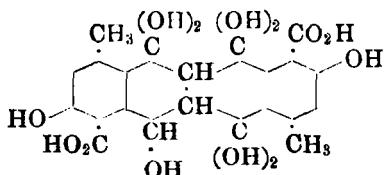
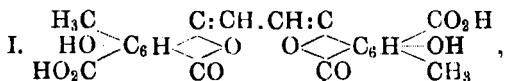


510. C. Liebermann und H. Voswinckel:
 Ueber die Condensation der Cochenillesäure mit Bernsteinsäure.
 (Eingegangen am 2. August 1904.)

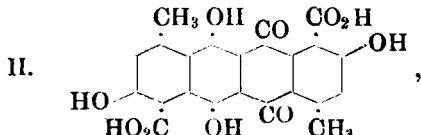
Zu den Formeln, welche sich mit der Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_{13}$ und den Eigenschaften der Carminsäure, außer der von uns angenommenen Bishydrindon- (bezw. Carminon-)¹⁾ Formel noch einigermaassen vereinigen lassen, gehört vielleicht die folgende, vom Naphtacenchinon abgeleitete, eines Tetrahydrats der Dimethyl-dioxy-naphtacenchinon-dicarbonsäure:



Es schien uns daher angezeigt, zu versuchen, eine solche oder eine mit ihr in naher Beziehung stehende Verbindung auf dem Wege zu gewinnen, welcher Gabriel und Leupold²⁾ zum Dioxynaphtacenchinon geführt hat, indem wir an Stelle des Phtalsäureanhydrids, welches diese Autoren in der ersten Phase ihres Versuches mit Bernsteinsäure verschmolzen, Cochenillesäureanhydrid verwendeten. Wenn dann die Reactionen in derselben Weise wie bei Gabriel verliefen, sollte in erster Phase die Dimethyldioxyäthindiphtaliddicarbonsäure (I):



entstehen, welche sich in zweiter Phase durch Behandlung mit Natrium-methylat in die isomere Dimethyltetraoxynaphtacenchinondicarbonsäure (II):



umwandeln lassen sollte. Diese Verbindungen besitzen die Rohformel $C_{22}H_{14}O_{10}$, also drei Moleküle H_2O und ein Molekül H_2 weniger als die Carminsäure. Es war demnach nicht wahrscheinlich, dass wir auf die Carminusäure selbst, wohl aber, dass wir auf ein Entwässerungsproduct derselben stossen konnten. Schon das Verhalten der Carmin-

¹⁾ Diese Berichte 34, 2154 [1901].

²⁾ Diese Berichte 31, 1272 [1898].

säure musste ersteres verhindern wegen der hohen Temperaturen, die bei der Gabriel'schen Condensation nötig sind. Denn die Carmin-säure verliert, wie der Eine von uns (L.) schon vor langer Zeit festgestellt hat, sowohl beim trocknen Erwärmten für sich auf 160° wie beim gleich hohen Erhitzen mit Alkohol im Rohr, Wasser unter Bildung eines im Gegensatz zur Carminsäure in Wasser unlöslichen Farbstoffs. Letzterer ist aber nicht allein sehr gut charakterisiert, sondern er entsteht auch, wie Hans Liebermann¹⁾ ausführlich gezeigt hat, aus der Carminsäure gerade unter dem hier in Betracht kommenden Gewichtsverlust von 3 Mol. Wasser, wozu auch die Elementarzusammensetzung des so gebildeten Farbstoffs stimmt. Die Hoffnung, bei unserem synthetischen Versuch diesem, in seinen färberischen Eigen-schaften noch ganz der Carminsäure gleichenden Farbstoff zu begegnen, erleidet allerdings noch insofern eine Einschränkung, als es fraglich erscheinen musste, ob bei der hohen Temperatur des Gabriel'schen Versuches (ca. 200°) nicht auch schon ein Carboxyl des Cochenille-säureanhydrids sich abspalten und ganz oder theilweise entcarboxylierte Verbindungen entstehen würden. Dadurch würden die Aehnlichkeiten mit der Carminsäure sehr schwinden können. Uebrigens verliert auch Carminsäure bezw. deren Entwässerungsproduct, bei noch höheren Temperaturen als 160° (z. B. 180—200°), wie gleichfalls H. Liebermann (l. c.) gezeigt hat, Kohlensäure unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff aus der Luit, und geht dabei in einen zweiten Farbstoff über, der von dem erstgebildeten, noch im Alkohol löslichen verschiedenen und in allen Lösungsmitteln ausser Kali, in welchem er sich mit tiefvioletter Farbe löst, unlöslich, in Folge dessen aber auch nur schlecht charakterisiert ist.

Aus unserer Schmelze des Cochenillesäureanhydrids mit Bernsteinsäure haben wir durch Verschmelzen bei möglichst niederer Temperatur die Dimethyldioxyäthindiphthalidcarbonsäure nicht mit voller Sicherheit rein erhalten. Fast immer spaltet sich gleichzeitig Kohlensäure ab, und es entsteht Dimethyldioxyäthindiphthalid. Beide Verbindungen lagern sich mit Natriummethylat bei 145° im Rohr, die erstere unter Kohlensäureverlust, in Dimethyltetraoxynaphthacenchinon um. Letzteres besitzt mit dem beim Erhitzen der Carminsäure, wie oben berichtet, entstehenden zweiten Product insofern eine gewisse Aehnlichkeit, als es sich in allen Lösungsmitteln äusserst wenig, dagegen in Alkalien mit rother Cochenillefarbe löst, und auch die gewöhnlichen Beizen anfärbt. Das Färbevermögen der synthetischen Verbindung ist aber nur äusserst schwach. Dem ursprünglichen

¹⁾ Hans Liebermann, Dissertation, Berlin 1899, S. 32 ff.

Cochenillefarbstoff steht es, unter anderen auch wegen der fehlenden Carboxyle, noch recht fern.

Experimenteller Theil.

Das nötige Cochenillesäureanhydrid gewannen wir diesmal nach einer verbesserten Methode, indem wir die Cochenillesäure (1 Theil) mit einer Mischung von Acetylchlorid (10 Theile) und Phosphoroxychlorid (10 Theile) etwa $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflusskühler kochten. Das Product liess man über Nacht in einer Glasschale stehen, wonach etwa 60 pCt. vom Ausgangsmaterial in schönen, wasserklaren Prismen ausgeschieden waren, die aus heissem Eisessig umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen Krystalle stellen, im Vacuum getrocknet, die Essigsäureverbindung des Cochenillesäureanhydrids¹⁾, $C_{10}H_6O_6 + C_2H_4O_2$, dar. Die Essigsäure wird beim Erhitzen auf 115° quantitativ abgespalten.

0.2285 g Sbst. verloren bei 115° 0.0490 g.

Ber. Verlust $C_2H_4O_2$ 21.21, gef. 21.44.

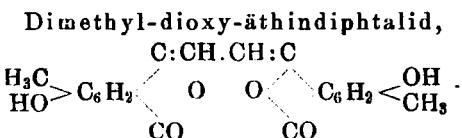
Die bei 115° getrocknete Substanz schmolz bei 229° .

0.1493 g Sbst.: 0.2955 g CO_2 , 0.0391 g H_2O .

$C_{10}H_6O_6$. Ber. C 54.05, H 2.72.

Gef. » 53.99, » 2.93.

Die Schmelze des Cochenillesäureanhydrids mit Bernsteinsäure liess sich nicht durch directe Einhaltung der von Gabriel und Leupold²⁾ angegebenen Verhältnisse durchführen, sowohl wegen der kleinen Menge Cochenillesäureanhydrid (5–10 g), über welche wir in den einzelnen Versuchen nur verfügten, als auch namentlich wegen der für unsere Absichten unzulässig hohen Temperatur ihrer Schmelze (210 – 220°). Die Herabsetzung der Schmelztemperatur sowie des Schmelzpunkts unseres Reactionsgemisches erforderte bei dem hohen Schmelzpunkt des Cochenillesäureanhydrids (229°) manche vergebliche Versuche. Eine Vermehrung der Bernsteinsäuremenge und zeitweises Eintragen von Bernsteinsäureanhydrid in die Schmelze unter sorgfältiger Beobachtung ihrer Temperatur erwiesen sich am zweckmässigsten.



Zur geschmolzenen Mischung von 5 g Bernsteinsäure und 5 g Bernsteinsäureanhydrid, welche sich im Oelbade bei 190 – 195° be-

¹⁾ Aehnliche Verbindungen siehe diese Berichte 35, 2914 [1902].

²⁾ Diese Berichte 31, 1160 [1898].

finden, fügt man 5 g essigsäuresfreies Cochenillesäureanhydrid, röhrt bis alles in Lösung ist, und giebt 2.5 g frisch geschmolzenes Kaliumacetat hinzu. Die Schmelze hält man 1 Stunde zwischen 200—205°, wobei sie unter laugsamer Gasentwickelung braungelb wird und eine gelbe Substanz ausscheidet. Beim Auskochen der Schmelze mit Wasser bleibt das Reactionsproduct (1.5 g) als gelbe, krystallinische Masse zurück, die nacheinander mit Wasser, Alkohol und Eisessig ausgekocht wird, in denen sie wie in fast allen Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie wurde daher zur Analyse nicht umkrystallisiert. Umlösen lässt sie sich durch sehr verdünntes Alkali, in welchem sie sich mit citronengelber Farbe, aber nur dann löst, wenn keine Spur überschüssigen Kalis angewendet wird. Sonst scheidet sie sich sofort als gelbes Kaliumsalz quantitativ aus und lässt sich dergestalt bei nachfolgender Zersetzung des Salzes mit Säure leicht reinigen. Sie schmilzt noch nicht bei 330°. Die analysirte Substanz hinterliess im Platin-schiffchen noch eine kleine Menge Asche.

0.2030 g Sbst.: 0.5035 g CO₂, 0.0710 g H₂O.

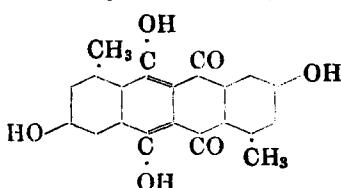
C₂₀H₁₄O₆. Ber. C 68.57, H 4.00.

Gef. » 67.64, » 3.89.

Beizen färbt die Substanz nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die bei vorsichtigem Erhitzen in roth umschlägt.

Wenn man die Schmelze statt wie oben nur bei etwa 160° verlaufen lässt, so erhält man in sehr schlechter Ausbeute eine andere Substanz, welche sich von der vorstehenden dadurch unterscheidet und trennbar ist, dass ihr Kaliumsalz auch noch bei einem Kaliüberschuss mit gelber Farbe löslich ist. Offenbar ist dies die gesuchte Carbonsäure der vorigen, die aber noch nicht ganz rein war, da sie noch 62.4 pCt. Kohlenstoff statt der für C₂₂H₁₄O₁₀ berechneten 60.3 pCt. enthielt.

Dimethyl-dioxy-isoäthindiphtalid (Dimethyl-tetraoxy-naphthacencinon),



2 g Dimethyldioxyäthindiphtalid werden in 100 ccm Methylalkohol aufgeschlämmt, mit der Lösung von 0.45 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol versetzt und im Einschmelzrohr 5 Stunden auf 140—145° er-

hitzt. Der Rohrinhalt bildet eine schöne, cochenillerothe Lösung, die nach Zusatz ihres gleichen Volumens Wasser von etwas unangegriffenem Ausgangsmaterial filtrirt, dann durch Essigsäure gefällt wird. Die Substanz scheidet sich in rothen, mikroskopischen Nadelchen aus. Da diese noch etwas alkalihaltig waren, wurden sie mit ganz verdünnter Salzsäure über Nacht hingestellt, dann ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

0.2159 g Sbst.: 0.5388 g CO_2 , 0.0808 g H_2O .
 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 68.57, H 4.00
 Gef. » 68.06, » 4.16.

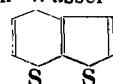
Die rothe, alkoholische Lösung fluorescirt orange. In Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich. Sie schmilzt noch nicht bei 330° . Ihre alkalische Lösung ist cochenilleroth, wird durch überschüssiges Alkali nicht, aber durch Chlornatriumlösung gefällt. Die gewöhnlichen Beizen färbt sie sehr schwach, aber mit cochenilleähnlichen Farbenton an.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

511. H. Oster: Ueber einige neue Indophenine.

(Eingegangen am 2. August 1904.)

Von Indopheninen ist ausser von Indophenin¹⁾ selbst bisher nur noch die Zusammensetzung des Monobrom-²⁾ und Dibrom-Indophenine¹⁾, sowie der Indopheninsulfosäure³⁾ bekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. C. Liebermann war ich bemüht, weitere Indophenine aufzubauen, sowohl um diese Verbindungsklasse näher kennen zu lernen, als um festzustellen, ob ihre Bildung stets in derselben Weise verlaufe. Ich habe in der That wie für die gewöhnlichen substituirten Indophenine feststellen können, dass auch den analogen Verbindungen, welche aus Phtalonimid und Thiophen, oder aus Thiophthen und Isatin entstehen, immer derselbe Bildungsvorgang zu Grunde liegt, und dass er, im Gegensatz zu F. W. Bauer's Rehaup-⁴⁾ tigung bezüglich der Indophenin-Bildung, lediglich in einem Wasser-

austritt zwischen den Componenten besteht. Das Thiophthen 

mit seinen beiden Thiophenresten bildet mit Isatin auch zwei ver-

¹⁾ Diese Berichte 16, 1478 [1876]. ²⁾ Diese Berichte 18, 2637 [1878].

³⁾ Diese Berichte 37, 2464 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 1244 [1904]; s. a. Liebermann und Pleus, 37, 2464 [1904].