

488. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Ueber die Acetylierung der Cochenillesäure¹⁾.

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

Nachdem die Darstellungsmethode der Cochenillesäure jetzt so weit verbessert ist²⁾, dass sich diese Säure in grösseren Mengen erhalten lässt, schien es im Hinblick auf später beabsichtigte Versuche erwünscht, solche Verbindungen der Säure herzustellen, in denen ihr Phenolhydroxyl für eine Reihe von Reactionen festgelegt, dann aber auch leichter frei gemacht werden kann, als dies beim Alkylieren der Fall ist. Die Acetylierung konnte möglicherweise diesem Zwecke entsprechen.

Die Schwierigkeiten, welche uns, bis sie erkannt waren, lange aufhielten, bestanden darin, dass unter scheinbar gleichen Bedingungen verschiedene Producte auftreten, dass vielfach Verbindungen mit dem Lösungsmittel (Benzol, Essigsäure) auskrystallisiren, und dass einzelne Verbindungen einen sehr grossen Trockenverlust, 12 pCt. und mehr, der nicht von Verflüchtigung der Substanz herrührt, erleiden, ohne dass in der procentischen Zusammensetzung und in wesentlichen äusseren Eigenschaften der Substanz vor und nach der Gewichtsabnahme besondere Unterschiede bemerkbar sind. Die Ursachen dieser Schwierigkeiten sind im zweiten Theil der Arbeit dargelegt.

Die Acetylierung der Cochenillesäure wurde in der ersten Zeit — Mitarbeiter Dr. J. Landau — mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid ausgeführt. Je 4 g Cochenillesäure wurden mit 16 ccm Acetylchlorid und 4 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden im Einschmelzrohr im siedenden Wasserbade erhitzt. Der klare Inhalt mehrerer Rohre wurde dann zur Beseitigung von Verunreinigungen zunächst mit wenig niedrig siedendem Ligroin versetzt, filtrirt,

¹⁾ An dieser Arbeit, welche viel mehr Zeit und Ausdauer beansprucht hat, als den schliesslichen Ergebnissen entspricht, haben sich auch meine beiden früheren Assistenten, Dr. J. Landau am ersten und Dr. Th. Lanser am zweiten Theil, längere Zeit betheiliget. Liebermann.

²⁾ Diese Berichte 33, 2443 [1900], und Landau, Dissertation, Berlin 1900, S. 84. — Die Firma C. A. F. Kahlbaum konnte uns nach diesen Angaben leicht 200 g Cochenillesäure darstellen, die nach einmaligem Lösen in ganz wenig Methylalkohol und Ausfällen mit viel Chloroform, wobei sich die Ausbeute allerdings um ein Viertel verminderte, rein war, wie folgende Bestimmungen zeigen:

0.1779 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0553 g H₂O.

C₁₀H₈O₇. Ber. C 50.00, H 3.33.

Gef. » 49.89, » 3.48.

Silbersalz: 0.2097 g Sbst.: 0.1169 g Ag.

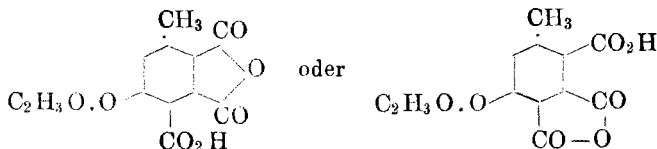
C₁₀H₅O₇Ag₃ + H₂O. Ber. Ag 55.57. Gef. Ag 55.74.

und aus dem Filtrat durch weiteren Lignoïnzusatz die im Folgenden abgehandelte Substanz in ziemlicher Menge krystallinisch ausgefällt. Ueber die noch immer sehr beträchtlichen Mutterlaugen dieser Substanz giebt der zweite Theil dieser Arbeit Auskunft.

Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus möglichst wenig warmem Eisessig wurde die krystallinische Verbindung, allerdings nicht ohne beträchtliche Verluste, rein in farblosen Blättchen erhalten, welche bei 152—153° unter Zersetzung schmolzen.

Diese Verbindung ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Benzol ziemlich schwer, in Lignoïn nicht löslich.

Bei 80° getrocknet, ergab sie die Zusammensetzung eines Acetylcochenillesäureanhydrids:



0.2017 g Sbst.: 0.4005 g CO₂, 0.0555 g H₂O. — 0.1727 g Sbst.: 0.3433 g CO₂, 0.0508 g H₂O.

C₁₂H₈O₇. Ber. C 54.54, H 3.03.
Gef. » 54.15, 54.22, » 3.06, 3.25.

Liebermann und Voswinckel¹⁾ haben früher, allerdings zu einer Zeit, wo sie nur über sehr wenig Cochenillesäure verfügten, angegeben, Acetylcochenillesäure — nicht das Anhydrid — erhalten zu haben. Allerdings zeigt ihre Analyse 1 pCt. zu viel Kohlenstoff, und sie fanden den Schmelzpunkt schwankend bei 137—139° und bei 142—143°. Hiernach war zu vermuthen, dass beide Verbindungen sich bilden können, und dass Liebermann und Voswinckel noch ein Gemisch beider Substanzen vor sich hatten.

Um so nothwendiger schien es deshalb, aus Gründen der späteren Weiterbearbeitung, die Constitution der neuen Verbindung mit Sicherheit klarzulegen. Diesem Zwecke dienten die nachfolgenden Versuche, die auch die Bestätigung der angenommenen Formel brachten.

Das Silbersalz des Acetylcochenillesäureanhydrids ist in Wasser ziemlich löslich; aus diesem Grunde und weil auch Acetylcochenillesäureanhydrid sich in Lösung leicht umsetzt, ist es nur schwer und mit Verlusten herzustellen. Man geht daher am besten von einer sehr concentrirten Lösung von Silbernitrat in Wasser aus, die gerade so viel Wasser enthalten muss, dass sie durch eine grössere Menge absoluten Alkohols noch nicht gefällt wird. Mit dieser fällt man nun die kalt gehaltene alkoholische Lösung des Anhydrids, wäscht die feinen

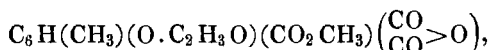
¹⁾ Diese Berichte 30, 1742 [1897].

Nadeln des Silbersalzes zur Entfernung des Silbernitratüberschusses mit 50-procentigem Alkohol und schliesslich behufs Trocknens mit absolutem Alkohol und Aether. Weisses Salz.

0.0915 g Sbst.: 0.0267 g Ag.

$C_{12}H_7O_7Ag$. Ber. Ag 29.11. Gef. Ag 29.18.

Acetylcochenillesäureanhydridmonomethyläther,



wird erhalten, wenn man das noch ätherfeuchte Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl übergiesst und zur Vollendung der Reaction 2 Stunden auf 100° erhitzt. Aus Aether umkrystallisirt, bildet die Substanz bei $136-138^{\circ}$ schmelzende Blättchen.

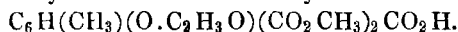
0.1450 g Sbst.: 0.3040 g CO_2 , 0.0548 g H_2O .

$C_{13}H_{10}O_7$. Ber. C 56.11, H 3.60.

Gef. » 56.02, » 4.11.

In Benzol und Chloroform sehr leicht, in Ligroin fast unlöslich.

Acetylcochenilledimethylestersäure,



Diese Verbindung entsteht aus der vorigen bei halbstündigem Kochen mit ganz absolutem Methylalkohol. Nachdem der Methylalkohol im Vacuumexsiccator verdampft ist, hinterbleibt sie als ölige, bald erstarrende Masse, die aus Aether umzukrystallisiren ist. Sie schmilzt bei 149° .

0.1049 g Sbst.: 0.2063 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

$C_{14}H_{14}O_8$. Ber. C 54.19, H 4.51.

Gef. » 53.63, » 4.72.

Als einige Monate später die Acetylierung der Cochenillesäure — Mitarbeiter Dr. Th. Lanzer — allerdings mit einer kleinen Variante wieder aufgenommen wurde, wurden abweichende Resultate erhalten. Diesmal waren 3 Röhren mit je 3 g Cochenillesäure und 12 g reinem Acetylchlorid (also unter Fortlassung des Essigsäureanhydrids) zehn Stunden auf 100° erhitzt worden. Am nächsten Morgen hatten sich in den Röhren, im Ganzen 5.2 g, schöne, grosse, wasserklare Krystalle unter der Flüssigkeit ausgeschieden. Von der Lösung getrennt, verwitterten sie anfangs sehr schnell, bis die porzellanartig weiss gewordene Oberflächenschicht den inneren Kern schützte, wo dann die Abnahme sehr langsam, mit $\frac{1}{2}-\frac{3}{4}$ pCt. täglich, erfolgte, aber nach etwa einer Woche beendet war. Ihre Form hatten die Krystalle beibehalten.

Die wasserklaren Krystalle erwiesen sich, nach $\frac{1}{4}$ Stunde analysirt, als Acetylcochenillesäureessigsäureanhydrid, $C_6H(CH_3)(O.C_2H_3O)(CO_2H)_2(CO.OC_2H_3O)$.

0.1800 g Sbst.: 0.3410 g CO_2 , 0.0579 g H_2O . — 0.1684 g Sbst.: 0.3179 g CO_2 , 0.0537 g H_2O .

$C_{14}H_{12}O_9$. Ber. C 51.85, H 3.70.
Gef. » 51.68, 51.48, » 3.57, 3.54.

Die Substanz schmilzt unter zeitweiligem Erweichen bei 230^0 u. Z. Die Gewichtsabnahme bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft hatte bis zur völligen Constanz 11.9 pCt. betragen. Wir waren daher erstaunt, bei der Analyse noch immer dieselben Zahlen zu erhalten.

Wir haben die so entstandene Substanz dann als Acetylcochenillesäure, $C_6H(CH_3)(O.C_2H_3O)(CO_2H)_3$, erkannt.

0.1788 g Sbst.: 0.3393 g CO_2 , 0.0548 g H_2O .

$C_{12}H_{10}O_8$. Ber. C 51.06, H 3.15.
Gef. » 51.76, » 3.40.

Nach der Gleichung $C_{14}H_{12}O_9 + H_2O = C_{12}H_{10}O_8 + C_2H_4O_2$ berechnet sich ein Gewichtsverlust von 12.9 pCt., welcher mit dem gefundenen (11.9 pCt.) genügend übereinstimmt. Allerdings muss man dabei annehmen, dass die Verwitterung durch den Feuchtigkeitsgehalt der Luft vor sich geht, was aber bei der Langsamkeit des Vorgangs und der sehr kleinen Menge erforderten Wassers keine Schwierigkeiten darbietet. In der That ging auch die Verwitterung im Exsiccator $\frac{1}{2}$ bedeutend langsamer von Statten. Die verwitterte Substanz sintert bei 120^0 , um dann gegen 200^0 zu schmelzen.

Zu erwähnen ist hier, dass es nicht immer gelang, willkürlich die grossen, wasserklaren Krystalle zu erhalten. In späteren Versuchen, die zweckmässig im Schüttelschiesskasten ausgeführt wurden, erhielt man unter sonst gleichen Verhältnissen oft nur wenige grosse, klare Krystalle mit kleinen, nadelförmigen Kryställchen vermischt, wobei die freiwillige Gewichtsabnahme dann sehr beträchtlich hinter dem obigen $\frac{1}{2}$ Betrage zurückblieb. Wahrscheinlich waren dann gleichzeitig die beiden vorstehenden Verbindungen auskrystallisirt.

Acetylcochenillesäuretrimethylester, $C_6H(CH_3)(O.C_2H_3O)(CO_2CH_3)_3$. Diese Verbindung erhält man durch 4-stündiges Erhitzen von gut getrockneter Acetylcochenillesäure mit ihrem anderthalbfachen Gewicht Silberoxyd und einem grossen Ueberschuss an Jodmethyl im Rohr auf 100^0 . Das vom Jodmethyl befreite Reactionproduct extrahirt man mit Aether und krystallisirt nach Verdampfen des Letzteren aus verdünnter Essigsäure um. Man erhält die Verbindung in hübschen Nadeln vom Schmp. $106 - 108^0$.

0.1765 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₈. Ber. C 55.56, H 4.94.

Gef. » 55.88, » 5.22.

In Benzol ist die Substanz sehr löslich, Ligroin fällt sie daraus in Prismen. In kaltem Methylalkohol ist sie zerfliesslich, Wasser fällt sie krystallisirt aus. Von kalter $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge wird die Verbindung nur sehr langsam aufgenommen, vollständige Lösung war erst nach 24—30 Stunden eingetreten. Aus dieser Lösung wird das Reactionsproduct durch Salzsäure in weissen Nadelchen gefällt, die, aus Wasser umkrystallisirt, bei 136—138° schmelzen.

0.1680 g Sbst.: 0.3399 g CO₂, 0.0775 g H₂O.

C₁₃H₁₄O₇. Ber. C 55.30, H 5.00.

Gef. » 55.19, » 5.16.

Die Verbindung, welche, bei fast gleicher Zusammensetzung, von der vorhergehenden ganz verschieden ist, ist offenbar der bisher nicht sicher bekannte Cochenillesäuretrimethylester, C₆H(CH₃)(OH)(CO₂CH₃)₃. Mit Eisenchlorid giebt er keine Violetfärbung, aber eine gelbliche Trübung. Kochende $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge zerlegt den Ester nur sehr langsam.

Acetylcochenillesäure erleidet beim Trocknen auf 70—80° einen neuen Gewichtsverlust, der zwischen 6—7 pCt. beträgt. Derselbe entspricht einem Molekül Wasser, welches bei dieser Temperatur aus der Acetylcochenillesäure austritt. Die neue Verbindung ist Acetylcochenillesäureanhydrid, C₆H(CH₃)(O.C₂H₃O)(CO₂H) $\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} > \text{O} \end{smallmatrix}\right)$.

0.1787 g Sbst.: 0.3568 g CO₂, 0.0513 g H₂O.

C₁₂H₈O₇. Ber. C 54.54, H 3.04.

Gef. » 54.45, » 3.19.

Zu dieser Verbindung gelangt man schneller, wenn man die wasserklaren Krystalle des Acetylcochenillesäureessigsäureanhydrids von vorn herein bei 70° bis zur Gewichtsconstanz trocknet. Der Gewichtsverlust beträgt dann 18.6 pCt., genau der Gleichung C₁₄H₁₂O₉—C₂H₄O₂ = C₁₂H₈O₇ entsprechend (ber. 18.5 pCt.).

Hier findet die Essigsäureabspaltung auch ohne Mitwirkung der Luftfeuchtigkeit statt, indem das erforderliche Wasser zwei Carboxylgruppen entzogen wird.

Dieses Acetylcochenillesäureanhydrid ist aber anscheinend mit dem oben (S. 2911) beschriebenen nicht identisch, da es nicht bei 152°, wie jenes, sondern unscharf bei ca. 140—144° schmilzt. Wahrscheinlich liegt hier ein untrennbares Gemisch der beiden, oben näher bezeichneten, möglichen Isomeren vor.

Acetylcochenillesäureanhydrid zeigt eine recht eigenthümliche Eigenschaft, welche uns, so lange sie uns unbekannt war, namentlich

bei einer weiter unten beschriebenen Benzolverbindung viel zu schaffen machte. Es geht nämlich an gewöhnlicher Luft langsam unter Wasseraufnahme in Acetylcochenillesäure über. Die Gewichtszunahme betrug im Juni in 7 Tagen 6.7 pCt. und hörte dann gänzlich auf. Ein Molekül Wasser erfordert 6.8 pCt. Zunahme. Die vorher durch die Analyse als Acetylcochenillesäureanhydrid identifizierte Substanz zeigte jetzt auch die Zusammensetzung der Acetylcochenillesäure:

0.1642 g Subst.: 0.3040 g CO₂, 0.0545 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₈. Ber. C 51.05, H 3.57.

Gef. » 50.50, » 3.72,

sowie den Schmp. 115—123° dieser Säure, das Wiedererstarren und erneute Schmelzen bei 215—220°.

Acetylcochenillesäure verhielt sich wieder recht eigenthümlich, als sie einmal aus Eisessig umkrystallisirt worden war, und um dieses Lösungsmittel sicher zu entfernen, bei 115° bis zu constantem Gewicht getrocknet wurde.

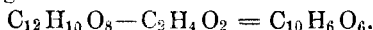
Sie erlitt dabei einen grossen Gewichtsverlust, den wir darauf in einem neuen Versuch zu 22 pCt. feststellten. Gewichtsconstanz ist nach wenigen Stunden erreicht. Wieder waren wir überrascht, nach diesem grossen Gewichtsverlust bei der Analyse dieselben Zahlen wie für das Acetylcochenillesäureanhydrid zu finden.

0.1581 g Subst. (bei 115° getrocknet): 0.3131 g CO₂, 0.0400 g H₂O. —
0.1608 g Subst.: 0.3191 g CO₂, 0.0395 g H₂O.

C₁₀H₆O₆. Ber. C 54.05, H 2.72.

Gef. » 54.02, 54.12, » 2.81, 2.73.

Diese Substanz ist aber keineswegs Acetylcochenillesäureanhydrid, sondern, wie wir nachher beweisen werden, Cochenillesäureanhydrid, C₆H(CH₃)(OH)(CO₂H) $\left(\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} > \text{O} \end{smallmatrix}\right)$, welches nahezu dieselben Analysenzahlen verlangt. Der Vorgang bei der Bildung ist der, dass aus der Acetylcochenillesäure sich bei dieser Temperatur Essigsäure nach der Gleichung:



abspaltet. Der berechnete Verlust von 21.3 pCt. stimmt mit dem oben gefundenen gut überein.

Acetylcochenillesäureanhydrid und Cochenillesäureanhydrid unterscheiden sich darin, dass das Erstere bei 140° schmilzt und in Benzol löslich ist, das Letztere dagegen bei ca. 220—225° (u. Z.) schmilzt und in Benzol unlöslich ist.

Davon, dass sämtliche erwähnten Gewichtsabnahmen nicht etwa von einer langsamen Verflüchtigung von Substanz herrührten, überzeugten wir uns noch ganz besonders dadurch, dass wir das Erhitzen nach erlangter Gewichtsconstanz stets noch lange fortsetzen konnten, ohne dass eine neue Gewichtsabnahme stattfand.

Uebrigens haben wir später festgestellt, dass auch Acetylcochenillesäureanhydrid bei 115° , wenn auch sehr viel langsamer als Acetylcochenillesäure, nämlich erst nach mehreren Tagen, in Cochenillesäureanhydrid übergeht, wobei das zur Abspaltung von Essigsäure erforderliche Wasser wieder der Luft entstammt.

Hiernach war es sehr wahrscheinlich, dass auch Cochenillesäure in ihr bis dahin unbekanntes Anhydrid übergehen sollte. Dass dies bei 115° nicht der Fall ist, Cochenillesäure vielmehr bei dieser Temperatur unverändert bleibt, war uns indessen von früheren Versuchen her bekannt.

Bei Temperaturen über 145° verliert Cochenillesäure zwar sehr stark an Gewicht, dies aber dauernd, und es lässt sich an dem Beschlagen des Trockenschrankes mit feinen Nadelchen erkennen, dass dieser Verlust wenigstens zum Theil von fortsablimirender Substanz herrührt. In der That übertrifft bei 145 — 150° die Sublimation noch beträchtlich die Anhydridbildung; dagegen geht diese bei 160 — 170° neben der Sublimation so einher, dass man nach längerer Zeit (ca. 13 Stunden) die Analysenzahlen des Cochenillesäureanhydrids erhält.

0.1528 g Subst.: 0.3027 g CO_2 , 0.0434 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6$. Ber. C 54.05, H 2.72.

Gef. » 54.04, » 3.18.

Dass hier wirklich Cochenillesäureanhydrid vorliegt, zeigt auch das Ergebniss der Titrirung mit $\frac{1}{10}$ -*n*-Natronlauge, auf welches Verfahren zur Feststellung der Formeln wir weiter unten zurückkommen.

0.2243 g Subst.: 30.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-NaOH.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6$. Ber. 30.3 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*-NaOH.

In Benzol ist das Cochenillesäureanhydrid sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Beim Zusammenschmelzen mit Resorcin bildet sich das zugehörige Fluoresceïn weit leichter als aus Cochenillesäure. Die weit leichtere Bildung des Cochenillesäureanhydrids aus Acetylcochenillesäure als aus Cochenillesäure hängt mit der Anwesenheit der Acetylgruppe zusammen.

Bei beiden vorbeschriebenen Acetylrungsarten der Cochenillesäure bilden die beschriebenen auskrystallisirten Substanzen nur einen Theil, meist nur etwa ein Drittel des Ausgangsmaterials. Es lag uns nun daran, auch die Mutterlauge-substanzen kennen zu lernen. Nach Entfernung des Chloracetyls über Natronkalk im Vacuumexsiccator blieben dieselben als graue, krystallinische Krusten zurück, die sich bei weiterer Untersuchung in beiden Fällen als identisch erwiesen. Aus Benzol liessen sie sich umkrystallisiren. Die erhaltenen Substanzen enthielten Krystallbenzol und verwitterten sehr rasch. Bisweilen bekam man schöne, grosse, glasglänzende Nadeln, öfter mit feinem Nadel-

gewirr vermischt, das gelegentlich auch allein auftrat. Einige Male gelang es uns, ganz reine, grosse Nadeln zur Untersuchung zu bringen.

Für die Benzolbestimmung wurden die Substanzen das erste Mal zuerst an der Luft, dann bei 80° getrocknet, wobei eine Gewichtsabnahme von in Summa 13.7 pCt. gefunden und der Rückstand auch durch die Analyse als Acetylcochenillesäureanhydrid erkannt wurde.

0.1573 g Sbst.: 0.3133 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₇. Ber. C 54.54, H 3.03.

Gef. » 54.32, » 3.22.

Hieraus schlossen wir anfangs, dass die Substanz Acetylcochenillesäureanhydrid + 1/2 Mol. C₆H₆ sei, welche Formel 12.9 pCt. Gewichtsverlust verlangt. Später stellte sich aber heraus, dass die Gewichtsabnahme bei gewöhnlicher Temperatur in 24–48 Stunden vor sich geht, und nur 6.5 pCt. (im Mittel) beträgt, und die dann hinterbleibende Substanz die Zusammensetzung der Acetylcochenillesäure besitzt.

0.1516 g Sbst.: 0.2814 g CO₂, 0.0514 g H₂O.

C₁₂H₁₀O₈. Ber. C 51.05, H 3.57.

Gef. » 50.63, » 3.80.

Diese anscheinend verworrenen Resultate haben unsere Arbeit lange aufgehalten, bis wir die weiter oben erwähnten Thatsachen fanden, dass, wenn man nicht erst bei gewöhnlicher Temperatur, sondern gleich bei 70° trocknet, zugleich mit dem Fortgang des Benzols Wasserverlust durch Uebergang der Säure in Anhydrid stattfindet. Deshalb muss die Verbindung als Acetylcochenillesäure + 1/4 C₆H₆ angesehen werden, um so eher, als es einmal gelang, grosse, wohlcharakterisirte Nadeln zu erhalten, welche an der Luft 6.6 pCt., also genau 1/4 C₆H₆ (ber. 6.5 pCt.), verloren.

Bemerken wollen wir noch, dass sowohl Acetylcochenillesäure als ihr Anhydrid meist mit Benzol krystallisiren, dass wir aber auch 2–3 Mal haarfeine, glasglänzende, benzolfreie Nadeln von Acetylcochenillesäure erhielten.

Die Mutterlaugen von der Acetylierung der Cochenillesäure enthalten also wesentlich Acetylcochenillesäure, wodurch sich auch die Angaben von Liebermann und Voswinckel erklären.

Bei der Complication aller dieser Verhältnisse, der fast gleichen procentischen Zusammensetzung der Acetyl- und nichtacetylierten Verbindungen, der verändernden Wirkung kleiner Temperaturintervalle, hielten wir es für nöthig, mit derselben Substanzmenge die ganze Serie der Umwandlungen hinter einander nochmals auszuführen und uns in jeder einzelnen Phase durch Feststellung der Gewichtsabnahme, Eigenschaften, Analyse und gleichzeitige Titrierung von der Richtigkeit unserer Schlussfolgerungen zu überzeugen. Namentlich die Titrierung mit

Alkali liess eine geeignete Controlle erwarten, da für acetylierte und nicht-acetylierte Verbindungen sich gänzlich verschiedene Zahlen ergeben mussten. Voraussetzung war dabei, dass sich sämtliche Verbindungsstufen durch überschüssiges titrirtes Alkali in Cochenillesäure würden überführen lassen, was Vorversuche bestätigten. Die Cochenillesäure selbst hatten wir früher schon als gut titrierbar erkannt; sie erfordert mit Phenolphthalein als Indicator drei Moleküle Natronlauge.

Die totale Ueberführung aller vorerwähnten Substanzen in Cochenillesäure erfolgt mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge in der Kälte bei 24-stündigem Stehen der Lösung. Hierbei muss selbstverständlich, des Phenolphthaleins als Indicators wegen, durch Stehenlassen in verschlossenen Glasgefässen die Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft ausgeschlossen sein. Das Zurücktitrieren erfolgte mit $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure.

Cochenillesäure ergab:

0.2088 g Sbst.: 26.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH, ber. für $C_{10}H_8O_7$ und 3 Mol. NaOH 26.1 ccm.

Acetylcochenillesäure: Schmp. 118—124°, dann wieder erstarrend, neues Schmelzen bei ca. 220° (u. Z.).

0.1783 g Sbst.: 0.3349 g CO_2 , 0.0569 g H_2O .

$C_{12}H_{10}O_8$. Ber. C 51.05, H 3.57.

Gef. » 51.24, » 3.75.

0.1392 g Sbst.: 20.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH, ber. für $C_{12}H_{10}O_8$ und 4 Mol. NaOH 19.7 ccm. — 0.1714 g Sbst.: 24.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH, ber. für $C_{12}H_{10}O_8$ und 4 Mol. NaOH 24.7 ccm.

Acetylcochenillesäureanhydrid. Aus der Säure durch Trocknen bei 70—80° bis zur Gewichtsconstanz erhalten. Abnahme 6.57 pCt., ber. 6.38 pCt. Schmelzpunkt unscharf bei 140—145°, ein anderes Mal 140—170°.

0.1580 g Sbst.: 0.3130 g CO_2 , 0.0449 g H_2O . — 0.1529 g Sbst.: 0.3044 g CO_2 , 0.0452 g H_2O .

$C_{12}O_8O_7$. Ber. C 54.54, H 3.05.

Gef. » 54.04, 54.31, » 3.18, 3.31.

0.1770 g Sbst.: 26.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH, ber. für $C_{12}H_8O_7$ und 4 Mol. NaOH 26.8 ccm.

Cochenillesäureanhydrid. Aus der Acetylverbindung durch Trocknen bei 115° bis zur Gewichtsconstanz dargestellt. Abnahme 15.1 pCt., ber. 15.9 pCt. Schmp. 215—223° (u. Z.).

0.1555 g Sbst.: 0.3094 g CO_2 , 0.0423 g H_2O .

$C_{10}H_6O_6$. Ber. C 54.05, H 2.72.

Gef. » 54.28, » 3.04.

0.1587 $\frac{1}{2}$ g Sbst.: 21.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-NaOH, ber. für 3 Mol. NaOH 21.4 ccm.

Benzoylcochenillesäureanhydrid, $C_6H(CH_3)(O.C_7H_5O)(CO_2H)\left(\begin{smallmatrix} CO \\ CO > O \end{smallmatrix}\right)$. 6 g Cochenillesäure wurden mit 24 ccm Benzoylchlorid 4 Stunden auf 100° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Der Rohrinhalt bildete einen dicken krystallinischen Brei, der mit Benzol und Ligroin gewaschen und dann auf Thon abgesaugt wurde. Die Verbindung wurde aus Benzol, in welchem sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich ist, event. unter Zusatz von Ligroin umkrystallisirt. So wurden 6 g der Benzoylverbindung erhalten, die bei $187-189^\circ$ schmolz. Für die Analyse war die Substanz bei 95° getrocknet worden.

0.1340 g Sbst.: 0.3078 g CO_2 , 0.0398 g H_2O . — 0.1692 g Sbst.: 0.3865 g CO_2 , 0.0478 g H_2O .

$C_{17}H_{10}O_7$. Ber. C 62.58, H 3.07.
Gef. » 62.64, 62.29, » 3.30, 3.12.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

489. C. Liebermann und S. Lindenbaum Ueber Farbstoffe der Aesculetinreihe (II).

(Eingegangen am 28. Juli 1902.)

In der ersten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ ist n. a. gezeigt worden, dass die von Rochleder²⁾ aus Aesculetin bzw. Aesculin mit Natriumamalgam erhaltenen Reductionsproducte Aescorcin und Hydroäsculetin identisch — $C_{13}H_{14}O_8$ und künftig als Hydroäsculetin zu bezeichnen — sind, während das der »Bisulfitverbindung« nach Rochleder zu Grunde liegende, dem Aesculetin isomere, aldehydische Paraäsculetin auch nach der von H. Schiff³⁾ gegebenen Vorschrift nicht wieder erhalten werden konnte. Zugleich wurde angedeutet, dass wegen der mangelhaften Ausbeute an Hydroäsculetin, welche die Reduction des Aesculetins ergibt, auf weitere, bei der Reduction entstehende Producte gefahndet werden sollte. |

Zu einem solchen Product sind wir nun neben dem Hydroäsculetin auf dem folgenden Wege gelangt, bei dem es, um die Ausbeute nicht noch mehr zu verringern, bei Verarbeitung grösserer Mengen Materials zweckmässig ist, von zahlreichen, neben und schnell nach einander ausführbaren, kleineren Operationen auszugehen. Je 2 g

¹⁾ C. Liebermann und F. Wiedermann, diese Berichte **34**, 2608 [1901].

²⁾ Wiener Akad. Ber. **55**, II, 833 [1867] und **57**, II, 697 [1868].

³⁾ Ann. d. Chem. **161**, 84 [1872].