

**124. C. Liebermann und H. Voswinckel: Zur Kenntniss
des Cochenillefarbstoffs.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 25. März.)

Die bisher erhaltenen charakteristischen Spaltungsproducte des Cochenillefarbstoffs leiden an dem Mangel, dass sie unter Mithilfe solcher Reagentien, wie Salpetersäure und Brom, entstehend, nur in nitro- oder bromsubstituierter Form bekannt sind. In der Absicht, diese Complication zu vermeiden, haben wir uns zu der schon oft vergeblich versuchten Oxydation zurückgewandt, und haben zunächst in den Persulfaten genügend milde Oxydationsmittel zur Verwirklichung unseres Zweckes gefunden. Man erhält dabei Producte, welche sich von der gleichen Grundlage wie die Nitrococussäure und die von Will und Leymann¹⁾ aus dem Bromcarmin erhaltene Bibromoxyhomophthalsäure ableiten.

Die Unterbrechung unserer Arbeit durch die Ferien lässt es uns erwünscht erscheinen, unsere Resultate, so unfertig sie auch sind und mit allem Vorbehalt, mitzutheilen, um uns die ungestörte Ausarbeitung derselben zu sichern.

Zur Gewinnung der Oxydationsproducte mussten wir, der noch sehr mangelhaften Ausbeute wegen, von grösseren Materialmengen ausgehen. Wir haben dazu theils Cochenillecarmin, grösstentheils aber selbstbereiteten rohen Cochenillefarbstoff benutzt, der durch Fällen wässriger Cochenilleabkochung mit Barytwasser und Zersetzen des rohen carminsäuren Baryums mit schwach überschüssiger Schwefelsäure dargestellt war.

Der Gang der Operationen war folgender: Der aus je 1 kg Cochenille, bezw. aus je 150 g Cochenillecarmin bereitete Farbstoff befand sich in 3 l angesäuerter wässriger Lösung. Zu dieser wurden bei gewöhnlicher Temperatur 125 g festes Kali, in etwa 250 ccm Wasser gelöst, und 100 g mit Wasser angeriebenes Kaliumpersulfat gegeben. Nach kurzer Zeit trat ein Farbenschlag ein, indem die violette Farbe der Lösung in Gelbbraun überging, und sich zugleich ein brauner, z. Th. aus anorganischen Salzen bestehender Niederschlag abschied.

Von diesem wird abfiltrirt, das Filtrat angesäuert und auf $\frac{1}{6}$ seines Volumens eingedampft, wobei die Lösung tief nachdunkelt. Diese Lösung wurde dann mit Aether, dem absichtlich etwas Alkohol zugesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren schwach gelbliche krystallinische Krusten. Das Aus-

¹⁾ Diese Berichte 18, 3180.

schütteln musste oftmals wiederholt werden, um die gesammte ätherlösliche Substanz zu extrahiren. Die Ausbeuten waren, so lange kleinere Mengen Substanz, z. B. 50 g Carmin in Arbeit genommen wurden, nicht gerade ausnehmend schlecht, indem sie etwa 10 pCt. des vorhandenen Farbstoffs an der neuen Substanz ergaben; mit wachsender Materialmenge aber verschlechterten sie sich beträchtlich, so dass z. B. bei der grössten, noch ohne Kenntniss dieser Sachlage von uns verarbeiteten Portion von 7.5 kg Cochenille schliesslich nur 40 g an rohem Oxydationsproduct erhalten wurden. Dies hängt wahrscheinlich mit dem Verlauf der Oxydation zusammen und wird sich später, sei es durch vervielfältigte kleinere Oxydationen oder in anderer Art, leicht verbessern lassen. Wahrscheinlich werden, nachdem einmal die Erhältlichkeit und die Natur der Oxydationsproducte feststeht, auch noch andere Oxydationsmittel unter den geeigneten Cautelen Verwendung finden können.

Das Reactionsproduct erwies sich als aus mehreren Säuren bestehend, von denen die beiden der Hauptmenge nach vorhandenen folgendermaassen getrennt werden können.

Die vom Aetherabdampf hinterbleibende Masse ist in siedendem Wasser leicht löslich. Sie wird in der annähernd nöthigen Menge desselben gelöst (wobei man event. schon einen Theil der schwerer löslichen Säure durch Filtration abtrennen und für sich weiter behandeln kann), mit Blutkohle zur Entfärbung gekocht, und das Filtrat abgekühlt. Die schwerer lösliche Säure krystallisirt hierbei nach kurzer Zeit in Nadelchen oder Flocken aus. Ihre Menge beträgt meistens nur etwa $\frac{1}{10}$ der Gesamtmenge. Das Filtrat wird mit Bleiacetat ausgefüllt. Das Bleisalz fällt in dichten weissen Flocken, leicht filtrir- und auswaschbar. Aus dem Filtrat vom Bleisalz fällt auf Zusatz von Ammoniak eine kleine Menge anscheinend desselben, nur unreineren Bleisalzes, welches vielleicht durch die aus dem Bleiacetat beim Fällen frei gewordene Essigsäure in Lösung gegangen war.

Die Säure des ersteren Bleisalzes bildet die überwiegende Hauptmenge des Oxydationsproducts. Aus dem letzten Filtrat liessen sich nach Entfernung des Bleies nur geringe Mengen organischer Substanz gewinnen.

Der Bleiniederschlag, unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zer setzt, giebt im Filtrat vom Schwefelblei die Säure, die man durch Abdampfen noch mit einem schwachen Stich in's Gelbliche gewinnt.

Wir wollen diese Säure vorläufig als Cochenillesäure, die zuerst ausfallende in Wasser schwer lösliche Säure als Coccinsäure bezeichnen.

Beide Säuren sind stickstofffrei, was in Anbetracht des bekannten Tyrosingehalts der Cochenille und der Proteïnsubstanzen des Carmins hervorzuheben ist.

Cochenillesäure ($C_{10}H_8O_7$?)

Die Säure ist in heissem Wasser leicht, in kaltem mässig löslich, in Aethyl- und Methyl-Alkohol, Eisessig und Aceton so leicht, dass sie durch Wasser nicht wieder gefällt wird; Benzol und aromatische Kohlenwasserstoffe, desgleichen Aether lösen wenig, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform fast gar nicht. Am besten krystallisirt man sie um, indem man sie in sehr wenig Methylalkohol löst und mit viel Chloroform fällt; erhält man hierdurch keine geeignete Ausscheidung, so destillirt man unter Erneuerung des Chloroforms so viel vom Lösungsmittel ab, bis die dadurch verminderte Menge Methylalkohol die Ausscheidung ermöglicht. Man erhält die Säure in feinen weissen Nadelchen, welche bei $224-225^{\circ}$ unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Die Analysen verschiedener Darstellungen ergaben übereinstimmende Resultate.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_7$.

	Procente: C	50.00.	H	3.33.
Gef.	«	« 49.67, 49.74.	»	3.61, 3.45.

Die Zahlen stimmen zur Formel $C_{10}H_8O_7$, welche sich leicht als eine Kresoltricarbonsäure deuten liesse; doch haben wir gegen diese Formel, namentlich wegen der Zusammensetzung des Calciumsalzes, noch einige Bedenken, die wir bei der Fortführung der Arbeit bald erledigen werden. Wir betrachten daher bis dahin diese, wie die folgenden Formeln, nur als vorläufige.

Mit der ammoniakalischen Lösung der Säure geben Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Niederschläge. Zur Darstellung des Calciumsalzes wurde daher die wässrige Lösung der Säure mit Marmorpulver gekocht. Es ging aber nur relativ wenig Calciumsalz in Lösung, das, durch Abdampfen gewonnen, nach dem Trocknen bei 110° , einen Kalkgehalt von 15.13 und 15.76 pCt. Ca zeigte, welcher wohl zur Formel $C_{10}H_8O_6Ca$, aber nicht zu $C_{10}H_6O_7Ca$ stimmt. Die meiste Säure bleibt beim Calciumcarbonat, so dass hier ein complicirter Vorgang vorzuliegen scheint.

Das in der Cochenillesäure vorhandene Phenolhydroxyl giebt sich in der schön rothen Färbung kund, welche die wässrige Lösung der Säure bei Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid annimmt. Dieselbe, nur etwas violetttere, Färbung, zeigt mit dem gleichen Reagens auch die Coccinsäure.

Von Bromwasser wird die nicht zu verdünnte wässrige Lösung der Cochenillesäure gefällt. Man erhält weisse Nadeln, die bei 220° schmelzen. Eisenchlorid färbt ihre Lösung roth. Sie besitzen die Zusammensetzung einer Tribromkresotinsäure: $C_6Br_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$.

Analyse: Ber. für $C_6H_5O_2Br_3$.

	Procente: C	24.68,	H	1.29,	Br	61.69.
Gef.	»	» 25.13, 25.28,	»	1.54, 1.59,	»	61.57, 61.69.

Diese bisher noch unbekannte Säure bildet demnach das Analogon der mittels Salpetersäure aus Cochenillefarbstoff entstehenden Nitrococcussäure, welche van Dorp und der Eine von uns¹⁾ als Trinitrokresotinsäure erkannten.

Coccinsäure ($C_9H_8O_5$?)

Die Säure ist in Alkohol sehr leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung in nicht zu viel heissem Alkohol fällt sie nach Zusatz heissen Wassers beim Abkühlen in feinen Nadeln, die bei 293° unter Zers. schmelzen. Nicht absolut reine Präparate schmelzen schon viel niedriger, von 270° ab.

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_5$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef. " " 54.58, " 4.29.

Das Calciumsalz ergab auch hier etwas schwankende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_5Ca$.

Procente: Ca 17.09.

Gef. " " 17.21, 16.38,

so dass wir bei der Möglichkeit noch anderer Formeln denselben Vorbehalt wie oben machen, obgleich die Formel der Coccinsäure sich leicht als Kresoldicarbonensäure deuten liesse.

Organisches Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

125. C. Liebermann: Zur Tautomerie der Orthoaldehydsäuren. III.

(Eingegangen am 25. März.)

In meiner letzten Mittheilung²⁾ über diesen Gegenstand musste ich es dahingestellt sein lassen, ob die Methylnoropiansäure sich aromatischen Basen gegenüber von der Opiansäure abweichend verhält, und nicht wie diese in der Oxyptalid- sondern in der Aldehydsäure-Form reagirt. Diese Ungewissheit rührte daher, dass die Verbindungen der Methylnoropiansäure mit primären Basen nicht mehr wie die der Opiansäure in kalter Soda unlöslich waren, und dass die Verbindung von Methylnoropiansäure mit dem secundären Tetrahydrochinolin zwar sodaunlöslich war, aber lediglich als Folge der Bildung eines schwerlöslichen Natriumsalzes. Dieses Verhalten konnte aber, wie auch damals hervorgehoben wurde, ebenso gut wie von der Aldehydsäureform auch vom Phenolhydroxyl herrühren, das in der Methylnoropiansäure, abweichend von der Opiansäure, enthalten ist. Im Folgenden sind die Beweise beige-

¹⁾ Diese Berichte 18, 3180.

²⁾ Diese Berichte 29, 2033.