekocht. Auf vorsichtigen Wasserzusatz fällt die neue Substanz in hübschen, farblosen Nadeln aus, die aber erst durch nochmaliges Umkristallisiren aus wässriger Essigsäure völlig rein und sehr glänzend erhalten wurden. Sie schmelzen bei 141—143°.

0.1968 g Sbst.: 0.2784 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1770 g Sbst.: 0.1642 g AgBr.

C₁₃H₁₀O₅Br₂. Ber. C 38.42, H 2.46, Br 39.40.

Gef. » 38.58, » 2.69, » 39.41.

Die Verbindung scheidet aus alkoholischer, mit Essigsäure angesäuertem Jodnatriumlösung Jod aus. Nach 3—5-stündigem Stehen wurde die mit Wasser stark verdünnte Lösung mit Thiosulfat titriert. Die ausgeschiedenen Jodmengen waren beträchtlich, aber nicht constant (76 pCt. und 84 pCt. Jod).

Beim Verdünnen der Reactionsmischung mit Wasser fällt eine bromfreie Substanz aus, welche mit der aus Bromcarminondicarbonsäuretrimethylester durch Kochen mit wässrigem Methylalkohol erhaltenen, grosse Aehnlichkeit zeigt, und sich naumentlich auch beim Kochen mit Alkali mit rother Farbe löst. Jedenfalls beweist die Ueberführung in eine bromfreie Substanz, dass die in dem Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester enthaltenen beiden Bromatome nicht im Benzolkern stehen, dessen eines noch ersetzbares Wasserstoffatom also, offenbar durch die Anwesenheit der Methoxylgruppe, gegen die Bromsubstitution auffallend geschützt ist. Hierdurch ist die obige Formel des Dibromcarminoncarbonsäuredimethylesters endgültig bewiesen.

Besser als durch Methylalkohol allein lässt sich dem Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester das Brom durch Kochen mit Silberoxyd in methylalkoholischer Lösung entziehen. Zu diesem Zwecke erhitzt man

¹⁾ siehe über dessen Constitution diese Berichte 30, 1736 [1897].

die in Methylalkohol gelöste Substanz mit ihrem zehnfachen Gewicht frisch gefällten, alkoholfeuchten Silberoxyds im Einschmelzrohr bei 100°, wobei zur Vollendung der Reaction etwa 20 Stunden erforderlich sind. Die von dem Gemisch von Silberoxyd und Bromsilber abfiltrirte alkoholische Lösung versetzt man mit wenig verdünnter Salpetersäure und fällt dann die entstandene Verbindung mit Wasser aus. Dieselbe ist meist nicht gleich vollständig bromfrei, wird es aber durch mehrfache fractionirte Fällung ihrer Benzollösung mit Ligroin. Weisse, krystallinisch-flockige Fällung, unlöslich in kaltem Alkali, heiss mit schwach gelber Farbe löslich.

Die Analyse führte noch zu keiner brauchbaren Formel.

Thatsächlich bilden also die beiden Bromatome im Dibromcarminoncarbonsäuredimethylester dieselbe charakteristische Gruppe $>\text{CBr}_2$, wie sie für zwei der vier Bromatome des α -Bromcarmins feststeht.

Es liegt daher hier bereits eine beträchtliche Annäherung der synthetischen Verbindung an die aus dem natürlichen Cochenillefarbstoff stammenden Bromcarmine vor, die dadurch noch weiter bestätigt wird, dass auch die Bromcarmine aus Jodkaliumlösung Jod frei machen; α -Bromcarmin schnell und sehr reichlich, β -Bromcarmin langsam und in viel geringerer Menge. Die auffallendste Analogie beider Verbindungsgruppen zeigt sich aber in Folgendem:

Bereits vor längerer Zeit hat der Eine von uns (Liebermann) in Gemeinschaft mit Dr. S. Fränckel nicht ganz zum Abschluss gebrachte und deshalb bisher nicht veröffentlichte Versuche am α -Bromcarmin angestellt, deren Absicht es war, die prachtvoll cochenille-rothe Färbung und das ihr zu Grunde liegende Product aufzuklären, welches aus α -Bromcarmin beim Aufkochen mit Soda entsteht. Diese Reaction ist bereits von v. Miller und Rhode¹⁾ beobachtet und theilweise bearbeitet worden, und sie haben schon gefunden, dass sich neben dem Farbstoff bei der Reaction Bromoform und Dibromoxyhomophtalsäure als Spaltungsproducte des α -Bromcarmins bilden. Den Farbstoff selbst sowie ein angebliches Leukoproduct desselben haben sie nicht näher untersucht.

An dem Farbstoff fiel es dem Einen von uns und Fränckel besonders auf, dass so schön roth er auch aus seiner cochenillerothen Lösung in Soda durch Zusatz von Mineralsäuren fiel, er durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin, und namentlich bei mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigung, so gut wie farblos (schwach fleischfarben) erhalten wird. In Wasser ist diese Substanz ebenso unlöslich wie der rothe Farbstoff, aber in Soda oder schwachem Alkali löst sich die farblose Substanz wieder mit der ersten intensiv

¹⁾ Diese Berichte 26, 2651 und 2663 [1893].

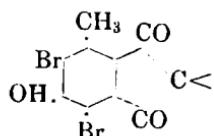
carminrothen Farbe auf und fällt daraus bei Säurezusatz in den ursprünglichen carminrothen Flocken. In absolutem Alkohol oder Aceton löst sich die farblose Substanz mit schwach gelber Farbe. Erst wenn man zu dieser Lösung eine bestimmte Menge Wasser zugeibt, schlägt plötzlich die gelbe Farbe in die carminrothe über. Hier liegen also zwei den früher besprochenen ganz ähnliche Umwandlungsformen vor. Als eine wichtige Thatsache darf daher hier wohl hervorgehoben werden, dass jetzt eine Anzahl charakteristischer Reactionen die drei Gruppen der Trisdiketohydriidene, der Carminone und der Bromcarmine umschliesst.

Den Farbstoff aus α -Bromcarmin und Soda stellt man am besten so dar, dass man in eine siedende Sodalösung — 125 g wasserfreies Natriumcarbonat pro L — feingepulverten α -Bromcarmin einträgt und etwa 1—2 Minuten im Kochen erhält. Am besten arbeitet man den umzusetzenden α -Bromcarmin in kleinen Portionen von 1—3 g nach einander auf, die man jedesmal in etwa ihr 10 — 15-faches Gewicht obiger Sodalösung einträgt. Die Lösungen hält man noch etwa $\frac{1}{4}$ Stunde bei 50 -- 60°, lässt dann erkalten und fällt mit überschüssiger Salzsäure. Der Farbstoff wird abfiltrirt; im Filtrat befindet sich die Dibromoxyhomophthalsäure, die man durch Ausäthern gewinnen kann. Ein mit zu viel Bromcarmin auf einmal ausgeführter und daher ungünstiger verlaufener Versuch lieferte 11 g Farbstoff und 11 g Dibromoxyhomophthalsäure. Der Farbstoff ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. Wolle färbt er braunroth, von den Beizen die Chrombeize schwach rosenroth. Der rothe Farbstoff fällt amorph, und auch in der farblosen Modification, durch Fällen der Benzollösung mit Ligroin, erhält man ihn nicht krystallisiert.

Zahlreiche Analysen des Farbstoffs aus getrennten Darstellungen stimmten unter sich nicht genügend überein, um die sichere Ableitung einer Formel zu gestatten, und seien hier nur der Vollständigkeit wegen mitgetheilt:

	a) fast farblose Modification						b) rothe Modification	
C	36.7	36.1	37.2	37.3	36.3		C	38.1
H	1.9	1.9	1.8	1.7	2.2		H	2.1
Br	45.1	43.9	46.0	46.5	44.0		Br	44.1.

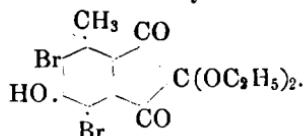
Die Salze mit Toluidin und Benzylamin sowie eine Acetylverbindung ergaben kein besseres Resultat. Soviel steht aber fest, dass zwei von den vier Bromatomen des α -Bromcarmins, offenbar die der $>\text{CBr}_2$ -Gruppe, ausgetreten sind. Ob dann mehrere Dibromcarminreste



mit einander ohne Ersatz, oder durch eine Sauerstoff- oder etwa gar eine $>\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe (unter Mitwirkung des bei der Reaction entstandenen Bromoforms) gebunden zusammengetreten sind, muss vorläufig unentschieden bleiben.

Diesen leichten Austritt der genannten beiden Bromatome des α -Bromcarmins haben wir noch in einem anderen Falle constatiren können. Wir konnten dieselben nämlich in folgender Weise durch zwei Aethoxyle austauschen.

Dibromdiäthoxy carminon,



2 g α -Bromcarmin werden in siedendem Alkohol gelöst, ca. 3 g trocknes Silberoxyd zugegeben und 1 Stunde im Sieden erhalten. Hiernach lässt sich die vorher nicht filtrirbare Lösung klar filtriren. Beim abfiltrirten Silberoxyd befindet sich viel Bromsilber. Zum alkoholischen Filtrat setzt man etwas verdünnte Salpetersäure und dann langsam Wasser hinzu, wodurch die neue Substanz in hübschen gelben Nadeln ausfällt, die auf dieselbe Weise umkristallisiert werden. Ausbeute reichlich. Schmp. 182—184°. In Alkali und beim Kochen mit Soda mit gelber, nicht mit cochenillerother Farbe löslich. Färbt Wolle schwach gelblich, Beizen nicht.

0.1852 g Sbst.: 0.2719 g CO₂, 0.0616 g H₂O. — 0.1769 g Sbst.: 0.2610 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 0.1542 g AgBr. — 0.1732 g Sbst.: 0.1546 g AgBr.

$C_4H_4O_5Br_2$. Ber. C 39.81, H 3.32, Br 37.91.

Gef. » 40.04, 40.23, » 3.69, 3.75, » 37.70, 37.98.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

Berichtigungen.

Jahrgang 34, Heft 9, S. 1685, Z. 2 v. u. lies: »Aethylenbindung« statt
»Aethylenbildung«.

Jahrgang 34, Heft 9, S. 1904, Z. 1 v. o. lies in der Lücke: »Chlorblei«.