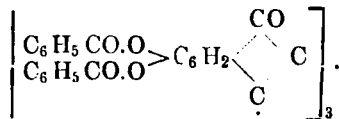


grünen Flocken aus, die nach dem Trocknen ein zartes elektrisches Pulver bilden. Wie die Analyse zeigt, ist diese Substanz die vollständig benzoylirte Vorige: das Tridibenzoyldioxybenzoylenbenzol,



0.1111 g Sbst.: 0.3062 g CO₂, 0.0361 g H₂O.

C₂₃H₁₂O₅. Ber. C 75.0, H 3.3.

Gef. » 74.3, » 3.6.

Bei längerem Stehen mit verdünnten, kaustischen Alkalien wird das Benzoylderivat unter Bildung von Tridioxybenzoylenbenzol verseift; daher färben sich auch Alkalien beim Stehen mit diesem Körper intensiv roth.

Die obigen Versuche zeigen, dass die orthoständigen Hydroxyle hinreichen, selbst einen so grossen Atomcomplex, wie es das Tribenzoylenbenzol ist, zu einem Beizenfarbstoff zu machen.

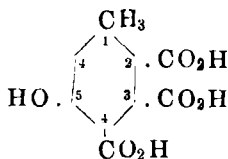
Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

393. Josef Landau: Ueber gemischte Ester der Cochenillesäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Für die von C. Liebermann und H. Voswinckel¹⁾ ange-deutete Absicht, von der Cochenillesäure ausgehend mittelst der Wislicenus'schen Diketohydrindensynthese²⁾ Versuche zur Annäherung an den Cochenillefarbstoff anzustellen, war eine genauere Kenntniss der Cochenillesäureester höchst erwünscht.

Liebermann und Voswinckel hatten bisher nur festgestellt, dass Cochenillesäure in Folge ihrer Constitution

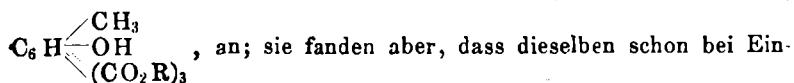


der V. Meyer'schen Regel entsprechend, nicht direct esterificirbar ist, dass man sie aber mittelst ihres Silbersalzes in Cochenillesäurealkyl-ester überführen kann. Wegen der aus der Salzbildung von ihnen nachgewiesenen Tribasicität der Cochenillesäure sahen Liebermann

¹⁾ Diese Berichte 30, 1740.

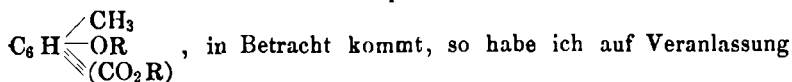
²⁾ Ann. d. Chem. 246, 347.

und Voswinckel diese Ester als die normalen, dreibasischen Ester,



wirkung kalten Alkalis in eine entsprechende Diestersäure übergehen, wobei die Carboxylgruppe 2 oder 3 als entestert angenommen wurde.

Da für die obige Synthese von den verschiedenen möglichen Estern der Cochenillesäure hauptsächlich der vierbasische Ester,



von Hrn. Geheimrath C. Liebermann Versuche zu seiner Darstellung unternommen.

Die für diese Versuche nöthige Cochenillesäure wurde im Wesentlichen nach den Angaben von Liebermann und Voswinckel¹⁾, theils aus Kahlbaum'scher Carminsäure, theils aus Cochenillecarmin (»Nakkarat«) dargestellt. Die Benutzung des Letzteren stellte sich wegen seines beträchtlich niedrigeren Preises²⁾ wesentlich billiger, obwohl die Ausbeute entsprechend dem geringeren Gehalt des Cochenillecarmins an Cochenillefarbstoff hier etwas geringer (8 pCt. gegen 10—12 pCt. aus der Carminsäure) ist.

Die Oxydation wurde mit Kaliumpersulfat in der von C. Liebermann und H. Voswinckel angegebenen Weise mit je 50 g Carmin oder 20 g Carminsäure ausgeführt. Die oxydirte alkalische Lösung wird nach dem Ansäuern auf etwa 100 ccm eingedampft, nach völligem Erkalten vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat abgesaugt und mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt. Das sich hierbei noch ausscheidende feinkrystallinische Kaliumsulfat wird abermals abgesaugt und die so erhaltene Lösung mit Aether erschöpft. Der Alkoholgehalt der Lösung ist so bemessen, dass er die Trennung der wässrigen und ätherischen Schicht nicht behindert, wohl aber die Aufnahme der Cochenillesäure durch den Aether wesentlich erleichtert.

Statt des lästigen Ausschütteln mit der Hand, das wegen des schwierigen Ueberganges der Cochenillesäure in den Aether sehr zeitraubend ist, wurde für das Ausäthern der cochenillesäurehaltigen Lösung der Hagemann'sche Extractionsapparat³⁾ benutzt, der sich vortrefflich bewährt hat, insofern man den Process bis zur völligen Erschöpfung (Dauer 6—8 Stunden) ohne besondere Aufsicht in kontinuierlichem Gang erhalten kann. Der schliesslich resultirende Auszug hinterlässt beim Abdestilliren einen dunklen, festen Rückstand, der in wenig Wasser gelöst, mit Blutkohle bis zur Entfärbung gekocht, filtrirt

¹⁾ Diese Berichte 30, 688.

²⁾ 1 kg Carmin-Nakkarat kostet 25 M., 1 kg Carminsäure ungefähr 230 M.

³⁾ Diese Berichte 26, 1975.

und zur Krystallisation eingedampft wird. Die Cochenillesäure wird hierbei in schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Krusten vom richtigen Schmp. 222—224° erhalten. Nach diesem Verfahren wurden für die folgenden Versuche insgesamt 60 g Cochenillesäure dargestellt.

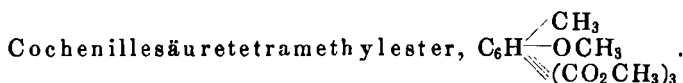
Zur Gewinnung eines neutralen vierbasischen Cochenillesäureesters schien es wichtig, von einem vierbasischen Salz der Cochenillesäure auszugehen. Trotz vielfacher Abänderungen konnte ich aber kein silberreicheres Silbersalz als das von C. Liebermann und H. Voswinckel angegebene, wasserhaltige, dreibasische Salz $C_{10}H_3O_7Ag_3 + H_2O$ erhalten. Dagegen ergab die Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Cochenillesäure mit Bleiacetat das vierbasische Salz $C_{10}H_4O_7Pb_2$.

0.1537 g Sbst. (bei 180° getrocknet): 0.1435 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_4O_7Pb_2$. Ber. Pb 63.7. Gef. Pb 63.8,

Gegen Jodmethyl verhielt sich dieses Salz jedoch nicht anders als das Silbersalz, mit welchem dann die weiteren Esterificirungsversuche ausgeführt wurden.

Das durch gutes Auswaschen mit Alkohol und Aether trocken erhaltene Silbersalz wurde mit überschüssigem Jodmethyl 5 Stunden im Einschlussrohre auf 100° erhitzt. Hierauf wurde mit Aether aufgenommen und dieser Auszug mit 10-proc. Sodalösung geschüttelt, bis Letztere nichts mehr aufnahm. Beim Verdampfen des Aethers bleibt dann ein sofort schön krystallinisch erstarrendes Oel, das den gewünschten neutralen Ester darstellt. Der nebenbei entstehende saure Ester wird durch Ansäuern der Ausschüttelungssoda gewonnen, wobei er in feinen Oeltröpfchen ausfällt, die über Nacht schön krystallinisch erstarren.



Aus Methylalkohol und Wasser umkrystallisirt, bildet derselbe farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 111—113° (uncorr.), die in verdünntem caustischem Alkali selbst bei längerem Stehen sich nicht lösen. Dieses Verhalten, sowie die fehlende Eisenchloridreaction beweisen, dass in dieser Verbindung sowohl Hydroxyl wie Carboxyl verestert sind, was auch die Analyse bestätigt. Bei 75° getrocknet.

0.1783 g Sbst.: 0.3700 g CO_2 , 0.0830 g H_2O . — 0.1843 g Sbst.: 0.3871 g CO_2 , 0.0935 g H_2O .

$C_{14}H_{16}O_7$. Ber. C 56.76, H 5.41.
Gef. » 56.60, 57.12, » 5.17, 5.62.



Der aus der Sodalösung erhaltene saure Ester krystallisirt aus Methylalkohol-Wasser in Nadeln, die, frisch umkrystallisirt und lufttrocken, bei 58 — 62° schmelzen. Beim Trocknen im Vacuum-exsiccator verwittern sie vollständig und schmelzen dann, nach vorherigem Erweichen bei 80°, bei 85—87°. Die folgende Analyse lässt den vorliegenden Körper als einen Cochenillesäuretrimethylester erkennen.

0.1965 g vacuumtrockner Stbst.: 0.3983 g CO₂, 0.0879 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₇. Ber. C 55.32, H 4.96.

Gef. » 55.28, » 4.97.

Da die auch hier fehlende Eisenchloridreaction zeigt, dass in diesem Cochenillesäuretrimethylester das Phenolhydroxyl verestert ist, so muss er eine freie Carboxylgruppe besitzen, die sich auch in der That durch seine spielend leichte Löslichkeit in kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung kundgibt; die Stellung des freien Carboxyls konnte ich aber nicht ermitteln.

Die Ausbeute an den Estern ist übrigens wenig befriedigend; 6 g Cochenillesäure gaben nur 1.0 g Tetramethyl- und 3.5 g Trimethyl-Cochenillesäureester. Die Ursache hiervon liegt wohl in dem nicht entfernbaren Wassergehalt des Silbersalzes und in dem hierdurch und durch die Complicirtheit des Vorganges bedingten Auftreten von freiem Jodwasserstoff. Diesem Uebelstand kann man dadurch wirksam begegnen, dass man das dreibasische Silbersalz mit etwas Silberoxyd mischt. Eine gute derartige Mischung erhält man durch Fällen einer mit 4 Mol.-Gew. Kalilauge versetzten, wässrigen Cochenillesäurelösung mit Silbernitrat. So wurden bei 8-stündigem Erhitzen mit Jodmethyl 40 pCt. Ausbeute an Tetramethylester und 50—55 pCt. an Trimethylester erhalten.

Ueberführung des Cochenillesäuretrimethylesters in den Cochenillesäuretetramethylester.

Da, wie erwähnt, sich nur der Cochenillesäuretetramethylester für die beabsichtigten Versuche brauchbar erwies, so entstand die Aufgabe, den in überwiegender Menge entstehenden Trimethylester in den Ersteren überzuführen.

Trotzdem im Cochenillesäuretrimethylester eine freie Carboxylgruppe vorhanden ist, lassen sich von ihm keine fällbaren Metallsalze gewinnen; daher war es unmöglich, die Veresterung in der üblichen Weise durch das Silber- oder Blei-Salz vorzunehmen. Das Ziel wurde aber schliesslich dadurch erreicht, dass der Tri-

methylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliummethylat (in Methylalkohol gelöst) und Jodmethyl im Rohr 5 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt wurde. Noch bequemer erhitzt man ein inniges Gemisch von trockenem Trimethylester und überschüssigem Silberoxyd mit Jodmethyl unter denselben Bedingungen.

Die Umwandlung ist fast quantitativ. Unter Anwendung derselben gelingt es, bis zu 90 pCt. der Cochenillesäure in ihren Tetramethylester überzuführen.

Verhalten der Cochenillesäureester gegen verseifende Mittel.

Wie aus der Bildung des Cochenillesäuretetramethylesters aus dem dreibasischen Silbersalz ersichtlich, zeigt die Hydroxylgruppe der Cochenillesäure in Betreff ihrer eminent leichten Esterificirbarkeit ein bemerkenswerthes anormales Verhalten. Dasselbe kommt andererseits auch darin zum Ausdruck, dass der gebildete Phenoläther besonders leicht verseifbar ist. Wird daher einer der erwähnten Cochenillesäureester mit Alkalien behandelt (als solches wurde 5-proc. wässriges Barythydrat und 25-proc. wässriges Kali angewendet), so entsteht, entgegen den Erfahrungen über die Nichtverseifbarkeit von Phenoläthern unter solchen Bedingungen, nicht die zu

erwartende Methylcochenillesäure, $C_6H \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ - OCH_3 \\ \diagdown (CO_2 H)_3 \end{array}$, sondern sogleich die Cochenillesäure.

Der Grund für dieses sonderbare Verhalten des Phenolhydroxyls dürfte wohl in dessen Beeinflussung durch die Carboxylgruppen, namentlich durch die para-ständige, liegen.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

394. Josef Landau: Ueber Diketohydrindenabkömmlinge der Cochenillesäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Der vorbeschriebene Cochenillesäuretetramethylester hat als Ausgangsmaterial zur Verfolgung der von Hrn. Geheimrath Liebermann bereits¹⁾ vorgesehenen und mir übertragenen Aufgabe: die Wislicenus'sche Diketohydrindensynthese von der Phtalsäure auf die Cochenillesäure zu übertragen, gedient. Zu dieser Reaction erwies sich der Tetramethylester brauchbar, im Gegensatz zum Tri-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1740.