

Chlormethylat, $C_{13}H_{21}NO_3 \cdot CH_3Cl$,

in schneeweissen feinen Nadelchen, die viel leichter löslich sind, als die Jodverbindung. Der Schmelzpunkt liegt bei 226° . Krystallwasser ist nicht darin enthalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{24}NO_3Cl$.

Procente: Cl 12.26.

Gef. » » 11.92.

Es lässt sich nach der Zeisel'schen Methode nachweisen, dass das Pelletin Methoxylgruppen enthält. Eine Bestimmung mittels des von Zeisel angegebenen Apparats ergab folgende Zahl:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{15}NO(OCH_3)_2$.

Procente: OCH_3 25.95.

Gef. » » 26.63.

Eine Methoxylgruppe würde verlangen 12.97 pCt. Demnach enthält also das Pelletinmolekül zwei Methoxylgruppen.

Erhitzt man Pelletin mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, so tritt bei $110 - 120^{\circ}$ eine starke Rothbraunfärbung der Flüssigkeit ein. Es gelingt nicht, irgend welche krystallinischen Producte daraus zu isoliren. Lässt man die Salzsäure bei nur 100° einwirken, so bleibt die Flüssigkeit nahezu farblos. Beim Oeffnen des Rohrs entweicht mit mässigem Drucke Chlormethyl, mit grüner Flamme brennend. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak neutralisirt, wobei sie sich rasch braun und schliesslich schwarz färbte. Durch Ausschütteln mit Aether wurde eine sehr kleine Menge einer Base erhalten, die mit Platinchlorid ein orangerotes in Prismen krystallisirendes Doppelsalz lieferte.

Die Untersuchung des Pellotins und seiner Verbindungen werde ich fortsetzen.

**544. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss
der Carminsäure.**

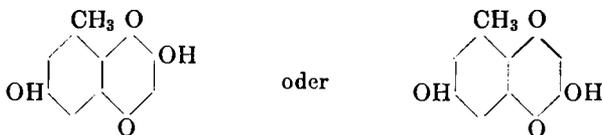
(Eingegangen am 20. October; Referent Hr. Täuber.)

Die Chemie der Carminsäure wurde bekanntlich in letzter Zeit dank den schönen Untersuchungen von v. Miller und Rohde¹⁾ um einen bedeutenden Schritt vorwärts gerückt. Die genannten Chemiker kommen, hauptsächlich auf Grund des Studiums der von Will und Leymann²⁾ entdeckten beiden Bromide der Carminsäure und deren

¹⁾ Diese Berichte 26, 2647.

²⁾ Diese Berichte 18, 3182.

Umwandlungen zu dem Schluss, der Farbstoff der Cochenille wäre ein Dioxymethyl- α -naphthochinon von der Formel:



Die Eigenschaften der Carminsäure stimmen im Allgemeinen mit der befürworteten Formel überein. Die elementare Zusammensetzung weicht jedoch von den für die Formel berechneten Werthen bedeutend ab. Gefunden wurde nämlich von verschiedenen Forschern ca. 54 pCt. C und gegen 5 pCt. H, während sich 64.7 pCt. C resp. 3.92 pCt. H berechnet. Demzufolge wird von v. Miller und Rohde angenommen, dass in der Carminsäure nicht ein Dioxymethyl- α -naphthochinon als solches vorliegt, sondern ein nach Art des Trichinoyls oder der Leucosäure hydratisirtes Chinon, welches analog den genannten Körpern das Wasser unvollständig und nur unter theilweiser Zersetzung verliert. Die so corrigirte Formel der Carminsäure erfordert nun nur 55 pCt. C und das noch vorhandene Deficit wird von v. Miller und Rohde mit Recht darauf zurückgeführt, dass die bis jetzt analysirte Carminsäure, weil nicht krystallisirt, wohl nicht absolut rein war.

Im hiesigen Laboratorium wurden bereits seit längerer Zeit Versuche mit der Carminsäure ausgeführt, wobei das Hauptaugenmerk auf die Reindarstellung dieses Stoffes gelenkt war. Als dann die citirte Arbeit von v. Miller und Rohde erschien, wurde versucht, die von den genannten Autoren gezogenen Schlüsse über die Constitution der Carminsäure an Hand anderer Gesichtspunkte zu prüfen.

Die erhaltenen Resultate sind im Nachfolgenden niedergelegt.

a) Reindarstellung der Carminsäure.

Sehr fein gepulverte Cochenille wird mit Wasser ausgekocht und zu der filtrirten Lösung entweder Baryumhydrat oder Bleizucker zugesetzt. In beiden Fällen wird ein dunkel-rothvioletter Niederschlag erhalten, während die Flüssigkeit farblos wird. Die Verarbeitung beider Niederschläge erfolgt auf gleiche Art, jedoch ist die Bleifällung vorzuziehen, da die mit Baryumhydroxyd erzielte stets magnesiahaltig ist, ein Umstand der zu unnöthigen Complicationen bei den folgenden Operationen führen würde. Der Bleiniederschlag wird zwischen Filtrirpapier ausgepresst und sodann in einem Mörser mit 98 pCt. Alkohol verrieben. Zu der Suspension setzt man nun tropfenweise unter Umrühren aus einer Bürette conc. Schwefelsäure hinzu, wobei jeder Ueberschuss der letzteren sorgfältig vermieden werden muss. Sobald die violette Farbe des Niederschlages beinahe verschwunden

ist, filtrirt man von dem gebildeten Bleisulfat ab. Das gelblich-rothe Filtrat wird nun bei möglichst niedriger Temperatur langsam abgedampft. Es ist von grosser Wichtigkeit, dass das Eindampfen dieser Lösung bei möglichst niedriger Temperatur geschieht, da Carminsäurelösungen, besonders die wässrigen, auf ihren Kochpunkt oder sogar nicht ein Mal so weit erhitzt, bedeutend verändert werden, indem die aus ihnen erhaltbare Carminsäure nur als amorphe gummiartige Substanz erscheint und mitunter, wenn die Lösungen für längere Zeit höheren Temperaturen ausgesetzt waren, vollständig unlöslich in Alkohol ist.

Nach dem Verdunsten der Carminsäurelösung hinterbleibt eine amorphe, glänzende, brüchige Masse zurück, welche mit Leichtigkeit vom Gefäss getrennt werden kann. Sobald die Substanz Anzeichen von Klebrigkeit besitzt, darf man sicher sein, dass der Process nicht normal verlaufen ist.

Der Verdampfungsrückstand besitzt bereits sämtliche von den früheren Forschern beschriebene Eigenschaften der Carminsäure. Er stellt aber durchaus nicht reine Carminsäure vor. Zum Zweck der weiteren Reinigung verfährt man wie folgt: Die pulverisirte Masse wird mit kaltem, absolutem Alkohol behandelt, wobei sie sich zum grössten Theil löst. Nach einiger Zeit wird filtrirt und das Filtrat mit dem mehrfachen Volum von Aether, Benzol oder Chloroform versetzt. Hierbei scheidet sich ein körniger, feurig-rother Niederschlag ab, welcher nach einigem Stehen abfiltrirt wird und nach tüchtigem Waschen mit Benzol oder Chloroform getrocknet wird. Sollte das trockene Product sich stellenweise gebräunt haben, so wird es von Neuem in Alkohol gelöst und zum zweiten Mal durch Benzol oder Chloroform ausgefällt. Die Substanz erscheint so als compacte, feurig roth gefärbte Masse. Um sie in krystallinischem Zustande zu erhalten, löst man sie in absolutem Alkohol und lässt die Lösung ganz langsam verdampfen. Es scheiden sich nach und nach rothe prismatische Kryställchen ab, die unter dem Mikroskop wohl ausgebildet erscheinen. Man kann übrigens auch die Carminsäure krystallisirt erhalten, wenn man das Filtrat von den oben erwähnten Benzol- oder Chloroformfällungen langsam verdampfen lässt. Die an den Wänden anhaftenden Krystalle werden gesammelt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Filtrat von den Krystallen endlich hinterlässt bei vollständigem Eindampfen eine dunkelbraune, klebrige Masse, welche ohne Zweifel die Verunreinigungen der Rohcarminsäure repräsentirt, welche die Krystallisation erschweren resp. mitunter gänzlich verhindern. Es muss übrigens hervorgehoben werden, dass die wässrige Lösung der krystallisirten Carminsäure keine Krystalle beim Verdampfen liefert, sondern eine amorphe, der Rohcarminsäure ähnliche Masse, die jedoch eine weit reinere und feurigere Farbe besitzt.

Die krystallisirte Carminsäure unterscheidet sich in ihren Eigenschaften nicht viel von den der früher beschriebenen Producte. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwieriger in absolutem Alkohol, sehr wenig in Aether und unlöslich in Benzol und Chloroform.

Die wässrige Lösung giebt auf Zusatz von nur geringen Mengen von Baryum- oder Calciumhydrat zunächst braune Fällungen, deren Farbe jedoch bei weiterem Zusatz dieser Hydroxyde violett wird, ein Umstand der darauf hinweist, dass die Carminsäure zwei Reihen von Verbindungen mit Basen bilden kann. Die Fällungen mit Blei- und Aluminiumacetat sind ebenfalls violett gefärbt, die mit Zinnchlorid scharlachroth.

Die alkoholische Lösung der Carminsäure zeigt im Spectrum drei nicht besonders gut begrenzte Bänder; das eine liegt im Grün, die anderen im Blau. Die alkalische Lösung zeigt ebenfalls drei Bänder, welche im Vergleich zu den vorerst erwähnten etwas nach dem weniger brechbaren Ende verschoben sind — sie kommen nämlich im Gelb und Grün zum Vorschein. Im Capillarrohr erhitzt, zeigt die Carminsäure keinen Schmelzpunkt. Bereits bei 130° fängt ihre Farbe an dunkler zu werden. Die Dunkelfärbung nimmt mit dem Zuwachs der Temperatur zu und bei 205° erscheint die Masse total schwarz und nimmt an Volum etwas zu.

Es sei erwähnt, dass auch wir den Befund Hlasiwetz's und Grabowski's¹⁾ über die vermeintliche Glycosidnatur der Carminsäure nicht bestätigen konnten. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure wird die Farbe der Lösung nicht verändert und nach Entfernung des Farbstoffs kann eine geringe Menge einer die Fehling'sche Lösung reducirenden Substanz nur dann beobachtet werden, wenn die Carminsäure nicht ganz rein war²⁾.

Schliesslich möge noch einer eigenthümlichen Eigenschaft der Carminsäure Erwähnung gethan werden, die, wie es scheint, bis jetzt noch nicht beobachtet wurde. Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Carminsäure etwas Thierkohle, so verschwindet die rothe Farbe der Lösung sofort, die Thierkohle schwillt enorm auf, die ganze Masse wird gelatinös und so steif, dass, wenn man den Versuch in einem schmalen Frobirglase ausführt, man dasselbe umkehren kann, ohne dass der Inhalt ausgeschüttet wird. Alkohol entzieht dieser Verbindung der Thierkohle mit Carminsäure nichts. Alkalien hingegen wirken zerstörend ein, indem einerseits die Carminsäure,

¹⁾ Ann. d. Chem. 141, 333.

²⁾ Das Filtrat von dem oben erwähnten Bleiniederschlag der Carminsäure liefert bekanntlich nach dem Entbleien und theilweisen Verdampfen Tyrosin. Die Mutterlaugen von letzterem enthalten nicht unbedeutliche Mengen einer die Fehling'sche Lösung reducirende Substanz.

andererseits die Thierkohle so zu sagen regenerirt werden. Letztere nimmt nach dieser Behandlung ihr gewöhnliches Aussehen an und schrumpft auf ihr ursprüngliches Volumen zusammen. Das geschilderte Verhalten der Carminsäure gegenüber der Thierkohle mag vielleicht bei zukünftigen Studien über die immer noch nicht aufgeklärte Ursache der entfärbenden Wirkung der Thierkohle von Interesse sein.

Analyse: Die Substanz wurde bis zur Gewichtsconstanz im Kohlensäurestrom bei 115° getrocknet.

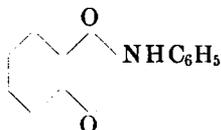
Ber. für $C_{11}H_{12}O_6$ (Methyldioxy-naphtochinon + $2 H_2O$)

Procente: C 55.00, H 5.00.

Gef. » » 54.78, » 5.08.

b) Anilid der Carminsäure.

Die Annahme, Carminsäure wäre ein Naphtochinonderivat, liess erwarten, dass sich der besagte Körper gegenüber gewissen Reagentien ebenso verhalten wird, wie Naphtochinon selbst. Als äusserst charakteristisch für die Chinone überhaupt ist bekanntlich die von Zincke so eingehend studirte Reaction dieser Körper mit primären Aminen zu bezeichnen. Das α -Naphtochinon reagirt mit Leichtigkeit mit Anilin unter Bildung eines sog. Anilids, dem Liebermann¹⁾ die Constitutionsformel



zuertheilte. Es war demnach zu prüfen, ob sich Carminsäure gegenüber dem Anilin analog verhalten würde. Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt: Cochenille wurde fein zermahlen und mit Wasser einige Zeit lang gekocht. Nach dem Abfiltriren wurde die Carminsäure mit Bleiacetat ausgefällt. Der Niederschlag wurde weiter ebenso behandelt, wie bereits oben beschrieben wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit Chloroform gefällt, die Fällung mit Chloroform und Aether gewaschen, sofort in siedendem Alkohol gelöst, mit Anilin versetzt, stark²⁾ bei Siedetemperatur des Alkohols concentrirt und stehen gelassen. Ueber Nacht schieden sich dann prächtige, rubinrothe Krystalle ab, die abfiltrirt, mit kaltem absoluten Alkohol, dann mit Aether gewaschen und endlich im Kohlensäurestrom getrocknet wurden. Der erhaltene Körper repräsentirt das Anilid der Carminsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. 211, 82.

²⁾ Zu concentrirt darf jedoch die Lösung nicht sein, da sonst unveränderte Carminsäure durch Anilin gefällt wird.

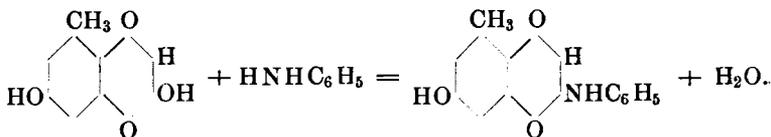
Der beschriebene Weg führt am sichersten zu dem gewünschten Resultate. Es ist jedoch hervorzuheben, dass es nicht immer gelingt, das Anilid der Carminsäure rein zu gewinnen. Es ist auch manches Mal passiert, dass die Ausbeute an Anilid geradezu verschwindend war — Thatsachen, deren Ursache wir nicht aufzuklären vermochten. Es scheint jedoch, dass die erste Bedingung eines normalen Verlaufes der Reaction möglichste Reinheit der angewandten Carminsäure ist. Versuche beispielsweise, die mit nach de la Rue's Methode dargestellter Carminsäure ausgeführt wurden, waren immer sehr ungünstig ausgefallen: das erhaltene Anilid war stark verunreinigt und konnte nicht weiter gereinigt werden.

Die nach der zuerst erwähnten Methode erhaltenen Krystalle des Carminsäureanilids besaßen folgende Eigenschaften. Unter dem Mikroskop betrachtet stellen sie lange, flache Prismen dar, welche im durchfallenden Licht orangeroth erscheinen. Im reflectirten Licht sind sie prachtvoll rubinroth und glasglänzend.

Beim Erhitzen der Substanz im Capillarrohr wird sie gegen 130° dunkler und schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 189—190°. Bei schnellem Erhitzen kann der Schmelz- resp. Zersetzungspunkt um 3° erhöht werden.

Das Anilid löst sich in Wasser, Alkohol und Aceton; es ist schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroïn, Benzol und Chloroform. In siedendem Anilin löst es sich ziemlich leicht und krystallisirt beim Erkalten des Lösungsmittels theilweise heraus.

Die Lösung in Alkalien unterscheidet sich wenig von der der Carminsäure. Was die Zusammensetzung des gebildeten Anilids, wie auch seine Constitution und Bildungsweise anbelangt, so ist wohl anzunehmen, dass die Reaction hier ebenso verläuft wie zwischen Anilin und Oxynaphtochinon. Für letztere Reaction hat Liebermann nachgewiesen, dass der Anilinrest an Stelle des Hydroxyls des Oxynaphtochinons tritt, demnach wäre unter Zugrundelegung der Miller-Rohde'schen Formel für die Carminsäure die Reaction zwischen letzterer und dem Anilin wie folgt zu formuliren:



Es war demnach zu hoffen, dass das Anilid der Carminsäure der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ entsprechen würde, indess überzeugten uns alsbald Analysen, dass in Wirklichkeit die Zusammensetzung durch den Ausdruck $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}$ oder $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ gegeben ist, dass also im Carminsäureanilid ausser den beiden von v. Miller und

Rohde in der Carminsäure angenommenen Molekeln Wasser noch eine dritte enthalten ist.

Die Substanz wurde für die Analyse im Kohlensäurestrom bei 120⁰ getrocknet, wobei sie sich etwas dunkler färbte. Höheres Erhitzen war nicht rathsam, da das Product anscheinend etwas angegriffen wird.

Analyse der reinsten Probe:

Ber. Procente: C 61.26, H 5.70, N 4.20

Gef. » » 61.32, » 5.20, » 3.98.

Ueber die Natur der erwähnten Molekeln Wasser können keine Vermuthungen aufgestellt werden. Es ist wohl nicht anzunehmen, dass zwei von denselben im Anilid ebenso gebunden sind, wie es von v. Miller und Rohde für die beiden Wassermolekeln der Carminsäure angenommen wurde, obwohl ein sicherer Blick für diese Verhältnisse nur dann gewonnen wäre, wenn Körper wie Leukonsäure oder Trichinoyl auf ihr Verhalten primären Aminen gegenüber eingehend geprüft sind.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass sich das Carminsäureanilid siedenden Alkalien gegenüber ebenso verhält wie α -Naphtochinonanilid, d. h. es liefert Anilin, welches durch Destillation mit Leichtigkeit nachgewiesen werden konnte. Hierbei bleibt im Rückstande (den qualitativen Reactionen nach zu schliessen) Carminsäure zurück, und nicht etwa eine Oxycarminsäure, ein Umstand der dafür spricht, dass der Anilinrest im Anilid der Carminsäure jedenfalls nicht an solchem Orte der Molekel substituirt war, dass seine Eliminirung die Substitution einer Hydroxylgruppe zur Folge hätte.

Kersal, Manchester.

545. Emil Fischer: Einfluss der Configuration auf die Wirkung der Enzyme.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das verschiedene Verhalten der stereoisomeren Hexosen gegen Hefe hat Thierfelder und mich zu der Hypothese geführt, dass die activen chemischen Agentien der Hefezelle nur in diejenigen Zucker eingreifen können, mit denen sie eine verwandte Configuration besitzen¹⁾.

Diese stereochemische Auffassung des Gährprocesses musste an Wahrscheinlichkeit gewinnen, wenn es möglich war, ähnliche Ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 2036.