

223. Otto Dimroth: Über den Farbstoff des Kermes.

[Aus dem Chem. Laboratorium d. Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingeg. am 26. April 1910; mitget. in der Sitzung von Hrn. H. Voswinckel.)

Unsere Kenntnisse über den in früheren Zeiten außerordentlich viel gebrauchten Farbstoff¹⁾ der Kermes-Schildläuse sind ungemein dürftig. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob er mit der Carminsäure strukturell verwandt sei, worauf die Ähnlichkeit der tiuktoriellen Eigenschaften, sowie besonders die große Übereinstimmung der Absorptionsspektren hindeutet.

In reinem und krystallisiertem Zustand hat R. Heise²⁾ den Kermesfarbstoff — er soll im Folgenden Kermessäure genannt werden — isoliert, ihn spektroskopisch untersucht und Angaben über die Löslichkeit in verschiedenen Solvenzien gemacht, jedoch keine weiteren Experimente damit angestellt und keine Analysen ausgeführt.

Den Anstoß zu der vorliegenden Untersuchung gab mir unter anderem die Notiz Heises, daß die Kermessäure, im Gegensatz zur Carminsäure, in Äther löslich ist. Setzte man Analogie in der Konstitution voraus, so durfte man daraus die Vermutung ableiten, daß ihr Molekül kleiner sein und vor allem nicht die zahlreichen Hydroxylgruppen enthalten werde, die die Erforschung der Struktur der Carminsäure so sehr erschweren. Diese Erwartung hat sich bestätigt.

Kermessäure und Carminsäure sind zweifellos Glieder einer Farbstoffgruppe, und zwar ist die Kermessäure weniger kompliziert. Sie besitzt die Formel $C_{11}H_{12}O_9$ und enthält nur 4 acetylierbare Hydroxylgruppen, während in die Carminsäure von der Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ sich 6, vielleicht sogar 8 Acetylgruppen einführen lassen. Die Aufklärung der Konstitution der Kermessäure wird also voraussichtlich etwas weniger Schwierigkeiten bereiten und doch zugleich einen Einblick in den Bau der Carminsäure gestatten.

Die Darstellung der reinen Substanz ist nicht absonderlich mühsam; leider ist der Farbstoffgehalt der käuflichen Droge recht klein, er übersteigt kaum 1%. Dafür entschädigt aber die vorzügliche Krystallisationsfähigkeit der Kermessäure und die ihrer Derivate.

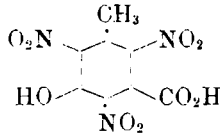
In dieser Mitteilung wird, abgesehen von dem zunächst notwendigen analytischen Material, über Abbauversuche berichtet, welche zu denselben Spaltstücken führen, die man aus der Carmin-

¹⁾ Vergl. W. v. Miller, Alte und neue Farbstoffe. Bayerisches Industrie- u. Gewerbeblatt 1882, 73.

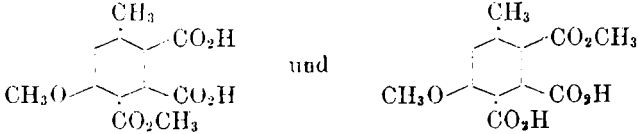
²⁾ Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1895, 513.

säure erhält, und somit den Beweis für die Strukturähnlichkeit der beiden Farbstoffe liefern.

Oxydation mit Salpetersäure liefert Nitro-coccussäure,



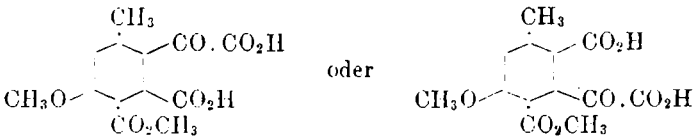
das älteste Abbauprodukt der Carminsäure. Die Oxydation eines Trimethylderivats ergibt nebeneinander 2 Säuren, nämlich eine zwei-basische, 2 Methylgruppen enthaltende Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7$, die ich schon vorher aus dem Dimethyläther der Carminsäure mit Salpetersäure erhalten hatte und nichts anderes ist als ein Methyl-cochenillesäure-monomethylester, denn sie liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Cochenillesäure. Für ihre Konstitution kommen, da sie beim Erhitzen ein Anhydrid gibt, nur die beiden Formeln



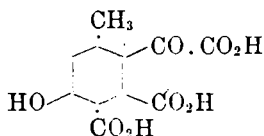
in Betracht, von denen ich die erstere bevorzuge, da sie sich mit den übrigen Abbauprodukten der Carminsäure (Bromcarmin, Carminazarin) besser in Einklang bringen läßt.

Demnach enthält die Kermessäure, wie auch die Carminsäure, eine freie Carboxylgruppe, die bei der Behandlung mit Methylsulfat verestert wird. Damit harmoniert völlig das Verhalten der Kermessäure bei der Salzbildung. Die Salze, welche ein Äquivalent Metall enthalten, lösen sich mit der orangeroten Farbe der freien Kermessäure; erst wenn sich auch die phenolischen Hydroxylgruppen an der Salzbildung beteiligen, erfolgt ein Farbumschlag nach Violett.

Die zweite, ebenfalls zwei-basische und zwei Methoxyle enthaltende Säure, die bei der Oxydation des Kermessäure-trimethyläthers entsteht, besitzt die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Mit Phenylhydrazin läßt sich in ihr das Vorhandensein einer Carbonylgruppe nachweisen; bei der Weiteroxydation mit Kaliumpermanganat gibt sie glatt Methyl-cochenillesäure-monomethylester. Demnach ist sie ein Zwischenprodukt und kann nur eine Ketosäure von der Formel

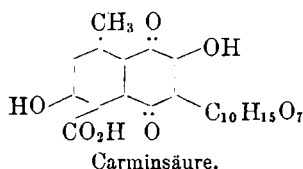
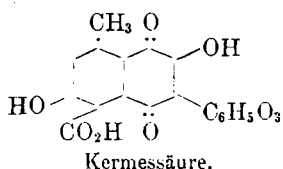


sein. Die erstere ist vielleicht richtiger, da als Abbauprodukt des Carminazarins von mir die entsprechende methylfreie Säure erhalten wurde, für welche ich die Konstitution



wahrscheinlich gemacht habe.

Es mag verfrüht sein, sich aus diesen Resultaten ein Bild von der Struktur der Kermessäure machen zu wollen. Teilt man jedoch die Ansicht, die ich über die Konstitution der Carminsäure entwickelt habe¹⁾, so wird man dazu neigen, folgende Formeln wenigstens vorläufig zu akzeptieren, welche hauptsächlich die Analogie der beiden Farbstoffe demonstrieren sollen.



Der Rest $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3$ ist unter den etwas energischen Bedingungen, unter welchen die Oxydation des Kermessäure-trimethyläthers ausgeführt wurde, verbrannt worden.

Eine symmetrische, aus 2 Cochenillesäure-Resten aufgebaute Konstitution, wie sie C. Liebermann für die Carminsäure bevorzugt¹⁾, ist für die Kermessäure schon der Zusammensetzung nach unmöglich. Auch für die Carminsäure ist sie recht unwahrscheinlich; denn bei der Oxydation des Carminsäure-dimethyläthers zu Methyl-cochenillesäure-monomethylester finden sich die zwei Methoxygruppen noch in diesem Spaltstück; die zweite Hälfte sollte deshalb, da sie nicht methyliert ist, bei der Oxydation mit Salpetersäure Nitro-coccussäure geben; doch konnte diese so leicht zu erkennende Substanz nicht aufgefunden werden.

Experimenteller Teil.

Isolierung der Kermessäure.

Zur Darstellung des Farbstoffes aus dem Kermes wurde das Verfahren von Heise in einigen Punkten modifiziert. Die feingemahlene Droge haben wir in Portionen von 5 kg zunächst in einem Extraktionsapparat ca. 100 Stunden mit Äther behandelt, um das in reichlicher Quantität vorhandene

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1611 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **42**, 1922 [1909].

Fett zu entfernen. Farbstoff geht dabei nicht in nennenswerter Menge in Lösung, wohl aber wird ein Teil des Waxes herausgelöst, das dann, da es in Äther ziemlich schwer löslich ist, im Extraktionskolben wieder auskrystallisiert. Wir erhielten etwa 100 g Wachs und 600–650 g ungereinigtes Fett als Ätherrückstand.

Aus dem extrahierten Material wird darauf der Äther abdestilliert und das Pulver mit 3½ l ca. 14-prozentiger, ätherischer Salzsäure durchfeuchtet über Nacht stehen gelassen. Dadurch wird der Farbstoff, der im Kermes zweifellos in Form eines Salzes vorhanden ist, in Freiheit gesetzt. Wir füllten die Masse dann wieder in den Extraktionsapparat und setzten die Äther-Behandlung fort, bis die Lösung fast farblos abläuft, was wiederum etwa 100 Stunden dauert.

Die Kermessäure findet sich zum Teil in der ätherischen Lösung, zum anderen Teil mit einer gewissen Quantität Wachs am Boden des Extraktionskolbens auskrystallisiert. Man saugt ab und behandelt die beiden Anteile für sich. Zur Trennung vom Wachs wird das Ungelöste mit Alkohol ausgekocht. Dabei geht mit der Kermessäure eine geringe Menge Wachs in Lösung, die beim Stehen wieder auskrystallisiert. Man entfernt dies und fällt die Kermessäure aus der alkoholischen Lösung mit 50–60 ccm einer doppelt-normalen, wäßrigen Natriumacetatlösung als braunrotes, saures Natriumsalz aus. Dies wird abgesaugt, mit heißem Wasser übergossen, durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht und siedend heiß mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Die Kermessäure krystallisiert alsdann in schönen, ziegelroten Nadelchen aus; sie wird am nächsten Tage abgenutsetzt und mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit etwas Wasser gewaschen. Der so gewonnene Teil des Farbstoffes ist von vorzüglicher Reinheit und für alle Zwecke der weiteren Verarbeitung ohne weiteres geeignet.

Zur Isolierung des zweiten Teiles, der sich in der Ätherlösung befindet, schüttelt man diese mit 250 ccm Natriumacetatlösung durch. Im Äther bleibt dann ein anderer Farbstoff gelöst, der diesem eine graubraune Farbe verleiht, während die Kermessäure von der Natriumacetatlösung aufgenommen wird und alsbald als schwer lösliches, durch Verunreinigungen dunkel gefärbtes Natriumsalz auskrystallisiert. Man saugt es ab, wäscht mit Natriumacetatlösung, hierauf mit Alkohol und Äther und isoliert den Farbstoff in der oben beschriebenen Weise. Diese Portion ist jedoch weniger rein und besitzt eine mehr bräunliche Farbe; man löst sie nochmals in Alkohol und fällt wiederum mit Natriumacetat aus; eventuell krystallisiert man die freie Farbsäure noch aus verdünntem Methylalkohol um.

Wir erhielten aus dem uns zur Verfügung stehenden Material, das wir von der Firma Gehe & Co. in Dresden bezogen, je 50–55 g Farbstoff aus je 5 kg.

Die Kermessäure unterscheidet sich von der Carminsäure sehr wesentlich durch ihre Löslichkeitsverhältnisse; sie ist schwer löslich, doch nicht unlöslich in kaltem Wasser und verleiht diesem eine gelbstichig rote Farbe; aus heißem Wasser, in dem sie sich etwas reichlicher löst, krystallisiert sie in sehr feinen Nadelchen. Zu-

satz von Salzsäure verringert die Löslichkeit. Sie löst sich sehr leicht in Methyl- und Äthylalkohol, mäßig leicht in Äther, ist unlöslich in Benzol und Chloroform. In Eisessig, der etwas Wasser enthält, löst sie sich in der Hitze leicht und krystallisiert beim Erkalten sehr schön in zu Büscheln gruppierten Nadeln. Auch aus verdünntem Alkohol läßt sie sich gut umkrystallisieren.

Im Schmelzpunktröhrchen färbt sie sich etwa von 250° an unter Zersetzung dunkler, ohne zu schmelzen; bei stärkerem Erhitzen verhält sie sich ganz ähnlich wie Carminsäure: sie bläht sich unter Gasentwicklung stark auf und gibt unter Hinterlassung von sehr viel Kohle eine sehr kleine Menge eines roten Sublimates, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit stumpf blauer, in Natronlauge mit carmoisinroter Farbe auflöst.

Kermessäure löst sich unzersetzt in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, deren Spektrum¹⁾ dem der Carminsäure sehr ähnlich ist — Absorptionsstreifen bei etwa 500 und bei 545 $\mu\mu$. Wie nach den Beobachtungen von R. Schmidt Farbe und Spektrum der Oxyanthrachinone durch Zusatz von Borsäure zu der schwefelsauren Lösung stark modifiziert werden²⁾, indem sich Borsäureester der Oxyanthrachinone bilden, so bewirkt auch bei den Farbstoffen der Carminsäuregruppen die Borsäure eine auffällige Veränderung der Farbe.

Die rosarote Lösung der Carminsäure und die mehr ins Violette spielende Farbe der Kermessäure in konzentrierter Schwefelsäure schlagen dadurch in Blau um, zugleich treten im Absorptionsspektrum zwei neue, sehr charakteristische Absorptionsstreifen im Grüngelb und Orange bei etwa 570 und 630 $\mu\mu$ auf.

Eine wäßrige Suspension der Kermessäure löst sich auf Zusatz von Natriumbicarbonat je nach der Menge desselben mit ziegelroter bis violetter Farbe; Natronlauge läßt den violetten Ton viel klarer hervortreten. Die alkalische Lösung ist von der Alkalifarbe der Carminsäure nicht zu unterscheiden. Auch verdünntes Natriumacetat löst leicht unter Bildung des sauren Salzes.

Kermessäure färbt Wolle aus saurem Bade mit orangeroter Farbe an, ohne daß jedoch das Bad entfärbt wird; die Ausfärbung auf Zinnbeize ist scharlachrot, weniger blautichig als die Carminsäurefärbung; mit Thonerde gebeizte Wolle wird prächtig bordeaux gefärbt.

Zur Analyse wurde die Kermessäure zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert; die Analysen III und IV sind mit einer Probe ausgeführt

¹⁾ Eine genaue Charakterisierung der Spektren soll später bei einem Bericht über die Laccainsäure, den Farbstoff des Stocklacks, gegeben werden.

²⁾ Zusammenstellung bei Formanek, Untersuchung der Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, S. 206 [1908].

worden, die nochmals aus Essigsäure umkrystallisiert war. Beide Präparate hinterließen bei der Verbrennung keine wägbare Menge Asche. Man trocknete die Substanz bei 120° zur Gewichtskonstanz und verbrannte mit Bleichromat.

I. 0.2337 g Sbst.: 0.4978 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — II. 0.2824 g Sbst.: 0.6040 g CO₂, 0.0807 g H₂O. — III. 0.2274 g Sbst.: 0.4865 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — IV. 0.2500 g Sbst.: 0.5336 g CO₂, 0.0691 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₉. Ber. C 58.06,

H 3.25.

Gef. « 58.09, 58.33, 58.34, 58.21, » 3.40, 3.19, 3.23, 3.09.

Die Prüfung der Kermessäure nach der Zeiselschen Methode ergab die Abwesenheit von Methoxylgruppen.

Salze der Kermessäure.

Die Kermessäure bildet mehrere Reihen von Salzen, von denen vorläufig nur einige wenige untersucht wurden, so weit es für die Feststellung der Zusammensetzung der Kermessäure nötig war.

Durch Titration läßt sich die Salzbildung gut verfolgen. Fügt man zu einer verdünnt-alkoholischen Lösung des Farbstoffes $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge, so ändert sich die ziegelrote Farbe der Lösung nicht, bis ein Molekül Kalilauge verbraucht ist. Die Absättigung der Carboxylgruppe verursacht also keine Verschiebung der Nuance. Gibt man dann weiter Kalilauge zu, so wird die Lösung deutlich dunkler, und der Ton ist bordeauxrot, bis nahezu 2 Moleküle Kalilauge zugesetzt sind. Erst dann tritt die violette Farbe klar hervor. Die Umschläge sind besonders bei Anwendung von Vergleichslösungen recht deutlich, doch nicht so scharf, daß sie eine quantitative Titration erlaubten.

Ein Dinatriumsalz, C₁₈H₁₀O₉Na₂, erhält man als fein krystallinisches, rotbraunes Pulver, wenn man zu einer Auflösung von 1.5 g Kermessäure in 40 ccm Alkohol in der Hitze eine Lösung von 1.5 g krystallisiertem Natriumacetat in 15 ccm verdünntem Alkohol zugeht. Es löst sich reichlich in Wasser mit violetter Farbe. Zur Analyse wurde es mit verdünntem Alkohol und Äther gewaschen, nochmals in heißem Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Alkohol gefällt.

0.2366 g Sbst.: 0.0818 g Na₂SO₄. — 0.1719 g Sbst.: 0.0595 g Na₂SO₄.

C₁₈H₁₀O₉Na₂. Ber. Na 11.07. Gef. Na 11.21, 11.22.

Bariumsalz, (C₁₈H₁₁O₉)₂Ba. 1 g Kermessäure wurde in einer Mischung von 150 g Eisessig mit 25 ccm Wasser heiß gelöst, dazu gab man in der Siedehitze eine Auflösung von 1 g Bariumacetat in 25 ccm Wasser. Beim Erkalten der filtrierten Lösung krystallisiert das Salz in braunen, zu sehr charakteristischen Kreuzen gruppierten Stäbchen aus. Es enthält Krystallwasser, das im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 130° langsam entweicht. Nach erreichter Gewichtskonstanz gaben:

0.2830 g Sbst.: 0.0752 g BaSO₄. — 0.2228 g Sbst.: 0.0578 g BaSO₄.

(C₁₈H₁₁O₉)₂Ba. Ber. Ba 15.62. Gef. Ba 15.64, 15.27.

Ein violettes basisches Bariumsalz fällt aus einer wäßrigen Lösung von Kermessäure mit überschüssigem Barytwasser aus.

Die Salze mit organischen Basen krystallisieren beim Zusammengeben in alkoholischer Lösung aus: das Anilinsalz in kleinen Prismen, das *p*-Toluidinsalz in lanzettförmigen zugespitzten Nadeln, die zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Tetraacetylverbindung, $C_{18}H_8O_9(COCH_3)_4$. 1 g Kermessäure wird mit 25 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat ca. $\frac{1}{6}$ Stunde gekocht, bis die Farbe in Gelb übergegangen ist. Hierauf kühlt man ab und gibt die Lösung auf Eis. Nach längerem Stehen scheiden sich gelbe Nadelchen aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Sie färben sich bei 220–230° rot und schmelzen bei 245° zu einem roten Tropfen. Die Acetylverbindung ist unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Benzol, löslich in heißem Alkohol. Als Carbonsäure löst sie sich leicht in Natriumbicarbonat mit gelber Farbe. Die Acetylgruppen werden durch Alkali schon in der Kälte rasch abgespalten, und die Farbe wird violett; Säure fällt alsdann die Kermessäure wieder aus.

Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.2267 g Sbst.: 0.4781 g CO_2 , 0.0755 g H_2O .

$C_{26}H_{20}O_{13}$. Ber. C 57.77, H 3.72.

Gef. » 57.52, » 3.73.

Zur Acetylbestimmung verseift man mit überschüssiger kohlensäurefreier Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre in der Wärme, destilliert nach der Übersättigung mit Phosphorsäure die Essigsäure mit Wasserdampf ab und bestimmt dieselbe durch Titration.

0.3511 g Sbst. verbrauchten 27.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH, berechnet 26.5 ccm.

Methylierung der Kermessäure.

Je nach den Arbeitsbedingungen lassen sich mehrere Methylierungsstufen erhalten. Ein Trimethylderivat, das wir genauer untersuchten, läßt sich bequem nach folgender Methode darstellen.

3 g Kermessäure wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und in eine heiße Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol unter Umrühren eingegossen. Das ausfallende dunkelbraune Kaliumsalz wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol, Äther und Toluol ausgewaschen, schließlich in 70 ccm Toluol suspendiert und mit 15 g Methylsulfat am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten auskrystallisierte Methylverbindung wird abfiltriert und mit einer 15-prozentigen Lösung von Kaliumcarbonat in der Wärme digeriert. Ein kleiner Teil, bestehend aus unverändertem Ausgangsmaterial und niedrigeren Methylierungsstufen, geht dabei mit rotvioletter Farbe in Lösung, während die Trimethylkermessäure als sehr schwer lösliches, bräunlich-orangefarbenes Salz zurückbleibt. Man zerlegt es mit warmer verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus einer reichlichen Menge Eisessig um.

Kermessäure-trimethyläther bildet lange, zu Büscheln angeordnete Nadeln von orangeroter Farbe, die bei 310° schmelzen und bei höherer Temperatur unzersetzt destillieren. Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt. Beide Lösungen zeigen den charakteristischen Absorptionsstreifen der Kermessäure bei $500 \mu\mu$, die violette Lösung außerdem einen schwachen Streifen um $540 \mu\mu$, die borsäurehaltige Lösung zwei breite Absorptionsbanden um 550 und $630 \mu\mu$. Mit Kaliumcarbonat entsteht das schon erwähnte Salz, das in der Hitze mit rotvioletter Farbe nur sehr schwer in Lösung geht. Mit Kaliumbicarbonat findet keine Salzbildung statt, die Carboxylgruppe ist demnach verestert. Durch langes Kochen mit verdünnter Natronlauge in einer Wasserstoff-Atmosphäre erfolgt Verseifung zu einer Substanz, die der Kermessäure sehr nahe steht.

Der Kermessäure-trimethyläther wurde zur Analyse im Exsiccator bei Zimmertemperatur getrocknet; beim Erhitzen im Vakuum auf 100° erfolgt dann keine weitere Gewichtsabnahme.

0.2272 g Sbst.: 0.5086 g CO_2 ; 0.0911 g H_2O . — 0.2500 g Sbst. nach Zeisel: 0.4530 g AgJ. — 0.2043 g Sbst.: 0.364 g AgJ.

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_9$. Ber. C 60.85, H 4.38, CH_3 10.87,
Gef. » 61.06, » 4.48, » 11.57, 11.40.

Die Methoxylbestimmung erfordert einen Zusatz von Essigsäureanhydrid, da sonst die Substanz ungelöst zusammenklumpt und sich zum Teil der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entzieht.

Reduktion der Kermessäure mit Jodwasserstoffsäure.

Die violette, ammoniakalische Lösung der Kermessäure wird durch Zinkstaub rasch reduziert. Man kann dabei deutlich zwei Phasen unterscheiden. Die erste Reduktionsstufe hat eine bräunliche Farbe und oxydiert sich an der Luft sehr rasch wieder zu Kermessäure zurück. Reduziert man energischer, so wird die Farbe gelber und die Fähigkeit zur Autoxydation geringer. Carminsäure verhält sich ganz ähnlich. Über diese Reduktionsprodukte wird später berichtet werden.

Auch durch Jodwasserstoffsäure werden Carminsäure und Kermessäure leicht reduziert. 2 g Kermessäure werden in 20 ccm Eisessig suspendiert und mit 20 ccm Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 2.0 20—25 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Sie geht in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich braunrote, aus kleinen Prismen bestehende Kryställchen ab, die beim trocknen Erhitzen viel Jod abgeben, also ein Perjodid vorstellen. Mit wäßriger, schweflicher Säure läßt sich das Jod herausnehmen, und man erhält eine blaß gefärbte Substanz, die sich in Natronlauge mit braunroter Farbe löst und sich

leicht oxydiert. Löst man das Perjodid in wenig Alkohol und gibt etwa das halbe Volum Benzol zu, so wirkt das Jod oxydierend, und es krystallisieren nach einigen Tagen braune, zu Drusen vereinigte Stäbchen aus, die Krystallbenzol enthalten. Durch Krystallisation aus 80-prozentiger Essigsäure erhält man prächtige, rote Nadeln, die sich bei etwa 275°, ohne zu schmelzen, zersetzen und bei stärkerem Erhitzen aufblähen und verkohlen. Diese Substanz enthält ein Atom Sauerstoff weniger als die Kermessäure. Zur Analyse wurde sie bei 100° im Vakuum der Quecksilberpumpe zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie verliert dabei Krystallessigsäure und färbt sich dunkler.

0.2029 g Sbst.: 0.4516 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 0.4089 g CO₂, 0.0563 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₈. Ber. C 60.65, H 3.40.
Gef. » 60.70, 60.48. » 3.36, 3.41.

Sie ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Natriumbicarbonat mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge in stumpf blau umschlägt. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist ein klares Violett. Das Spektrum der schwefelsauren Lösung unterscheidet sich von der ähnlichen, nur etwas stumpfer violetten Lösung der Trimethylkermessäure sehr charakteristisch. Insbesondere fehlt der Absorptionsstreifen bei 500 $\mu\mu$.

Reduziert man die rote Substanz in 80-prozentiger Essigsäure mit Zinkstaub, so verblaßt die Lösung zu hellgelb, und beim Erkalten krystallisieren gelbe Stäbchen, die sich in Natriumbicarbonat mit gelber Farbe lösen. Luftsauerstoff oxydiert diese in alkalischer Lösung rasch und erzeugt das Ausgangsprodukt wieder zurück.

Oxydation der Kermessäure mit Salpetersäure.

1 g Farbstoff wurde portionenweise in 10 ccm warme konzentrierte Salpetersäure eingetragen. Es findet sofort lebhaftere Reaktion statt. Sodann kochte man noch kurze Zeit, bis die Farbe hell wurde, und engte die Lösung am Wasserbad ein. Beim Erkalten krystallisiert Nitro-coccussäure aus und wird durch Krystallisation aus Wasser gereinigt. Eigenschaften und Analyse erwiesen die Identität.

0.2416 g Sbst.. 32.2 ccm N (22°, 716.5 mm).

C₈H₅O₉N₃. Ber. N 14.68. Gef. N 14.99.

Die Mutterlauge enthält eine reichliche Menge Oxalsäure.

Oxydation des Kermessäure-trimethyläthers.

Als Ausgangsmaterial wurde ein nicht umkrystallisiertes Präparat verwendet, das aus dem schwer löslichen Kaliumsalz durch Ansäuern und Absaugen hergestellt wurde. Da es sich in sehr fein verteiltem

Zustande befindet, ist es der Oxydation leicht zugänglich und wird von Kaliumpermanganat schon in der Kälte angegriffen; doch umhüllt der sich ausscheidende Braunstein bald die Partikelchen der Substanz, so daß sich ein erheblicher Teil der Oxydation entzieht. Um diesen Übelstand zu vermeiden, haben wir in der Folge die Oxydation in der Hitze ausgeführt.

15.7 g des Methyläthers werden in einer Lösung von 9 g Kaliumcarbonat in 350 ccm heißem Wasser suspendiert und unter kräftigem Turbinieren bei Wasserbadtemperatur fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt, bis die Farbe des Oxydationsmittels nur mehr langsam verschwindet. Man verbraucht dazu 55 g Kaliumpermanganat. Nach dem Erkalten leitet man Schwefeldioxyd ein, bis der Braunstein verschwunden ist, und setzt rauchende Salzsäure zu. Nach einigem Stehen krystallisiert neben Chlorkalium etwas Methyl-cochenillesäureester aus. Die Lösung wird mit viel Äther erschöpfend ausgeschüttelt, der Äther getrocknet und abdestilliert.

Es hinterbleibt ein dickflüssiger, fast farbloser Sirup, den man mit einer reichlichen Menge Chloroform durchrührt. Nach eintägigem Stehen sind reichlich Krystalle ausgeschieden, die im wesentlichen aus Methyl-cochenillesäure-methylester bestehen, dem noch etwas Oxalsäure beigemischt ist.

Die erste Portion dieser Estersäure wird zur Trennung von Chlorkalium mit Essigester ausgezogen und mit Ligroin gefällt. Die zweite Portion krystallisiert man aus Wasser unter Zusatz von Salzsäure um, wobei die Oxalsäure in der Mutterlauge bleibt.

Methylcochenillesäure-monomethyläther ist mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in der Hitze und krystallisiert daraus in farblosen Tafeln. Sehr charakteristisch ist das auch in heißem Wasser schwer lösliche Bariumsalz, das auf Zusatz von Baryt zu der heißen wäßrigen Lösung in glänzenden Schüppchen, bei größerer Verdünnung in flachen Tafeln, auskrystallisiert. Die Säure löst sich sehr leicht in Alkohol, reichlich in Äther und Essigester, fast gar nicht in Benzol und Chloroform. Auch aus einem Gemisch von Essigester und Benzol läßt sie sich gut umkrystallisieren.

Sie schmilzt unter Anhydridbildung; der Schmelzpunkt ist infolgedessen sehr von der Art des Erhitzens abhängig. In ein auf 160° erwärmtes Bad eingetaucht und dann nicht allzu langsam erhitzt, schmilzt sie bei 178—180°, doch beginnt schon bei 170° Sinterung. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0.2763 g Sbst.: 0.5430 g CO₂, 0.1123 g H₂O. — II. 0.2133 g Sbst.: 0.4212 g CO₂, 0.0891 g H₂O.

0.2904 g Sbst. (Zeiselsche Methoxylbestimmung): 0.5119 g AgJ. —
0.2198 g Sbst.: 0.3825 g AgJ.

$C_{12}H_{12}O_7$. Ber. C 53.71, H 4.51, CH_3 11.10.
Gef. » 53.60, 53.86, » 4.55, 4.67, » 11.27, 11.13.

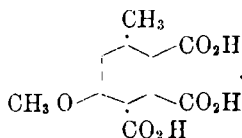
Titration (Indicator Phenolphthalein) 0.1617 g Sbst.: 11.8 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH.
Ber. 12.0 ccm.

Die Analyse I ist mit einem aus Kernessäure-trimethyläther dargestellten Präparat ausgeführt, das Material zu den übrigen Analysen stammt aus Carminsäure-dimethyläther.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt im Schwefelsäurebad verloren 1.5071 g Sbst. 0.1055 g = 7.0%: berechnet für 1 Mol. H_2O 6.72%.

Das so dargestellte Anhydrid krystallisiert aus Ligroin in Spießen, die bei 149° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser wird die Säure regeneriert.

Methyläther-cochenillesäure,



Kocht man den Methylcochenillesäure-monomethylester mit der 20-fachen Menge 25-proz. Kalilauge 1 Stunde am Rückflußkühler, so wird die Carbomethoxygruppe verseift. Aus der angesäuerten Lösung erhält man die Säure durch Ausäthern. Sie krystallisiert aus wäßriger Lösung auf Zusatz von Salzsäure in kleinen, an den Enden verdickten Stäbchen oder in kugelförmigen Aggregaten. Dem Rohprodukt scheint eine Spur Cochenillesäure beigemischt zu sein, wie man aus der schwachen Eisenchlorid-Reaktion schließen darf¹⁾. Die auskrystallisierte Säure färbt sich nicht mehr auf Zusatz von Eisenchlorid.

Die Methyläther-cochenillesäure löst sich ziemlich leicht in Wasser, schwerer in verdünnter Salzsäure, mäßig leicht in Äther, schwer in Benzol, reichlich in siedendem Eisessig. Wie bei dem Monomethylester schwankt der Schmelzpunkt sehr je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens. Bei 190° in das Bad eingetaucht, sintert sie bei 198° und schmilzt unter Aufschäumen bei 200°. Bei langsamem Erhitzen findet man erheblich höhere Schmelzpunkte, da sich wahrscheinlich vorher Kohlendioxyd abspaltet. Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

¹⁾ Nach Landau, diese Berichte **33**, 2446 [1900] soll auffallender Weise der Methylcochenillesäure-trimethylester beim Behandeln mit Alkalien oder Barytwasser bis zur Cochenillesäure verseift werden.

0.1974 g Sbst.: 0.3775 g CO₂, 0.0714 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 0.1463 g AgJ (Zeisel).

C₁₁H₁₀O₇. Ber. C 51.95, H 3.97, CH₃ 5.89.
Gef. » 52.15, » 4.05. » 5.93.

Titration (Indicator Phenolphthalein): 0.2615 g Sbst.: 30.5 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH; ber. 30.7.

Das Bariumsalz der Methyläther-cochenillesäure ist leicht löslich in Wasser: auf Zusatz von Alkohol krystallisiert es in Nadelchen aus.

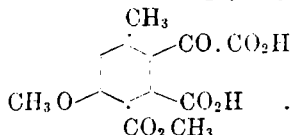
Kocht man Methyläther-cochenillesäure oder ihren Monomethylester mit Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 2.0·15—20 Minuten, so löst sie sich zuerst auf, bald aber scheidet sie eine neue äußerst schwer lösliche Säure aus, die sich als Oxy-uvitinsäure erwies. Nach dem Erkalten wurde mit etwas Wasser verdünnt, abgesaugt, nochmals mit Wasser und dann zur Entfernung des Jods mit schwelliger Säure gewaschen. Die Säure krystallisiert aus sehr viel heißem Wasser in feinen, zu moosähnlichen Gebilden gruppierten Nadelchen, löst sich leicht in Alkohol und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelrotbraun. Der Schmp. 290° stimmt mit den Angaben der Literatur überein. Zur Sicherheit wurde sie titriert.

0.1908 g Sbst. verbrauchten 19.6 ccm $\frac{n}{10}$ -KOH; ber. 19.5.

Ein Teil der primär gebildeten Cochenillesäure hat also eine Carboxylgruppe verloren; nach Liebermann und Voswinckel¹⁾ erhält man auch durch Erhitzen mit Wasser auf 170° aus Cochenillesäure Oxy-uvitinsäure.

Aus der jodwasserstoffsäuren Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen eine zweite, viel leichter lösliche Säure, die aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wurde und sich als Cochenillesäure vom Schmp. 224—225° erwies.

Dimethyläther der Kresotin-glyoxyldicarbonensäure,



Die bei der Aufarbeitung der Oxydation erhaltene Chloroformlösung, aus welcher der Methyl-cochenillesäureester sich abgeschieden hat, hinterläßt beim Verdunsten einen dicken Sirup, welcher keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Neutralisiert man ihn mit heißem, ziemlich konzentriertem Barytwasser, so erhält man ein gut krystalli-

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1733 [1907].

sierendes Bariumsalz, das aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert wurde. Die daraus in Freiheit gesetzte und durch Ausäthern isolierte Säure war wiederum ölig, erstarrte aber bei Berührung mit verdünnter Salzsäure nach einiger Zeit. Sie läßt sich am besten aus warmer verdünnter Salzsäure umkrystallisieren und scheidet sich daraus bei längerem Stehen in weißen Tafeln oder Stäbchen aus, die manchmal sternförmig gruppiert sind. Die Substanz enthält Krystallwasser, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd abgegeben wird. Die wasserfreie Säure ist sehr hygroskopisch, worauf bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist. Das Hydrat schmilzt bei 86°, die wasserfreie Substanz bei 108—110°.

0.2201 g Sbst.: 0.4258 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — Methoxylbestimmung: 0.1288 g Sbst.: 0.1955 g AgJ.

C₁₃H₁₂O₈. Ber. C 52.68, H 4.08, CH₃ 10.13.
Gef. » 52.76, » 4.30, » 9.69.

Titration: 0.1749 g Sbst.: 11.65 ccm $\frac{1}{10}$ -KOH; berechnet für zweibasisch 11.8.

Eine alkoholische, mit Phenylhydrazin versetzte Lösung der Säure gibt nach kurzer Zeit reichliche Krystallisation. Man krystallisiert diese Substanz aus Alkohol um und erhält auf diese Weise fast farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen, die bei 183° schmelzen. Wie bei der nicht methylierten Kresotinglyoxyl-dicarbonsäure¹⁾ ist das Reaktionsprodukt das Phenylhydrazinsalz eines Phenylhydrazons. Das als Salz gebundene Phenylhydrazin läßt sich der alkalischen Lösung durch Ausäthern entziehen.

0.2466 g Sbst.: 0.5459 g CO₂, 0.1201 g H₂O. — 0.2233 g Sbst.: 22.3 ccm N (20°, 712.5 mm).

C₁₃H₁₃O₇N₂ + C₆H₅N₂. Ber. C 60.68, H 5.30, N 11.36.
Gef. » 60.37, » 5.45, » 10.91.

Der Dimethyläther der Kresotinglyoxyl-dicarbonsäure wird in Sodalösung von Permanganat in der Kälte langsam, bei Wasserbadtemperatur rasch oxydiert. Zur Oxydation verwandten wir soviel Kaliumpermanganat, als 2 Äquivalenten Sauerstoff entspricht, lösten den Braunstein mit schwefliger Säure und ätherten die Lösung aus.

Das Oxydationsprodukt zeigte den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse des Methyl-cochenillesäure-monomethylesters und gab mit Baryt das charakteristische schwer, lösliche Bariumsalz.

¹⁾ Diese Berichte 42, 1624 [1909].

Hrn. Dr. F. Heß, der mich bei dieser Untersuchung mit viel Eifer und Geschick unterstützt hat, spreche ich meinen besten Dank aus.

Anhang:

Oxydation des Carminsäure-dimethylesters mit Salpetersäure.

Den folgenden Versuch hatte ich gemeinsam mit Hrn. Dr. Hamburger schon zur Zeit meiner ersten Publikation über Carminsäure ausgeführt; inzwischen ist der Carminsäuredimethyläther von C. und H. Liebermann¹⁾ beschrieben worden. Wir haben ihren Angaben nicht viel zuzusetzen. Wir fanden es zweckmäßig, die Methylierung bei sehr gelinder Wärme vorzunehmen und das Methylsulfat, sowie die nötige Menge Natronlauge portionenweise zuzugeben. Die mit Säure ausgefällte Substanz wurde zur Analyse aus sehr viel siedendem Wasser umkrystallisiert — mikroskopische Kryställchen von undeutlicher Form — und im Vakuum bei 60° getrocknet. Wie die meisten Carminsäurederivate ist sie sehr hygroskopisch.

0.3496 g Sbst.: 0.7109 g CO₂, 0.1632 g H₂O. — Methoxylbestimmung: 0.2500 g Sbst.: 0.2214 g AgJ.

C₂₄H₂₆O₁₃. Ber. C 55.15, H 5.02, CH₃ 5.75.
Gef. » 55.46, » 5.22, » 5.66.

6 g dieses Äthers wurden in 40 ccm reine Salpetersäure bei Wasserbadtemperatur allmählich eingetragen, wobei sofort lebhafte Oxydation erfolgte und dann noch einige Zeit erwärmt. Die rötlich braune Lösung wurde zur Trockne verdampft. Den gelbbraunen, etwas teigigen Rückstand rührte man mit Wasser an und extrahierte mit einer nicht zu großen Menge Äther. Der Verdampfungsrückstand der Ätherlösung wurde mit heißem Wasser aufgenommen, von einer kleinen Menge Harz filtriert und mit heißgesättigter Barytlösung neutralisiert. Es fällt sofort das Bariumsalz des Methyl-cochenillesäure-monomethylesters (3.5 g) aus, das man nach dem Erkalten absaugt und mit etwas kaltem Wasser auswäscht.

Aus der Mutterlauge erhält man durch Eindampfen und Ausfällen mit Alkohol eine erhebliche Menge (8 g) des leicht löslichen Bariumsalzes der Methyl-cochenillesäure. Eine weitere Quantität dieser Säure, die aus der wäßrigen Lösung ziemlich schwer in Äther geht, ist in der ausgeätherten wäßrigen Lösung vorhanden. Beim Neutralisiren mit Baryt fällt eine reichliche Menge oxalsaures Barium aus; aus dem eingeeengten und mit Alkohol versetzten Filtrat gewinnt man alsdann das methylcochenillesaure Barium. Die Methylcochenillesäure ist jedenfalls aus ihrem Methylester durch die verseifende Wirkung der Salpetersäure gebildet worden.

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1926 [1909].

Die beiden Säuren sind schon oben beschrieben worden; zuzufügen ist nur, daß die bei der Oxydation des Carminsäure-dimethyläthers mit Salpetersäure gewonnenen Produkte mit einer gelb färbenden Beimengung verunreinigt sind, von der man sie durch Behandeln mit Tierkohle in schwach salzsaurer Lösung leicht befreien kann.

224. Rudolf Pummerer: Über Phenylsulfoxy-essigsäure. (II.)

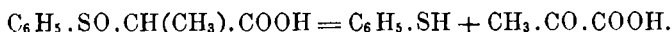
[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. April 1910.)

Thiophenol-Spaltung.

Phenylsulfoxy-essigsäure wird beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren glatt in Thiophenol und Glyoxylsäure gespalten¹⁾. Derselbe Zerfall läßt sich auch in der Kälte mittels 50-prozentiger Schwefelsäure im Lauf von etwa einer Woche herbeizuführen; unter diesen Bedingungen reagieren jedoch die Spaltstücke mit einander unter Mercaptalbildung: es entsteht Dithiodiphenyl-essigsäure, die sich zum großen Teil (63 % der Theorie) aus der Flüssigkeit abscheidet.

Um den Geltungsbereich der bei der Phenylsulfoxy-essigsäure aufgefundenen Spaltungsreaktion festzustellen, habe ich einige nahe verwandte Sulfoxyde in dieser Richtung untersucht. Analog, wenn auch etwas schwerer, gelingt die Spaltung der α -Phenylsulfoxy-propionsäure, hier entsteht neben Thiophenol Brenztraubensäure:



Dagegen schon beim Phenyl-benzyl-sulfoxyd läßt sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine ähnlich leichte Spaltung nicht mehr erzielen²⁾.

α -Wanderung des Essigsäurerestes.

Aus Phenylsulfoxy-essigsäure wurde bei Einwirkung von Brom- bzw. Chlorwasserstoffsäure die *p*-Brom- bzw. α -Chlor-phenyl-thioglykolsäure erhalten. Es war nun von Interesse, zu untersuchen, welche Stelle ein halogenfreies Anion aufsuchen würde. Da Phenylsulfoxy-essigsäure selbst mit Essigsäureanhydrid komplizierter reagiert, wurde ihr Ester untersucht. Die Reindarstellung dieses ersten β -Sulf-

¹⁾ I. Mitteilung, diese Berichte **42**, 2282 [1909].

²⁾ Ebensowenig beim Dibenzylsulfoxyd, das dagegen nach Smythe mit stärkeren Mitteln (verd. Schwefelsäure bei 200° oder Kochen mit Essigsäureanhydrid) gespalten wird. Journ. Chem. Soc. **1909**, 349.