

Nach dem Niederschreiben des Obigen wurde ich auf eine von Dossios über die Lösung verfasste Schrift ¹⁾, von welcher ich früher nur einen Auszug gekannt hatte, aufmerksam gemacht. Unsere Theorien stimmen in vieler Beziehung überein, nur ist die von Dossios nicht durch Experimente bewiesen.

Birmingham, Mason College-Laboratorium.

402. Hugo Fürth: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffes.

(Eingegangen am 15. August.)

Liebermann und van Dorp ²⁾ haben durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carmin einen braunrothen, amorphen Farbstoff erhalten, das Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$. Dieses Condensationsprodukt lieferte bei der Destillation mit Zinkstaub einen anthracenähnlichen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist indess eine ausserordentlich geringe. Den genannten Forschern haben in der That, obgleich sie bedeutende Mengen an Carmin in Arbeit nahmen, im Ganzen kaum mehr als ein bis zwei Gramm des Kohlenwasserstoffes zur Verfügung gestanden. Bei einer Wiederholung der Versuche bin ich zu ganz ähnlichen Resultaten gelangt. Mein Streben war daher darauf gerichtet, diesen für die Erkenntniss der Constitution des Carmins so wichtigen Körper von einem anderen, günstigeren Ausgangspunkte aus wo möglich in grösseren Mengen darzustellen.

Es ist mir nun allerdings gelungen, sowohl aus dem chinonartigen Derivate des Carmins, dem Coccinin ³⁾, als auch aus dem Carmin selbst — entgegen den bisherigen Beobachtungen — durch Behandlung mit Zinkstaub den gesuchten Kohlenwasserstoff zu erhalten, in beiden Fällen entstehen aber gleichfalls so ausserordentlich geringe Mengen desselben, dass ich auf eine eingehendere Untersuchung des Kohlenwasserstoffes verzichten musste.

Darstellung des Kohlenwasserstoffes, $C_{16}H_{12}$, aus Coccinin.

Das Coccinin, $C_{14}H_{12}O_5$, welches durch Schmelzen von Carmin mit Aetzkali entsteht, wurde mit der mehrfachen Menge von Zinkstaub im Rohre erhitzt.

¹⁾ »Zur Theorie der Lösungen«, Vierteljahresschrift der zürichischen Naturforschenden Gesellschaft XIII, S. 1—21; Jahresbericht 1867, S. 92—95.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

³⁾ Hlasiwetz und Grabowsky, Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

Als bald entwickelten sich weisse Dämpfe, die sich zum Theile schon im vorderen Theil des Rohrs in Gestalt grünlicher Krystallblättchen condensirten; diese Krystalle wurden gemeinsam mit dem in der Vorlage aufgefangenen, gelbgefärbten Destillationsprodukte durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether, Alkohol und Benzol, und schliesslich durch Sublimation gereinigt. Sie erwiesen sich in allen ihren Eigenschaften, sowie insbesondere auch durch den Schmelzpunkt (bei 186—187°) identisch mit dem aus dem Ruficoccin gewonnenen Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

Das Coccinin wurde bei dieser Gelegenheit bezüglich seiner Reaktionen wiederholt untersucht, und die von Hlasiwetz und Grabowsky beschriebenen Eigenschaften in jeder Hinsicht bestätigt.

Acetylverbindung des Coccinin.

Durch zweistündige Einwirkung von Acetylchlorid auf Coccinin im zugeschmolzenen Rohre bei 100°, entsteht ein Acetylprodukt, das sich aus der Auflösung in heissem Alkohol beim Erkalten in gelben Kryställchen ausscheidet, die durch wiederholte Krystallisation mit Hilfe von wenig Thierkohle vollkommen gereinigt werden können.

Die Acetylverbindung des Coccinins ist in Wasser unlöslich, und wird von Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen; sie lässt sich nicht unzersetzt sublimiren.

Die Analyse des unter der Luftpumpe getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

	Versuch	Ber. f. $C_{14}H_7(C_2H_3O_2)_5$	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_4$
C	61.07	61.27	61.25 pCt.
H	4.65	4.68	4.80 »

Da das Coccinin bei der Destillation den Kohlenwasserstoff, $C_{16}H_{12}$, liefert, so müsste die demselben von Hlasiwetz und Grabowsky zugesprochene Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_5$, sowie auch jene seines Acetylproduktes auf Formeln berechnet werden, welche einem Kohlenwasserstoffkerne C_{16} entsprechen, sobald eben für den Kohlenwasserstoff selbst die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}$ zweifellos feststeht; in diesem Falle würden die gefundenen Werthe für das Coccinin die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_6$, für das Acetylprodukt $C_{16}H_{10}O_2(C_2H_3O_2)_4$ ergeben. Das Coccinin würde sich damit als ein hydrirtes und vierfach hydroxylirtes Chinon des in Frage stehenden Kohlenwasserstoffes herausstellen, eine Auffassung, welche vollkommen dem chinonartigen Charakter dieses Körpers entspricht, den schon Hlasiwetz und Grabowsky besonders hervorgehoben haben.

Kohlenwasserstoff aus Carmin.

Wie schon Eingangs bemerkt worden ist, liefert der Cochenillefarbstoff auch direkt, ohne erst in das intermediäre Stadium eines Condensationsproduktes übergeführt worden zu sein, denselben Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$.

10—50 g käuflichen Carmins, mit der fünf- bis zehnfachen Menge Zinkstaub gemengt, wurden in kleinen Retorten allmählich bis zur Glühhitze gebracht; unter diesen Umständen erhielt ich neben dem wässrigen Destillate, dessen Auftreten auch bereits von Anderen constatirt worden ist, auch ein gelbliches Oel, das, analog der Destillation des Ruficoccins und Coccinins, theilweise schon im Retortenhalse zu grünlichgelben Krystallblättchen erstarrte.

Das Destillationsprodukt wurde in Aether gelöst, diese Lösung erst mit Kalilauge, dann mit Salzsäure geschüttelt, und der auf diese Weise von den fremden Bestandtheilen geschiedene ätherische Auszug des Kohlenwasserstoffes zur Krystallisation hingestellt.

Das aus Alkohol und Benzol wiederholt umkrystallisirte Produkt zeigte den Schmelzpunkt 186° , und die Analyse bestätigte seine Identität mit dem von Liebermann und van Dorp aus dem Ruficoccin und von mir aus dem Coccinin erhaltenen Kohlenwasserstoffe $C_{16}H_{12}$.

	Versuch	Theorie
C	94.48	94.11 pCt.
H	6.38	5.89 »

Ein Versuch, für die Gewinnung des gesuchten Kohlenwasserstoffes die käufliche Cochenille selbst als Ausgangspunkt zu nehmen, führte zu keinem Resultate.

Aus der übergrossen Menge der bei der Destillation auftretenden Kohlenwasserstoffe, die den in der Cochenille enthaltenen Fettsäuren ihr Entstehen verdanken, konnte der, wenn überhaupt, in sehr kleinen Mengen vorhandene Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ nicht isolirt werden.

Schliesslich wäre zu erwähnen, dass das Carmin mit Jodwasserstoff, mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, oder endlich mit Zinkchlorid im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, amorphe, braunrothe, dem Ruficoccin ähnliche Condensationsprodukte bildet, die mit Zinkstaub destillirt auch nur ganz unerhebliche Mengen an Kohlenwasserstoff ergeben.