

Picrinsäure über. Die so erhaltene Picrinsäure schmolz bei  $119^{\circ}$ , ihre Pyrenverbindung bei  $217^{\circ}$  (denselben Schmelzpunkt zeigte die aus käuflicher Picrinsäure dargestellte Verbindung), das Kalisalz enthält 14,21 p. C. K. (ber. 14,64).

Königsberg, den 14. Juli 1871.

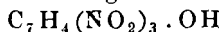
### 197. C. Liebermann und W. A. van Dorp: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

(Vorgetr. von Hrn. C. Liebermann.)

Um über die Constitution des Cochenillefarbstoffs Aufschluss zu erlangen, hielten wir es für nothwendig, vor allen Dingen die Natur der Nitrokokkussäure, als des am besten bekannten Zersetzungsprodukts des Farbstoffs aufzuklären. Diese Säure entsteht durch Einwirkung der Salpetersäure auf den Farbstoff und besitzt nach Warren de la Rue die Formel  $C_8H_5(NO_2)_3O_3$ . Da sie, wie schon derselbe Chemiker nachwies, zwei Atome Basis sättigt, so kann sie nicht das Nitroprodukt einer der isomeren Methoxybenzoesäuren sein; wohl aber könnte sie sich, wie Strecker vermuthet, von einer Kresotinsäure ableiten, falls überhaupt die bisher gebräuchliche Formel die Molekulargrösse der Säure richtig bezeichnet.

Die Nitrokokkussäure lässt sich, wie wir gefunden haben, sehr leicht in beliebiger Menge gewinnen, wenn man an Stelle des mühsam darzustellenden Cochenillefarbstoffs ein technisches Präparat, den Cochenillekarmin, zum Ausgangspunkt nimmt. Trägt man den fein gepulverten Karmin in kochende Salpetersäure von 1,37 allmähig ein, so lange die heftige Entwicklung rother Dämpfe andauert, so erstarrt bei mässigem Eindampfen die ganze Masse zu einem Brei von Oxal- und Nitrokokkussäurekrystallen, die sich durch Umkrystallisiren aus salpetersäurehaltigem Wasser, wobei die Oxalsäure in Lösung bleibt, trennen lassen. Die Nitrokokkussäure wird so leicht chemisch rein in grossen silberglänzenden Platten erhalten.

Erhitzt man diese Säure im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf  $180^{\circ}$ , so entweicht beim Oeffnen eine bedeutende Menge Kohlenensäure. Am Boden des Gefässes findet sich bei noch nicht völlig abgekühltem Rohr ein gelbes zu Nadeln erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus Wasser trennt man von etwaeigen kleinen Mengen unveränderter Nitrokokkussäure, welche in diesem Mittel leichter löslich ist, während die neue Substanz in langen, gelben Nadeln ausfällt. Dieselbe hat die Zusammensetzung des Trinitrokressols:

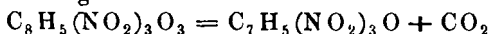


und stimmt in ihren Eigenschaften völlig mit dem überein, was Duclos über das von ihm aus dem Kressol des Steinkohlentheers

dargestellte Trinitrokressol angeht. Sein Schmelzpunkt liegt bei 104°  
Das Kalisalz  $C_7H_4(NO_2)_3OK$  krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln.

Demnach ist die Nitrokokkussäure eine der isomeren Trinitrokresotinsäuren, da aber diese bisher nicht von einer der bekannten Kresotinsäuren aus dargestellt worden sind, so lässt sich noch nicht durch Vergleich entscheiden, von welcher derselben sie abstammt.

Das Zerfallen der Nitrokokkussäure mit Wasser geschieht nach folgender Gleichung:



Dieselbe Zerlegung tritt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° ein, eine Substitution der Nitrogruppe durch Chlor findet dabei nicht statt.

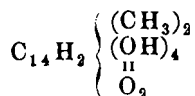
Aus der Bildung der auf Kressol zurückgeführten Nitrokokkussäure ergibt sich, dass der Cochenillefarbstoff mit Methylgruppen versehene Benzolreste enthält.

Um denjenigen Theil des Karminmoleküls, welcher bei der Spaltung mit Salpetersäure zur Bildung der Nitrokokkussäure Veranlassung giebt, von der störenden oxydirenden und nitrirenden Wirkung der Salpetersäure frei zu erhalten, haben wir versucht, eine Spaltung des Farbstoffs mit concentrirter Schwefelsäure herbeizuführen. Es liess sich erwarten, dass hierbei in ähnlicher Weise, wie es der Eine von uns gemeinschaftlich mit Chojnacki kürzlich an der Opiansäure gezeigt hat, loser an den Benzolkern angelagerte Gruppen abgespalten werden und die Reste zu einer Art Rufigallussäure zusammentreten würden, aus deren Zusammensetzung sich Rückschlüsse auf den Benzoesäurerest im Farbstoff ziehen liessen.

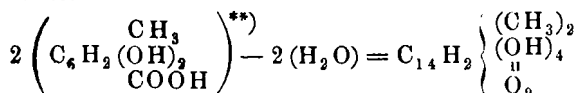
Erwähnt man in concentrirter Schwefelsäure gelösten Cochenillekarmin, so geht bei 120° die gelbrothe Farbe der Flüssigkeit unter  $CO_2$  und  $SO_2$  Entwicklung in Violett über. Nachdem man eine Zeit lang die Temperatur auf 140—150° erhalten hat, wird durch Eingiessen in Wasser der neue Farbstoff als braune Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen zieht man mit kochendem Alkohol aus und verdunstet die alkoholische Lösung des Farbstoffs. Dieser, welchen wir Ruficcocin nennen, ist in kaltem Wasser schwer löslich, wodurch er sich von der Carminsäure und dem Karminroth unerscheidet, er löst sich mit schön gelber Fluorescenz in Alkohol, ist in rothen Dämpfen, die sich zu gelbrothen Nadeln verdichten, theilweise sublimirbar, und färbt Beizen in ähnlicher Weise, aber mit weniger glänzenden Farben wie Cochenille an. Aus der Analyse ergab sich seine Formel als  $C_{16}H_{12}O_6$ .

Nach der Entstehung und dem Verhalten des Ruficcocins, welche dem der Rufigallussäure und des vom Anthracen sich ableitenden

Opiansäurefarbstoffs  $C_{14}H_8O_6$  \*) sehr nahe kommen, zweifeln wir nicht, dass dasselbe den Complex des Dimethylanthracens enthält und die Constitution



besitzt. Seine Entstehung erklärt sich leicht, wenn man annimmt, dass zwei Moleküle derjenigen Substanz, welche beim Nitriren die Bildung von Nitrokokkussäure veranlasst unter Wasserabspaltung zusammentreten.



Einen wesentlichen Stützpunkt für diese Ansicht gewährt das Verhalten des Rufiococcins gegen glühenden Zinkstaub. Hierbei entsteht ein hochschmelzender, in weissen Blättchen sublimirender, dem Anthracen ähnlicher Kohlenwasserstoff, welcher mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung eingeht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren haben wir den Schmelzpunkt  $190^0$  beobachtet, wonach die Substanz niedriger als Anthracen zu schmelzen scheint. Eine Analyse haben wir bisher nicht ausgeführt, da es bei der geringen Differenz der sich berechnenden Zahlen zunächst wesentlich darauf ankommt, den Kohlenwasserstoff von absoluter Reinheit darzustellen.

Die bei der Analyse des Rufiococcins gefundenen Werthe sind nahezu dieselben, welche Hlasiwetz und Grabowsky aus der Analyse der Coccinins erhalten haben. Da letzteres bei der Spaltung des Curminroths durch schmelzendes Kali entsteht, so ist auch hierdurch sein naher Zusammenhang mit dem Rufiococcin sehr wahrscheinlich. Das Coccinin verhält sich wie ein Hydrochinon des Rufiococcins, indem es nach seiner freiwilligen Oxydation an der Luft fast die nämlichen Farbenerscheinungen wie Rufiococcin zeigt. Es scheint daher in der Kalischmelze zunächst dieselbe Spaltung des Cochenillefarbstoffs wie mit Schwefelsäure einzutreten. Dass in der Kalischmelze bei gesteigerter Temperatur das Reduktionsprodukt entsteht, ist in Uebereinstimmung mit dem analogen Verhalten des Anthrachinons.

Bei derselben Reaction haben Hlasiwetz und Grabowsky zugleich das Entstehen von Bernsteinsäure neben dem Coccinin nachgewiesen.

Obwohl diese Chemiker die Bildung genaunter Säure von der

\*) Diese Formel ist jetzt durch wiederholte Analysen festgestellt. L.

\*\*) Dass diese Verbindung 1 Atom O mehr enthält als die Kresotinsäure, die Muttersubstanz der Nitrokokkussäure, erklärt sich wohl daraus, dass bei der Spaltung des Cochenillefarbstoffs durch Salpetersäure die Spaltungsstelle durch  $NO_2$ , dagegen bei der Spaltung mit Schwefelsäure durch OH ausgefüllt wird

Zersetzung des Glykosidzuckers herleiten, ist es nach dem, was Baeyer neuerdings über eine neue Klasse von Farbstoffen mittheilt (folg. Abhdlg.) und nach der Aehnlichkeit, welche der Farbstoff der Cochenille mit denen des Blau- und Rothholzes besitzt, nicht unwahrscheinlich, dass das Karminroth selbst ein Abkömmling der Bernsteinsäure oder einer durch schmelzendes Kali zu Bernsteinsäure zerlegbaren Säure ist.

### 198. Adolf Baeyer: Ueber die Phenolfarbstoffe.

(Vorgetr. vom Verf.)

Die weitere Verfolgung der Reaction, welche zu der Bildung des Galleins und des Fluoresceins Veranlassung giebt, hat zu dem Resultat geführt, dass die Phtalsäure nicht, wie ich zuerst angenommen, bloß wasserentziehend wirkt, sondern dass sie selbst mit in das Molekül eintritt. Da nun einerseits alle Phenole und andererseits eine grosse Reihe organischer Säuren und Aldehyde dasselbe Verhalten zu einander zeigen, so ergibt sich, dass die Zahl der auf diese Weise entstehenden Körper eine beinahe unbegrenzte ist. Ich habe daher zunächst nur gesucht den Umfang des Gebietes einigermaßen festzustellen, hoffe aber in nicht zu langer Zeit eine gründliche Bearbeitung wenigstens einiger Substanzen vorlegen zu können. Bis dahin möchte ich auch eine eingehendere Discussion des theoretischen Theils verschieben, weil ich noch mit Versuchen beschäftigt bin, welche geeignet sein dürften, die Constitution dieser Verbindungen aufzuklären.

Die Phenole verbinden sich mit einer Reihe mehrbasischer Säuren und mit dem Bittermandelöl unter Wasseraustritt, wenn man das Gemisch entweder für sich allein oder unter Zusatz von Glycerin oder von Schwefelsäure erhitzt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind keine Aetherarten; einige davon sind indifferenten Substanzen, andere sind in Kali löslich und zwar mit intensiver Farbe, die durch Reduction verschwindet. Die farbigen Körper werde ich mit der Endung — in, die reducirten mit — ein bezeichnen und die indifferenten als Anhydride der ersteren betrachten. Einige von den in Kali mit Färbung löslichen Körpern geben mit Schwefelsäure stark erhitzt neue gefärbte Körper, die sich von der ersten Klasse, soweit sie bis jetzt untersucht sind, dadurch unterscheiden, dass sie in alkalischer Lösung zwar reducirt, aber nicht entfärbt werden.

#### Phenol.

Phtalsäureanhydrid wirkt beim Erhitzen bis zum Kochen nicht auf Phenol ein, bei höherer Temperatur bildet sich zuerst eine kleine Menge einer in Kali mit violetter Farbe löslichen Substanz, bei 300 bis 400° endlich werden daneben indifferenten Verbindungen erzeugt.