

bei theilweiser Absperrung des Wassers die Leistung sehr schnell abnimmt und der Gang stockend und unzuverlässig wird. Demgegenüber lässt sich der Gang der neuen Turbine sehr gut auf diese Weise reguliren und behält die einmal angenommene Geschwindigkeit, constanten Wasserdruck vorausgesetzt, unverändert bei. Ich habe häufig bei einer Umlaufzahl des Rührers von etwa 4000 in der Minute die Maschine stundenlang ohne Aufsicht gelassen, ohne dass eine Störung vorgekommen wäre. Die bessere Regulirbarkeit und grössere Zuverlässigkeit dürften die Hauptvorzüge der neuen Construction sein. Der Wasserverbrauch ist ebenfalls geringer.

Die Turbine, für die gesetzlicher Schutz nachgesucht ist, wird von der Firma M. Kaehler & Martini, Berlin, angefertigt.

307. C. Liebermann und H. Voswinckel: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs. (II.)¹⁾

[Vorgetragen in der Sitzung am 28. Juni von Herrn Liebermann.]

Ueber die Constitution der Cochenille- und der Coccin-Säure.

Diesen beiden Säuren, welche wir bei der Oxydation des Cochenillefarbstoffs mit Kaliumpersulfat erhalten hatten, haben wir in unserer vorläufigen Mittheilung die Formeln $C_{10}H_5O_7$ bzw. $C_9H_5O_5$ gegeben, diese aber noch mit einem Fragezeichen versehen, weil trotzdem sich die Formeln leicht als Kresoltri- bzw. -dicarbonsäure deuten liessen, die Zusammensetzung der Calciumsalze noch einige Zweifel in dieser Hinsicht übrig gelassen hatte. Unsere weitere Untersuchung hat jetzt nicht allein diese Formeln und ihre vermuthete Deutung vollständig bestätigt, sondern uns auch gestattet, durch successiven Abbau der Cochenillesäure die Constitution und Stellungen dieser Säuren vollständig aufzuklären.

Einigen Aufenthalt bereiteten uns die Salze der Cochenillesäure, je mehr derselben wir untersuchten, durch ihren zu niedrigen Metallgehalt, auch wenn sie bei ziemlich hoher Temperatur (130–140°) bis zu vollständiger Gewichtsconstanz getrocknet worden waren. Dies liess uns anfänglich sogar vermuthen, dass die Cochenillesäure bei der Salzbildung in kochender Lösung einen Theil ihrer Kohlen-säure verlieren möchte, und veranlasste uns mehrfach, aus den Salzen die Säure zu regeneriren und zu analysiren. Diese Analysen sowie die Eigenschaften zeigten aber, dass die Cochenillesäure unverändert geblieben war:

¹⁾ 1. Mitth. diese Berichte 30, 688.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_8O_7$.

Procente: C 50.00, H 3.33

Gef. » » 50.51, 50.06, » 3.55, 3.69.

Aus der vollständigen Analyse einzelner Salze ergab sich, dass die Salze trotz hohen Trocknens noch wasserhaltig sind. Dies trifft selbst für das tagelang bei 75° getrocknete und gewichtsconstante Silbersalz — für das höheres Trocknen wegen Missfarbigwerdens unzulässig ist — zu; bei 180° verloren aber endlich das Calcium- und Baryum-Salz den letzten Rest von Wasser und gaben bei der Analyse scharf stimmende Zahlen.

Bei der sog. »Oxyvitinsäure«, von der weiter unten gezeigt werden wird, dass sie mit unserer »Coccinsäure« identisch ist, haben schon ihre Entdecker Oppenheim und Pfaff¹⁾ auf die schwere Austreibbarkeit des Krystallwassers hingewiesen.

Interessant ist, dass unsere Salze bei dem Trocknen einen ganz bestimmten Wassergehalt behalten:

das Silbersalz bei 75° $C_{10}H_8O_7Ag_3 + H_2O$,

» Calciumsalz » 130° $(C_{10}H_8O_7)_2Ca_3 + 7 H_2O$,

» Baryumsalze » 130° $(C_{10}H_8O_7)_2Ba_3 + 2 H_2O$.

Ferner haben wir die Tribromkresotinsäure näher untersucht, deren Entstehung bei der Behandlung der Cochenillesäure mit Bromwasser wir bereits in unserer vorläufigen Notiz mitgeteilt haben²⁾. Durch Natriumamalgam wird sie, wenn auch sehr langsam, resubstituiert und liefert dabei die Kresotinsäure vom Schmelzpunkt 210° . Da sämtliche zehn, theoretisch möglichen Kresotinsäuren bekannt sind, so lässt sie sich leicht identificiren, zumal nur eine derselben einen so hohen Schmelzpunkt (angegeben 208°) besitzt. Dies ist die 1.3.5-Kretosinsäure, von der auch die Nitrococcussäure abstammt. In dieser Stellung müssen sich daher das Methyl, Hydroxyl und eins der Carboxyle auch in der Cochenillesäure befinden. Die Kretosinsäure giebt mit Eisenchlorid keine Rothfärbung.

Dieselbe Kretosinsäure erhält man auch directer aus Cochenillesäure durch einen anderen Abbau, nämlich bei 2—3-stündigem Erhitzen der Cochenillesäure mit Wasser auf $200-210^\circ$ durch Kohlen säureabspaltung.

Da die als Nebenproduct bei der Cochenillesäuregewinnung in wechselnden Mengen³⁾ auftretende Coccinsäure die Zusammensetzung einer Kresoldicarbonsäure besitzt, so lag die Vermuthung nahe, dass

¹⁾ Diese Berichte 7, 932.

²⁾ Die dort gemachte Angabe, dass Tribromkresotinsäure mit Eisenchlorid eine Rothviolett färbung gäbe, beruht auf einer Verwechslung. Mit Eisenchlorid giebt sie nur eine gelbliche Trübung.

³⁾ Bei einigen Darstellungen von Cochenillesäure erhielten wir gar keine Coccinsäure.

dieſelbe ihre Entſtehung der Abspaltung eines Carboxyls aus der Cochenillesäure verdankt, und dass man durch gelinderen Abbau auch zu dieſer Säure gelangen könnte. Dies beſtätigte der Verſuch, indem Cochenillesäure, 1 Stunde mit Waſſer auf 170° erhitzt, unter Kohlenſäureabſpaltung dieſe Säure neben Kretosinsäure ergab, von der ſie leicht trennbar iſt.

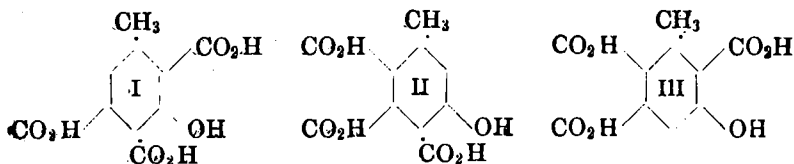
Durch ihren hohen Schmelzpunkt (290°), ihre relative Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit iſt dieſe Säure gut charakteriſirt und leicht mit der »Oxyvitinsäure« von Oppenheim und Pfaff zu identiſiciren. Letztere Säure haben wir nach dieſen Autoren auch dargeſtellt und direct mit unſerer Coccinsäure verglichen und identiſch befunden. Auch die Stellungen dieſer Säure müſſen also in der Cochenillesäure in gleicher Weiſe beſetzt ſein.

Endlich glückte es uns, die Cochenillesäure noch in anderer Weiſe abzubauen und ſo zu einer isomeren Coccinsäure zu gelangen, die wir als β -Coccinsäure bezeichnen wollen, während die vorhergehende Säure fernerhin als α -Coccinsäure bezeichnet werden mag.

Zur β -Coccinsäure gelangten wir auf folgendem Wege. Cochenillesäure wird mehrmals hintereinander ſublimirt, oder ſolange wenig über ihrem Schmelzpunkt geſchmolzen, bis das Schäumen und jede Blasenentwicklung aufhören. Dabei entweicht, namentlich zuerſt, Waſſer und dann Kohlenſäure. Das Product iſt das Anhydrid (a. den experimentellen Theil) einer Dicarbonsäure, welches durch längeres Kochen mit Waſſer in die zugehörige zweibasiſche β -Coccinsäure (Schmp. 163° — 164°) übergeht. Letztere Säure giebt mit Eiſenchlorid keine Rothfärbung. Mit Reſorcin giebt ſie die Fluoreſceinreaction.

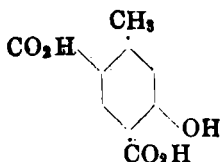
Mit vorſthenden Daten kann man nun die ſpecielle Conſtitution aller genannten Säuren ermitteln, namentlich wenn man noch die rothviolette Eiſenreaction als Kennzeichen einer Orthoſtellung von Hydroxyl zu Carboxyl, und den Eintritt der Fluoreſceinreaction beim Verſchmelzen der Säuren mit Reſorcin als Kennzeichen der benachbarten Stellung zweier Carboxyle hinzunimmt.

Von den 3 Formeln, die für eine von der 1.3.5-Kreſotinsäure ſich ableitende Kreſoltricarbonsäure (Cochenillesäure) möglich ſind:

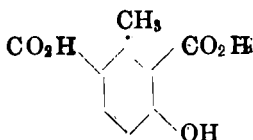


iſt Formel I dadurch ausgeſchloſſen, daſſ ſie durch Abspaltung einer Carboxylgruppe nicht zu einer 2-baſiſchen Säure führen kann, die keine Nachbarſtellung von $\text{CO}_2\text{H}:\text{OH}$ beſitzt, wie dies wegen der mangelnden Eiſenchloridfärbung für die β -Coccinsäure der Fall iſt.

Von den beiden übrigbleibenden wird die Formel III ausgeschlossen, wenn man für die >Oxyvitinsäure (α-Coccinsäure) die gegenwärtig wohl allgemein angenommene Formel:

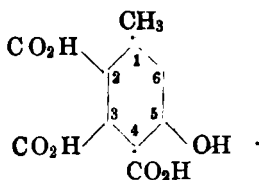


gelten lässt, welche aus Formel III nicht entstehen kann. Diese Formel der Oxyvitinsäure von Oppenheim und Pfaff folgt mit ziemlicher Sicherheit aus der von diesen Chemikern bewerkstelligten Synthese aus Chloroform, Essigester (bezw. Acetessigester) und Natriumalkoholat. Allenfalls liesse sich aus dieser Synthese allerdings noch die Formel:



begründen, welche ebenso wie die vorhergehende, auch den Eigenschaften der Coccinsäure, mit Eisenchlorid eine violettrothe Lösung, mit Resorcin kein Fluorescein zu geben, entsprechen würde. Doch erscheint die letztere Formel für Oxyvitinsäure jedenfalls weitaus unwahrscheinlicher, als die bisher übliche.

Danach entspricht die Cochenillesäure der Formel II:

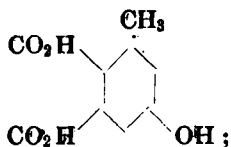


sie ist eine Homooxyhemimellithsäure. Aus ihr wird bei der Spaltung zu Kresotinsäure Carboxyl 2 und 4, bei der Bildung der β-Coccinsäure Carboxyl 4 abgespalten, während die beiden benachbarten Carboxyle 2 und 3 Anhydrid bilden; bei der Entstehung der Oxyvitinsäure (α-Coccinsäure) endlich wird Carboxyl 3 abgespalten.

Letztere Abspaltung ist allerdings etwas auffällig, da die zum Hydroxyl in *m*-Stellung befindlichen Carboxylgruppen in der Regel, und so auch hier bei den übrigen Spaltungen, am festesten sitzen. Die α-Coccinsäurespaltung scheint übrigens auch von besonderen Verhältnissen abhängig zu sein, da wir sie auch aus Cochenillesäure und Wasser nicht allemal gleichmässig erhalten haben. Ihrer Constitution

nach kann sie übrigens kein Zwischenglied der Spaltung von Cochenillesäure zu Kresotinsäure sein. Diese Verhältnisse beabsichtigen wir durch directe Spaltung der Oxyvitinsäure näher aufzuklären, sobald wir grössere Mengen dieser Säure dargestellt haben werden.

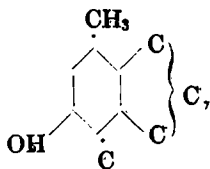
β -Cocceinsäure besitzt die Constitutionsformel:



sie ist wohl die bromfreie Substanz zu der von Will und Leymann¹⁾ aus Bromcarmin erhaltenen Bibrommethylxyphthalsäure.

Zur Constitution des Cochenillefarbstoffs.

Von den drei ältest-berühmten Farbstoffen, Indigo, Alizarin und Cochenille haben die beiden ersteren längst ihre Erledigung durch volle Synthese gefunden; die Aufklärung der Constitution des Cochenillefarbstoffs müssen wir uns dagegen Atom für Atom erobern. Durch die Auffindung der Nitrococceussäure (Warren de la Rue und H. Müller), ihre Spaltung und Erkennung als Trinitrokresotinsäure (Liebermann und van Dorp) und deren Synthese (Kostanecki und Niementowski) war man bis zur Kenntniss der Functionen von 8 C- und einem O-Atom, sowie einer Anzahl von H-Atomen gelangt. Will und Leymann's Auffindung der Bibromoxyhomophtalsäure und der Bibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure erweiterte diese Kenntniss auf 9 und 10 Kohlenstoffatome. Unsere Auffindung der Cochenillesäure ergibt die Anordnung von 11 C-Atomen in folgender Weise:



wobei der einzeln geschriebene Kohlenstoff einer der Seitenketten angehört, mit der ihn das Zeichen { verbindet. Falls, entsprechend der Ansicht mehrerer Autoren (v. Miller und Rohde; Schunck und Marchlewski), die Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$ das Molekül des Carminroths richtig wiedergibt, so wäre demnach hiermit die Anordnung sämtlicher C-Atome bekannt.

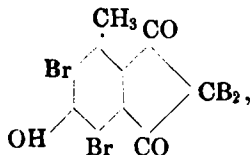
Aus Betrachtungen über die von Will und Leyman erhaltenen α - und β -Bromcarmine haben vor nicht langer Zeit v. Miller und Rohde²⁾ weitgehende Schlüsse auf die Constitution der Bromcarmine

¹⁾ Diese Ber. 18, 3180.

²⁾ Diese Berichte 26, 2647.

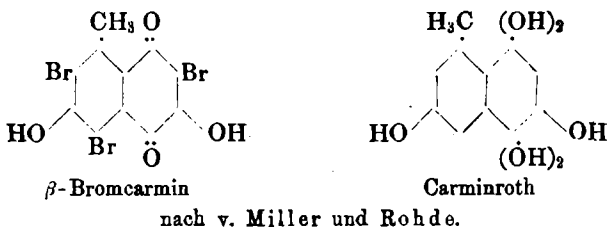
und des Cochenillefarbstoffs zu ziehen versucht, nachdem es ihnen gelungen war, β -Bromcarmin $C_{11}H_5Br_3O_4$ mittels Bromwasser durch eine Säure $C_{11}H_6Br_4O_3$ hindurch in α -Bromcarmin $C_{10}H_4Br_4O_3$ überzuführen.

Mit ihrer Auffassung des α -Bromcarmins als eines Diketohydrindens, etwa



kann man sich wohl einverstanden erklären.

Weiter schliessen sie dann aus dieser Constitution des α -Bromcarmins, indem sie sich auf die von Zincke und dessen Schülern bewerkstelligten Uebergänge von halogenirten Naphtochinon- in desgleichen Indon-Abkömmlinge stützen, auf die Constitution des β -Bromcarmins und des Carminroths als Naphtochinonderivate. Nach ihnen ist β -Bromcarmin Tribromdioxymethylnaphtochinon, Carminroth selber ein noch zwei Moleküle Constitutionswasser enthaltendes Dioxymethylnaphtochinon:



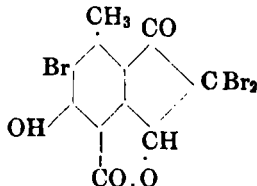
Letztere Formulierung benutzen auch Schunck und Marchlewski¹⁾ für ein von ihnen dargestelltes Anilid des Carminroths.

Die eben angeführte Auffassung des β -Bromcarmins und Carminroths folgt für uns keineswegs, wie v. Miller und Rohde meinen, mit Nothwendigkeit aus den von ihnen ermittelten Thatsachen. Vielmehr ist die Formulierung dieser Verbindungen als Naphtochinonderivate, so lange man ihnen eine Formel mit 11 Kohlenstoffatomen beilegt, nach unserer Entdeckung der Cochenillesäure unzulässig, da die von uns nachgewiesene Vertheilung der 11 C-Atome die Combination zu einem Naphtalinkern ausschliesst.

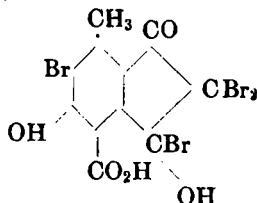
¹⁾ Diese Berichte 27, 2979.

Die Formeln von v. Miller und Rhode betrachten wir um so mehr als widerlegt¹⁾, als man zur Erklärung des α -Bromcarmins als Ketohydrindenderivat die Naphtalinformulierung des β -Bromcarmins und Carminroths gar nicht braucht. Man gelangt vielmehr weit leichter zum Ziel, wenn man diese Verbindungen bereits schon selbst als Ketoindene betrachtet.

Nimmt man die von v. Miller und Rhode vorgeschlagene obige Formulierung des α -Bromcarmins zum Ausgangspunkt, so kann β -Bromcarmin sowohl seiner Zusammensetzung wie seinem Verhalten nach wohl eine Carboxylverbindung desselben Baues, z. B.:



sein. Eine derartige Verbindung würde mit grösster Leichtigkeit mit Bromwasser durch Aufnahme von Wasser und Substitution in erster Phase in die von v. Miller und Rhode aufgefundene Säure $C_{11}H_6Br_2O_3$ übergehen, welcher die Constitution:

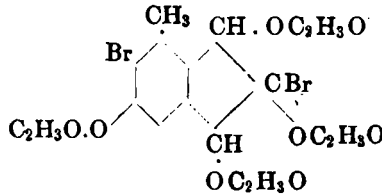


zukäme und würde dann in zweiter Phase leicht α -Bromcarmin der oben angeführten Formel bilden können.

Dem von v. Miller und Rhode dargestellten Teträcetylreductionsproduct des β -Bromcarmins, welchem dieselben eine grosse Be-

¹⁾ Auch die Ansicht von v. Miller und Rhode möchte ich gelegentlich hier zurückweisen, dass der von ihnen supponirten Naphtalinabstammung des Carminroths wegen, der s. Z. von van Dorp und mir aus Ruficoccin mit Zinkstaub erhaltene Kohlenwasserstoff kein Anthracenderivat sein könne. Ich bemerke hierzu, das Ruficoccin und Carminroth ganz verschieden gebaute Verbindungen, dass Ruficoccin offenbar ein Kohlenstoffcondensationsproduct des Carminroths ist, bei dessen Bildung nach van Dorp's und meiner Ansicht erst die Anthracengrundlage des Carminroths entsteht. v. Miller und Rhode citiren allerdings Fürth (diese Berichte 16, 2169), welcher aus »Carmin« denselben Kohlenwasserstoff erhalten haben will, wie van Dorp und ich aus Ruficoccin. Von welcher Beweiskraft die Arbeit von Fürth ist, geht aber am besten schon allein daraus hervor, dass derselbe auch Cochenille — das Thier selbst!! — über Zinkstaub zu destilliren versuchte, um den Kohlenwasserstoff aus dem Farbstoff zu erhalten!
Liebermann.

deutung für ihre Speculationen beilegen, können wir eine solche nicht zuerkennen; eventuell könnte diese Verbindung wohl auch, nahezu mit der ermittelten Zusammensetzung, nach obiger Formel des β -Bromcarmins etwa als:



gedeutet werden.

Was die Formel des Carminroths $C_{11}H_{12}O_6$ anbelangt, so sind auch wir der Ansicht, dass dieselbe bereits manche Wahrscheinlichkeit für sich hat. Zu den zahlreichen auf diese Formel leidlich stimmenden älteren und neueren Analysen verschiedener Chemiker könnten wir sogar noch die Analyse einer von uns aus Carminsäure durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Eisessig bereiteten, schön gelben Acetylverbindung hinzufügen, welche auf ein tetraacetylrtes Product der obigen Carminrothformel stimmen würde:

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8(C_2H_3O)_4O_6$.

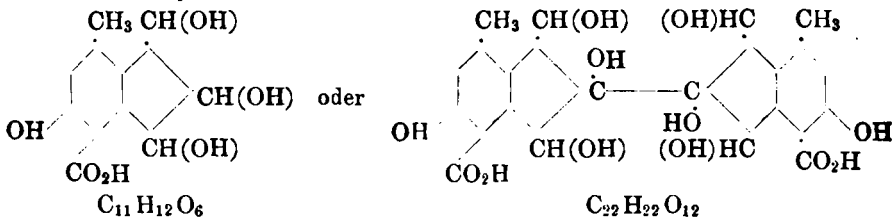
Procente: C 55.88, H 4.90.

Gef. » » 55.02, » 4.91.

Dennoch mahnt die Geschichte der Farbstoffliteratur hier zu grösster Zurückhaltung. Beispielsweise würde eine Formel $C_{22}H_{22}O_{12}$ fast dieselben Zahlen erfordern; die Formel könnte aber auch noch in mancher Richtung anders sein.

Wir würden daher die folgenden Betrachtungen über die mögliche Constitution und ev. Synthesen des Cochenillefarbstoffes noch nicht gemacht haben, wenn sie sich nicht an die Widerlegung der v. Miller und Rohde'schen Formulirung des Carminroths als Naphtochinonderivats eng anschliessen und zugleich auf v. Miller und Rohde's Auffassung des α -Bromcarmins als Diketohydrindenderivat weiterbauten.

Wenn das Carminroth nach Obigem auch ein Naphtochinonderivat nicht sein kann, so kann es doch sehr wohl ein Hydrindenderivat oder Bishydrindenderivat sein z. B. nach den Formeln:



$C_{11}H_{12}O_6$

$C_{22}H_{22}O_{12}$

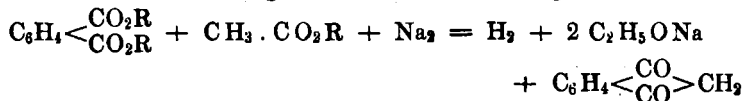
Wir bemerken dabei aber ausdrücklich, dass wir uns keineswegs auf die vorstehenden Formeln festzulegen wünschen, deren Mangel,

die chromogenen Gruppe vielleicht nicht deutlich genug erkennen zu lassen u. A., uns nicht entgeht¹⁾. Bezüglich des Farbigsseins könnte allerdings vielleicht die Hydrindengruppe ihre besonderen Eigenthümlichkeiten haben.

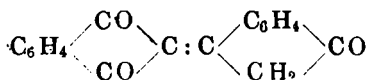
Schunck und Marchlewski's Beobachtungen am Carminanilid würden auch obige Formeln gerecht werden.

Für den Fall der Richtigkeit der Carminformeln $C_{11}H_{13}O_6$ bezw. $C_{22}H_{22}O_{12}$ gewinnt die Annahme der Hydrindenabstammung in Verbindung mit unserer Auffindung der Cochenillesäure aber doch noch eine erhöhte Bedeutung, indem sich dann die Aussicht einer möglichen Synthese des Carminroths eröffnet.

W. Wislicenus und Kötzle²⁾ haben bekanntlich gezeigt, dass man das Diketohydrinden $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH_2$ sehr leicht synthetisch aus Phthalsäureester und Essigester nach der Gleichung:



darstellen kann. Diese Substanz könnte nach Obigem die Muttersubstanz des Cochenillefarbstoffs sein. Ferner fanden die genannten Chemiker, dass Diketohydrinden mit grösster Leichtigkeit in ein Condensationsproduct, wahrscheinlich



übergeht, welches die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sich mit rother Farbe in verdünntem kaltem Alkali zu lösen (vielleicht in der tautomeren Form) und aus schwach saurem Bade Wolle roth zu färben. An einem von Hrn. cand. Fr. Ephraim nach Wislicenus' Vorschrift freundlichst für uns dargestellten Präparate dieser Verbindung haben wir festgestellt, dass der Farbenton der alkalischen Lösung entfernt an Cochenille erinnert. Ein Beizenfarbstoff ist die Verbindung von Wislicenus und Kötzle natürlich nicht. Ueberhaupt scheint die Diketohydrindengruppe recht farbbildend zu sein, da auch das Phenyl-diketohydrinden, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} CH \cdot C_6H_5$ von Nathanson³⁾ rothe, das

¹⁾ Vielleicht enthält aber auch der bisher analysirte Cochenillefarbstoff noch theilweise die Leukoverbindung beigemischt und giebt daher bei der Analyse zu viel Wasserstoff. In diesem Falle liesse sich die chromogene Gruppe leicht formuliren. Einwände ähnlicher Art wie die obigen lässt übrigens auch die v. Miller und Rohde'sche Auffassung des Carminroths zu.

²⁾ Ann. d. Chem. 246, 347 und 252, 72.

³⁾ Diese Berichte 26, 2576. Die heisse wässrige Lösung des Phenyl-diketohydrindens, von dem ich eine Probe Hrn. Prof. S. Gabriel verdanke, färbt Wolle orangefarben.

Methyldiketohydrinden und das Bisdiketohydrinden desselben Chemikers granatrothe bezw. violette Alkalisalze liefern.

Vielleicht liegt hier ein Fingerzeig vor, wie man zu synthetischen Versuchen in der Cochenillegruppe übergehen kann, indem man die Reactionen vom Phtalsäureester auf den Cochenillesäureester überträgt, und ev. auch den Essigester geeignet variirt. Mit Versuchen in dieser Richtung sind wir beschäftigt.

Experimentelles.

Salze der Cochenillesäure.

Cochenillesaures Silber, $C_{10}H_5O_7Ag_3 + H_2O$. Fällt als weisser Niederschlag, der in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Nach dem Auswaschen des Silbernitrats mit Wasser wird letzteres durch Alkohol, dieser durch Aether verdrängt. Verschiedene Darstellungen, im Exsiccator oder längere oder kürzere Zeit bei 75° getrocknet, gaben stets dieselbe Zusammensetzung des Salzes mit 1 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_5O_7Ag_3 + H_2O$.

Procente: Ag 55.57, C 20.93, H 1.21.

Gef. » » 55.57, 55.58, 55.81, 55.45, » 21.79, 21.46, » 1.52, 1.33.

Cochenillesaures Calcium. Giesst man eine kalte, nicht zu concentrirte Lösung von Cochenillesäure auf die berechnete Menge Calciumcarbonatpulver, so löst sich Alles unter Aufschäumen schnell auf und die Lösung bleibt vollständig klar. Erhitzt man sie aber einen Augenblick bis nahe zum Kochen, so wird sie, falls sie nicht sehr verdünnt ist, sofort milchig und lässt fast das ganze Kalksalz in Form von kleinen Nadelchen ausfallen. Zweckmässig kocht man einige Zeit. Beim Trocknen auf 130° verliert das Salz Wasser, wird aber dann für diese Temperatur gewichtsconstant. Bei dieser Temperatur enthält es noch 7 Mol. Wasser.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3 + 7H_2O$.

Procente: Ca 16.67, C 33.33, H 3.33.

Gef. » » 16.85, » 32.80, » 3.38.

Aus der obigen kalten Lösung des Kalksalzes lässt sich dasselbe auch mit Alkohol und Aether fällen. So ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet ergab es 16.08 pCt. Calcium und verlor dann beim Trocknen auf 130° noch soviel Wasser, dass der Kalkgehalt wieder auf den für 7 Mol. Wasser berechneten gelangte.

Das Wasser lässt sich erst bei 180° austreiben; nach andauern dem Trocknen bei dieser Temperatur wurde erhalten:

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ca_3$.

Procente: Ca 20.20, C 40.40, H 1.68.

Gef. » » 20.35, » 38.93, » 2.06.

Cochenillesaures Baryum. Auch hier zeigt sich ganz das gleiche Verhalten; beim Abstumpfen der Cochenillesäure-Lösung mit

Barytwasser bleibt alles klar, beim Kochen fällt der Niederschlag des Baryumsalzes in Nadeln aus: Beim Trocknen auf 130° erleidet er starken Wasserverlust (6 Mol. Wasser), ergibt aber noch nicht den Baryumgehalt für das wasserfreie Salz, sondern für ein Salz mit 2 Mol. Krystallwasser.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ba_3 + 2H_2O$.

Procente: Ba 44.62.

Gef. » » 44.41.

Bei 180° ist das Salz wasserfrei.

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_5O_7)_2Ba$.

Procente: Ba 46.44.

Gef. » » 46.56, 46.22.

Die Tribasicität der Cochenillesäure wurde ferner durch Titiren festgestellt. Mit Phenolphthaleïn als Indicator ergab sich:

I. 100 Thl. trockner Cochenillesäure verbrauchten 48.41 Thl. und 48.85 Thl. NaOH, ber. für $C_{10}H_5O_7 : 3NaOH$, 50.00 Thl. NaOH.

II. 100 Thl. Cochenillesäure, neue Darstellung, sorgfältiger getrocknet, verbrauchten 85.6 Thl. Ba, berechnet $2C_{10}H_5O_7 : Ba_3 = 85.6$ Thl. Ba.

Entsprechend der von V. Meyer aufgestellten Theorie sollte die Cochenillesäure bei der von uns angenommenen Constitution mit Alkohol und Salzsäure in der Kälte nicht esterificirbar sein. Für die Esterificirung und Aufarbeitung hielten wir uns ganz an die Angaben von V. Meyer, nur dass wir von 1 g Cochenillesäure (statt $\frac{1}{2}$ g) ausgingen und die ätherische Lösung mit Soda statt mit Natronlauge ausschüttelten, um etwa gebildeten Ester nicht durch das Phenolhydroxyl gleichfalls in die alkalische Lösung überzuführen. Im Aether blieb nur eine Spur gebildeten Esters, wahrscheinlich von einer geringen Verunreinigung der Cochenillesäure herrührend, zurück; in die Sodalösung war die gesammte Cochenillesäure unverändert übergegangen, wie die Eigenschaften und die Analyse des Silbersalzes der zurückgewonnenen Säure zeigten. Unsere Constitutionsannahme der Cochenillesäure wird also auch auf diesem Wege bestätigt. Dagegen erhält man den Trimethyl- (bezw. Triäthyl-)ester der Cochenillesäure leicht aus dem Silbersalz mit Jodmethyl bezw. Jodäthyl. Der Methylester krystallisirt (Schmp. $78-80^{\circ}$), der Aethylester bildet ein farbloses zähes Oel, das sich nicht oder erst nach sehr langer Zeit in kalter Soda, dagegen allmählich, wenn auch nicht momentan, in sehr verdünntem, kaltem Alkali löst. Aus dieser Lösung fallen es Säuren aus, aber verändert, denn es ist jetzt in Soda leicht löslich; der Ester ist partiell verseift. Er fällt als ganz fein vertheilte Tröpfchen, die bei genügender Verdünnung sich nicht zu Boden setzen, sondern über Nacht zu benzoë-säureähnlichen Blättchen oder auch zu prachtvollen farblosen Nadeln erstarren. Beiderlei Krystalle schmelzen bei $136-137^{\circ}$ und sind Cochenille-di-estersäure $(C_{10}H(OH)(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2(CO_2H)$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{16}O_7$.

Procente: C 56.76, H 5.41.

Gef. » » 56.62, » 5.60.

Die freie Carboxylgruppe dieser Estersäure ist dem Hydroxyl nicht benachbart, wie aus der dieser Verbindung fehlenden rothen Eisenchloridreaction hervorgeht; letzteres Reagens erzeugt vielmehr eine weiss-gelbliche Trübung. Mit Chlorcalcium und Chlorbaryum giebt die ammoniakalische Lösung der Estersäure keine Niederschläge.

Acetylcochenillesäure ($C_6H(OC_2H_5O)(CH_3)(CO_2H)_3$).

Aus Cochenillesäure mit Acetylchlorid durch zweistündiges Erwärmen auf 100° dargestellt. Aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt, bildet es Blättchen, die im mit Paraffin und Natronkalk beschickten Exsiccator getrocknet wurden. Trocknen bei höherer Temperatur lässt die leichte Zersetzlichkeit der Substanz nicht zu. Daher ist auch ihr Schmelzpunkt ungleich (gef. $137-139^\circ$, $142-143^\circ$).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_8$.

Procente: C 51.06, H 3.55.

Gef. » » 52.07, » 3.66.

Reduction der Tribromkresotinsäure zu symmetrischer Kresotinsäure¹⁾.

Die Resubstitution der Tribromkresotinsäure mittels Natriumamalgam und Wasser verläuft sehr langsam; erst nach etwa 8 Tagen war die Substanz bromfrei. Aus der alkalischen Lösung fällt sie durch Säure krystallinisch grossentheils aus, der Rest lässt sich der Flüssigkeit durch Aether leicht entziehen. Aus siedendem Wasser umkrystallisirbar. Mit Eisenchlorid giebt die Lösung keine Rothfärbung; der Schmelzpunkt liegt bei 210° . Angegeben für symmetrische Kresotinsäure 208° .

Analyse: Ber. für $C_8H_8O_3$.

Procente: C 63.16, H 5.26.

Gef. » » 63.42, » 5.17.

Die ammoniakalische Lösung der symmetrischen Kresotinsäure giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum keine Niederschläge. In kaltem Barytwasser löst sich die Säure spielend auf. Beim Kochen solcher nicht zu verdünnten Lösung fällt das Baryumsalz in schönen Nadeln aus, die, abfiltrirt, sich in reinem kaltem Wasser leicht lösen. Das Salz bräunt sich beim Trocknen auf 170° , weshalb es nicht analysirt wurde.

¹⁾ Auch das Calciumsalz der Tribromkresotinsäure hält bei 110° Wasser zurück.

Gef. Procente: Ca 8.03, Br 51.41.

$(C_6(Br_3)(CH_3)(OH)(CO_2)_2)Ca + 5H_2O$.

Ber. Procente: Ca 8.47, Br 50.87.

Wenn Tribromkresotinsäure mit Natriumamalgam und Wasser wie oben, aber unter Einleiten von Kohlensäure, behandelt wird, so wird sie viel schneller bromfrei, giebt aber eine ganz andre Substanz, die bisher nur als farbloses, zähes Harz erhalten und daher nicht näher untersucht wurde.

Spaltung der Cochenillesäure mit überhitztem Wasser.

Die Kresotinsäure vom Schmelzpunkt 210° erhält man weit einfacher aus Cochenillesäure, indem man diese 2—3 Stunden mit Wasser im Rohr auf 200 — 210° erhitzt. Letzteres zeigt beim Oeffnen starken Druck von abgespaltener Kohlensäure. Eigenschaften der erhaltenen Kresotinsäure ganz wie oben.

Gef. Procente: C 63.08, H 5.48.

Erhitzt man Cochenillesäure mit Wasser ca. 1 Stunde und auf 170° , so findet man in dem erkalteten Rohre öfters mehr oder weniger einer schwerlöslichen Säure abgeschieden, welche sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Blutkohle und nachträglichem Wasserzusatz rein erhalten lässt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 290° und sie zeigt auch die übrigen Eigenschaften der α -Coccinsäure. Ebenso erweist sie sich in Allem mit der Oxyvitinsäure von Oppenheim und Pfaff, die zum Vergleich dargestellt wurde, vollständig identisch. Mit Eisenchlorid giebt sie die Rothfärbung; mit Resorcin geschmolzen, keine Fluoresceïnreaction. Mit Wasser im Rohr auf 200° erhitzt spaltet sie sich grösstentheils in Kohlensäure und m -Kresol.

Analyse: Ber. für $C_8H_2(OH)(CH_3)(CO_2H)_2$.

Procente: C 55.10, H 4.08.

Gef. » » 55.05, » 4.35.

In der Mutterlauge von der α -Coccinsäure befanden sich Cochenillesäure und Kresotinsäure.

Darstellung der β -Coccinsäure und ihres Anhydrids.

Cochenillesäure erleidet beim Trocknen auf 160° Gewichtsverlust, theils durch Abspaltung von Wasser, theils durch Entweichen geringer Mengen eines Sublimats. Letzteres erhält man besser durch zweimalige Sublimation aus dem Sublimationstiegel in hübschen Nadeln. In grösserer Menge stellt man die Substanz dar, indem man Cochenillesäure im Paraffinbade bei 250 — 260° solange erhitzt, als noch eine Gasentwicklung wahrzunehmen ist, die von Wasser und Kohlensäure herrührt. Die Substanz krystallisirt aus siedendem Benzol in kleinen drusigen Krystallen, die bei 166 — 168° schmelzen. Diese Substanz ist das

Anhydrid der β -Coccinsäure.

Analyse: Ber. für $C_8H_2(OH)(CH_3)\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle O$

Procente: C 60.68, H 3.37.

Gef. » » 60.75, » 3.45.

Beim Kochen mit Wasser löst sich das Anhydrid auf; nach $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit Wasser bezw. Auflösen in Alkali ist es in die β -Coccinsäure $C_8H_9(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ (1:5:2:3) umgewandelt. Aus der angesäuerten Lösung lässt diese sich ausäthern. In Wasser ist sie selbst in der Kälte leicht löslich und kommt erst beim Verdampfen der Lösung auf ein sehr kleines Volumen wieder heraus. Hierdurch unterscheidet sie sich gänzlich von der schwerlöslichen α -Coccinsäure. Ferner schmilzt sie schon bei 155–157° und giebt auch mit Eisenchlorid keine Rothfärbung, sondern eine weiss-gelbliche Trübung; mit Resorcin geschmolzen giebt sie im Gegensatz zur α -Coccinsäure eine schöne Fluoresceïnreaction.

Für die Darstellung der reinen β -Coccinsäure ist der Weg über das aus Benzol krystallisirte Anhydrid nöthig, da man die Säure sonst leicht durch etwas unveränderte Cochenillesäure verunreinigt erhält. Für die Analyse darf die Substanz nicht über 70° getrocknet werden, da sie sonst leicht etwas Anhydrid bildet. Bei der Analyse ergab sie:

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_5$.

	Procente: C	55.10,	H	4.08.
•	Gef.	»	»	56.29, 55.87, » 4.07, 4.04.

Der etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt rührt wohl von etwas beim Trocknen auf 70° schon gebildetem Anhydrid her.

β -Coccinsäures Silber $C_9H_6O_5Ag_2$, weisse pulvrige Fällung, ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für $C_9H_6O_5Ag_2$.

	Procente: Ag	52.68.
•	Gef.	» • 52.34.

Bei der Sublimation spaltet die Cochenillesäure offenbar ein anderes Carboxyl als beim Erhitzen mit Wasser deshalb ab, weil im ersteren Fall die Möglichkeit der Bildung eines Anhydrids gegeben ist, wodurch zwei Nachbarcarboxyle festgehalten werden. Diese Anhydridbildung giebt auch den Grund ab, weshalb beim Erhitzen die Kohlen säureabspaltung an diesem Punkte stehen bleibt¹⁾.

Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Meinen Assistenten, den Herren Dr. G. Cybulski und F. Wiedermann sage ich für ihre sachgemässe Unterstützung auch bei dieser Arbeit meinen besten Dank. Liebermann.