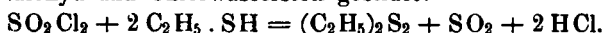


In ganz analoger Weise wie auf Natriummercaptopid findet die Einwirkung von Sulfurylchlorid auch auf freies Mercaptan in wässriger Lösung statt. Auch hierbei ist die Einwirkung eine sehr heftige, und es wird Aethyldisulfid in nahezu theoretischer Menge, neben Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff gebildet:



Wenn mithin das ursprüngliche Ziel dieser Versuche, die Darstellung der Dithioschwefelsäure, nicht erreicht wurde, so haben dieselben zu einem Verfahren zur Darstellung der Alkyldisulfide geführt, das einfacher und ergiebiger ist, als die bekannten.

## 621. W. Will und H. Leymann: Zur Kenntniss des Cochenillefarbstoffs.

(Eingegangen am 3. December.)

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 9. November.)

Bei allen seither zur Aufklärung der Natur des Cochenillefarbstoffs unternommenen Untersuchungen hat sich stets ein Uebelstand bemerkbar gemacht. Trotz zahlreicher Bemühungen ist es noch nicht gelungen, aus diesem technisch, wie historisch so interessanten Körper krystallisirte oder auch nur mit Sicherheit rein darstellbare Derivate zu gewinnen, von welchen sich annehmen liess, dass sie noch in näherer Beziehung zur Muttersubstanz stünden. Auch ist man über die empirische Zusammensetzung des reinen Farbstoffs noch nicht völlig im Klaren. Die verschiedenen Analysen der Carminsäure von Schaller<sup>1)</sup>, Warren de la Rue<sup>2)</sup>, Schützenberger<sup>3)</sup>, Hlasiwetz und Grabowski<sup>4)</sup> stimmen nicht untereinander, und auch die Angaben von Hlasiwetz und Grabowski, wonach die Carminsäure ein Glukosid ist, welches in Zucker und Carminroth gespalten werden kann, und wonach diesem letzteren Spaltungsproduct die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_7$  zukommt, bedürfen wohl noch einer sicheren Bestätigung. Dazu ist es nöthig, entweder den Farbstoff selbst in einem Zustand zu isoliren, der unzweifelhafte Garantien für die

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Chem. 1865, 140. Jahresber. f. Chem. 1864, 460.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 64, 1.

<sup>3)</sup> Jahresb. f. Chem. 1858, 462.

<sup>4)</sup> Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

Reinheit giebt, oder wohlcharakterisirte, etwa krystallisirte Derivate herzustellen und den Zusammenhang derselben mit dem Farbstoff nachzuweisen.

Von diesem letzten Gesichtspunkt ist die wichtigste der bis jetzt aus dem Cochenillefarbstoff isolirten Verbindungen die Nitrococcusäure, welche Warren de la Rue<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Salpetersäure auf Carminsäure dargestellt hat, und deren Constitution in erster Linie durch die Arbeiten von Liebermann und van Dorp<sup>2)</sup> und dann durch die Synthese von v. Kostanecki und Niementowski<sup>3)</sup> festgestellt ist. Sie ist identisch mit der sog. symmetrischen Trinitrocresotinsäure. Wenn auch durch die Kenntniss der Natur dieser Verbindung einige Aufklärung über einen Theil des Cochenillemoleküls gegeben ist, so hat hier doch eine erfahrungsmässig so tief eingreifende Reaction gewirkt, dass eine weitgehende Zersetzung stattgefunden haben muss. Auch die übrigen, nur in geringer Zahl bekannten, krystallisirten Derivate der Cochenille, wie das Coccinin oder das Ruficoccin und Ruficarmin<sup>4)</sup> sind durch Processe, wie die Kalischmelze, oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Wasser auf sehr hohe Temperaturen dargestellt, und ihr Verhalten zeigt, dass die dabei eingetretene Veränderung des Farbstoffes eine sehr weitgehende ist. Sie sind nach den Untersuchungen von Liebermann als Anthracenderivate anzusehen, d. h. als eine Klasse von Farbstoffen, welche ein ganz anderes Verhalten als die Cochenille zeigt.

Unter diesen Umständen scheint es von Interesse, ein Verfahren zu besitzen, welches gestattet, aus dem Cochenillefarbstoff leicht und in guter Ausbeute Derivate herzustellen, welche noch in näherer Beziehung als die genannten Substanzen zu dem Ausgangsproduct stehen. Ein solches Verfahren glauben wir in der Einwirkung des Broms auf die Lösung des Farbstoffes gefunden zu haben.

Zu unseren Untersuchungen bedienten wir uns des sogenannten Carminroths, d. h. derjenigen Substanz, welche man nach Vorschrift von Hlasiwetz und Grabowski aus der Carminsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure behufs Zersetzung des Glukosids gewinnt. Zur Reinigung wird der Farbstoff als Bleisalz gefällt, der vollständig ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure zersetzt und das Filtrat nach Abscheidung des noch gelösten Bleis durch Schwefelwasserstoff bei 35—40° verdunstet.

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 250.

<sup>4)</sup> Liebermann und van Dorp, l. c

Aus 5 kg Silbercochenille erhielten wir etwa 400—500 g des Carminroths, eine Ausbeute, welche mit den von Liebermann<sup>1)</sup> gemachten Angaben gut im Einklang steht. Die so dargestellte Substanz war schon in der Kälte bis auf einen geringen Rückstand in Wasser löslich.

Die tiefrothe, wässrige Lösung dieser Substanz zeigt ein sehr charakteristisches Verhalten gegenüber einer Bromlösung. Sie wird auf Zusatz der letzteren sofort entfärbt, indem ein schmutzig gelber Niederschlag entsteht, während gleichzeitig eine lebhafte Kohlensäureentwicklung beobachtet wird. Vollzieht man nun die Bromirung in essigsaurer Lösung, so gelingt es unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln, aus diesem Niederschlag zwei verschiedene Körper zu isoliren. Wir verfahren so, dass wir 100 g Carminroth in 1000 g wässriger Essigsäure (50 procentig) lösten und mit einem Ueberschuss von Brom bis zur Verjagung der Bromdämpfe kochten. Während des Abkühlens schieden sich gelb gefärbte Krystalle eines Bromkörpers ab (etwa 10 pCt. des angewandten Carminroths). Aus dem Filtrat konnte dann ein zweites Product durch Zusatz von Wasser in hellgelben Flocken (etwa 20 pCt.) ausgefällt werden.

#### $\alpha$ -Bromcarmin.

Zunächst wurde die krystallisirte Substanz näher untersucht. Das Rohproduct wurde mit wenig Alkohol ausgekocht und dann aus grösseren Mengen Alkohol oder Eisessig unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält so farblose Nadeln, welche bei 247—248° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig. Er löst sich leicht in wässrigen Aetzalkalien, aber nicht oder nur sehr langsam in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Alkali. Die Analysen ergaben Zahlen, aus welchen sich als einfachste empirische Zusammensetzung der in Frage stehenden Substanz die Formel  $C_{10}H_4Br_4O_3$  herleiten lässt.

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	24.40	24.73	24.80
H	0.81	1.19	1.04
Br	65.04	64.79	64.94
O	9.75	—	—
	100.00		

Es war nicht möglich, das aus der Analyse gefolgerte Resultat durch das Studium einiger gut charakterisirten Salze zu controliren,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1969.

da sich zeigte, dass die Substanz beim Versuche Salze zu bilden sehr leicht zersetzt wird. Dagegen gelang es ohne Mühe, durch Bromabspaltung zu einem ihr nahe verwandten, schön krystallisirten Körper zu kommen. Kocht man nämlich die Lösung des  $\alpha$ -Bromcarmins in starker Kalilauge einige Minuten lang, so färbt sie sich roth, möglicherweise in Folge einer geringen Verunreinigung und scheidet alsdann auf Zusatz von Salzsäure einen krystallisirten Körper ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Auf diese Weise erhält man farblose Krystalle, welche bei  $207-208^{\circ}$  unter Gasentwicklung schmelzen. Die Analysen des bei  $100^{\circ}$  getrockneten Materials stimmen auf eine Substanz von der Zusammensetzung  $C_{10}H_5Br_2O_5$ .

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
C	32.78	32.67	32.47
H	1.64	1.82	1.86
Br	43.71	43.64	43.85
O	21.86	—	—
	<hr/> 100.00		

Die lufttrockene Substanz hält noch 1 Molekül Wasser zurück, das bei  $100^{\circ}$  weggeht.

Theorie	Versuch
4.69	4.86

Darnach scheint der neue Körper, den wir vorläufig als  $\alpha$ -Oxybromcarmin bezeichnen wollen, aus dem vorerwähnten durch Austausch zweier Bromatome gegen 2 Atome Sauerstoff und 2 Atome Wasserstoff entstanden zu sein.

Auf mancherlei Art lassen sich aus der hier vorliegenden Substanz wohl definirte Derivate darstellen. Zunächst lässt sie sich ohne Schwierigkeit methylieren. Leitet man in die Auflösung der Säure in wenig Methylalkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so scheidet sich schon beim Erkalten, vollständiger auf Wasserzusatz ein krystallisirter Körper ab, der schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol löslich ist und durch einmaliges Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel vollständig rein erhalten wird. Er schmilzt bei  $192^{\circ}$  und ist wie die Analyse zeigt ein Monomethylproduct der Säure.

	Theorie für $C_{11}H_8Br_2O_5$	Versuch
C	34.74	34.64
H	2.11	2.16
Br	42.10	41.85
O	21.05	—
	<hr/> 100.00	

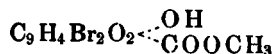
Dasselbe ist nicht mehr in Natriumbicarbonat löslich, eine Eigenschaft, welche zur Reinigung des Rohproducts von etwa noch beigemengter unveränderter Säure benutzt werden kann. Man entfernt letztere aus der ätherischen Lösung des Körpers durch Schütteln mit Natriumcarbonat, welches Verfahren bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen Verwendung fand.

Diese Thatsache zeigt ferner, dass in der ursprünglichen Säure nur eine Carboxylgruppe vorhanden ist, deren Wasserstoffatom bei dem beschriebenen Verfahren durch Methyl ersetzt worden ist. Der Umstand, dass der so gebildete Ester noch sehr leicht löslich in Aetzkalkali ist, also das Verhalten eines Phenols besitzt, liess die Möglichkeit einer noch weiter gehenden Methylierung voraussehen. Wir haben denselben daher in methylalkoholischer Lösung mit Kalihydrat und Jodmethyl unter Anwendung eines Rückflusskühlers bis zum Eintritt der neutralen Reaction gekocht.

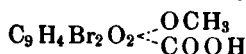
Bei diesem Verfahren entsteht in der That ein neutraler Körper, der dem Reactionsproduct nach dem Eindampfen der erhaltenen Lösung mit Aether entzogen werden kann und durch Schütteln mit Natronlauge von noch beigemengten sauren Bestandtheilen befreit werden muss. Er hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Krystallen, welche bei  $185^{\circ}$  schmelzen, sehr schwer löslich in Alkohol sind und den Methyläther einer Säure darstellen, welche daraus leicht durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Kali gewonnen wird. Dieselbe Säure erhält man auch, wenn die wässrige alkalische Lösung, welche man bei der Reinigung des neutralen Aethers erhält mit Salzsäure übersättigt wird. Sie fällt dann in farblosen, äusserst voluminösen Krystallflocken aus, ist vollständig unlöslich in Wasser, aber äusserst leicht löslich in Alkohol und kann aus der alkoholischen Lösung durch Füllen mit Wasser rein erhalten werden. Sie schmilzt bei  $185^{\circ}$  und liefert bei der Analyse dieselben Zahlen, wie der bei  $192^{\circ}$  schmelzende, vorher beschriebene Ester, entsprechend der Zusammensetzung  $C_{11}H_8Br_2O_3$ .

	Theorie	Versuch
C	34.74	34.37
H	2.11	2.23
Br	42.10	—
O	21.05	---
	<hr/> 100.00	

Sie unterscheidet sich offenbar von dem ihr isomeren Körper durch die Function der eingetretenen Methylgruppe. Dieselbe vertritt in letzterem ein Wasserstoffatom der Carboxylgruppe, entsprechend der Formel



in ersterer ein Wasserstoffatom der Phenolhydroxylgruppe



während in dem neutralen Aether beide Wasserstoffatome substituiert sind. Die Neutralität dieses Aethers führt zur Annahme, dass nur eine Carboxylgruppe und nur eine Phenolhydroxylgruppe in der ursprünglichen Säure Schmp. 207° vorhanden sind.

Die erwähnten Aether sind nicht die einzigen Producte der Methylierung mittelst Jodmethyl in alkalischer Lösung. Man erhält neben dem bei 185° schmelzenden neutralen Aether einen zweiten bei 150° schmelzenden, der, sehr viel leichter löslich in Alkohol, aus den Mutterlaugen des ersteren gewonnen wird. Wir haben denselben noch nicht in genügender Quantität erhalten, um ihn analysiren zu können. Er wird durch Kochen mit alkoholischem Kali leicht verseift, indem sich ein in Alkohol völlig unlösliches Kalisalz einer Säure bildet. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes scheidet Salzsäure eine schön krystallisirte Säure ab, welche bei 171° schmilzt. Die nähere Untersuchung dieser Körper ist noch nicht vollendet.

Nicht minder reactionsfähig erweist sich nun das  $\alpha$ -Oxybromcarmin gegenüber Reductions- und Oxydationsmitteln. — Wir haben zunächst die Wirkung einer verdünnten alkalischen Kaliumpermanganatlösung näher studirt.

Versetzt man die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung des Körpers in einem geringen Ueberschuss von Kalilauge allmählich mit dem gleichen Gewichte Kaliumpermanganat in wässriger Lösung, so liefert das Filtrat nach Einengung auf Zusatz von Säure farblose Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 243—244° schmelzen. Die Resultate der Analyse stimmen für eine Substanz von der Zusammensetzung  $\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}_4$ .

	Theorie	Versuch	
C	31.95	32.02	
H	1.78	1.98	
Br	47.34	47.34	47.14
O	18.93	—	—
	100.00		

Darnach ist während der Oxydation ein Kohlenstoff und ein Sauerstoffatom aus dem Molekül weggenommen worden, eine Thatsache, die verständlich wird durch die Annahme, dass dieser Körper aus dem  $\alpha$ -Oxybromcarmin gebildet wurde durch Aufnahme von einem Atom Sauerstoff und Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure,

welche letztere in der That bei einem unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln ausgeführten Versuche in dem Filtrate nachgewiesen werden konnte. Auch dieses Oxydationsproduct ist eine wohlcharakterisirt Säure, aus welcher leicht eine Reihe von Salzen erhalten werden. Wir haben nur das Silbersalz analysirt. Das Resultat lässt keinen Zweifel, dass 2 Wasserstoffatome durch Silber ersetzt sind.

Versucht man sich über die atomistische Constitution dieses Körpers Rechenschaft zu geben, so fällt sofort eine Analogie im Verhalten mit der durch Salpetersäure aus der Cochenille erhaltenen Nitrococcussäure ins Auge. Die Säure hat nämlich die Zusammensetzung einer Bibromcoccussäure, in welcher noch eine Kohlenoxydgruppe mehr enthalten ist.

Nimmt man an, dass der Kern der Coccussäure, ein Oxytoluol, auch in ihr sich vorfindet, so kann, da die beiden restirenden Bromatome ihrem Verhalten nach jedenfalls Benzolwasserstoffatome ersetzt haben, die neue Substanz wohl nur als eine Bibromoxytoluylameisensäure ( $C_7H_5OBr_2$ ).CO.CO<sub>2</sub>H oder als eine Bibromoxymethylaldehydbenzoëssäure  $C_7H_4OBr_2 \cdot \begin{smallmatrix} COH \\ COOH \end{smallmatrix}$  aufgefasst werden. Eine Entscheidung,

welche dieser beiden Auffassungen der Wahrheit entspricht, können wir jetzt noch nicht geben. Wohl aber zeigt das Verhalten bei der Methylierung, dass eine der beiden Formeln die richtige sein muss. Diese Hypothese lässt nämlich voraussehen, dass durch Methylierung vermittelt Salzsäure in alkoholischer Lösung ein Monomethylester entsteht, eine noch in Aetzalkali lösliche Substanz, welche aber durch Kalilauge und Jodmethyl unter Ersetzung des Wasserstoffatoms des Phenolhydroxyls durch ein zweites Methyl in einen neutralen Körper überzuführen ist. In der That zeigt die Säure ganz das nach der Voraussetzung präcisirte Verhalten.

Beim Einleiten von Salzsäure in die methylalkolische Lösung des Oxydationsproducts scheiden sich derbe, farblose Krystalle aus, welche nach Reinigung durch Alkohol bei 201° schmelzen und deren Analysen auf ein um CH<sub>2</sub> reicheres Product schliessen lassen.

	Theorie	Versuch
C	34.09	33.92
H	2.27	2.28
Br	45.45	—
O	18.18	—
	100.00	

Die Substanz hat hiernach die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, sie ist noch leicht löslich in wässrigem Alkali, kann aber aus der Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden werden. Sie zeigt also noch das Verhalten eines Phenols, nicht mehr wie die Ausgangssubstanz das einer Säure.

Löst man diesen Körper in Methylalkohol unter Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumhydrat und Jodmethyl und kocht zwei Stunden am Rückflusskühler, verdampft unter Zusatz von Wasser den Alkohol und schüttelt das sich abscheidende Oel mit Aether und etwas wässriger Kalilauge, so hinterbleibt beim Abdunsten des Aethers ein farbloses rasch erstarrendes Oel, das, mässig leicht in verdünntem Alkohol löslich, daraus in glänzenden Krystallen gewonnen werden kann, welche bei  $161^{\circ}$  schmelzen, vollständig neutral sind und sich bei der Analyse als ein um abermals eine Methylgruppe reicheres, also nach der Formel  $C_{11}H_{10}Br_2O_4$  zusammengesetztes Product ausweisen.

	Theorie	Versuch
C	36.07	36.00
H	2.73	2.68
Br	43.72	43.98
O	17.49	—
	<hr/> 100.00	

Die bei der Oxydation entstandene Substanz enthält hiernach eine Hydroxyl- und eine Carboxylgruppe, wie es die oben ausgesprochene Auffassung der Constitution des Körpers verlangt.

Die fragliche Säure ist aber nicht das einzige Oxydationsproduct des bei  $207^{\circ}$  schmelzenden Körpers. Es gelingt durch Eindampfen der Mutterlaugen, Ausschütteln mit Aether und vorsichtiges Umkrystallisiren des Aetherrückstandes aus wenig absolutem Alkohol einen zweiten Körper zu fassen, der, wie seine Darstellungsweise ergibt, viel leichter löslich ist in Alkohol und Wasser, oder vielmehr aus einer in Wasser sehr leicht löslichen Substanz beim Eindampfen entsteht, denn der Körper ist, wenn er einmal fest geworden ist, in Wasser nicht mehr löslich. Er schmilzt im reinen Zustande bei  $195^{\circ}$ , ist noch in Aetzkalkalien, aber nicht mehr oder nur nach längerer Einwirkung in doppeltkohlensaurem Natron löslich. Die Analysen zeigen, dass er in seiner Zusammensetzung dem gleichzeitig entstandenen, oben näher beschriebenen Oxydationsproduct sehr nahe steht, und stimmen am besten auf eine um 2 Wasserstoffatome ärmere Verbindung:  $C_9H_4Br_2O_4$ .

	Theorie	Versuch	
C	32.14	32.23	32.21
H	1.19	1.44	1.35
Br	47.62	47.59	—
O	19.05	—	—
	<hr/> 100.00		

Wir kommen weiter unten auf dieselbe zurück.



$\beta$ -Bromcarmin.

Wie anfangs mitgetheilt, liefert die Bromirung des Carminroths ausser dem in Essigsäure unlöslichen Bromkörper einen zweiten, der sich aus der essigsäuren Lösung durch Ausfällen mit Wasser gewinnen lässt. Diese Verbindung erhält man stets in gelben amorphen Flocken, welche trotz vielfacher Versuche nicht in krystallisirte Form zu bringen waren. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether, scheidet sich aber stets beim Abdunsten oder aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Wasser wieder unverändert ab. Wir haben das rohe Product nach mehrmaligem Auflösen in Alkohol und Fällern mit Wasser analysirt und folgende Zahlen erhalten:

C	27.39
H	1.90
Br	53.32

Der Körper wurde zunächst nicht weiter untersucht, da er offenbar auf dem beschriebenen Wege nicht rein zu erhalten war, aus ihm aber nach einfacher Methode ein unzweifelhaft reines, sehr schön krystallisirtes Product dargestellt werden konnte, das möglicherweise sogar identisch mit dem reinen  $\beta$ -Bromcarmin ist. Kocht man nämlich die gelbe amorphe Substanz mit concentrirter Kalilauge kurze Zeit, so scheidet sich ein rothes Pulver ab, das fast vollkommen unlöslich in Kalilauge auch mit Wasser ohne grosse Verluste gewaschen werden kann und auf Zusatz von Salzsäure gelb gefärbte Krystalle liefert. Sonach ist das rothe Pulver das Kalisalz einer Säure, welche man durch einmaliges Umkrystallisiren in glänzenden Nadeln erhalten kann, die bei  $232^{\circ}$  schmelzen. Diese Säure unterscheidet sich von den bis jetzt abgehandelten sehr wesentlich dadurch, dass ihre Salze alle noch einen Farbstoffcharakter haben. Die Alkalisalze sind dunkelroth, das Bariumsalz ist braunroth, das Bleisalz dunkelbraun, das Eisensalz schwarz u. s. w.

Die Analyse giebt Zahlen, welche auf die Zusammensetzung:  $C_{11}H_5Br_3O_4$  stimmen.

	Theorie		Versuch	
C	29.93	30.30	30.09	30.33
H	1.13	1.22	1.29	1.33
Br	54.42	54.37	54.54	54.40
O	14.81	—	—	—
	100.00			

Von Salzen wurde nur das obenerwähnte Kalisalz analysirt.

Theorie für $C_{11}H_5Br_3O_4K$	Versuch
15.09	15.15 pCt.

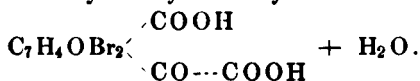
Es sind also zwei Wasserstoffatome durch Kalium vertreten.

Hier liegt eine Substanz vor, welche, wie es scheint, noch dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül besitzt, wie es die von Hlasiwetz und Grabowski für das Carminroth aufgestellte Formel:  $C_{11}H_{12}O_7$  wiedergiebt. Die Versuche zur Aufklärung der Constitution dieses Körpers sind demnach von besonderem Interesse.

Wir haben uns zunächst bemüht, denselben zu methylieren, haben hierbei aber vorerst noch keine guten Resultate erhalten.

Dagegen liefert die Oxydation wohlcharakterisirte Derivate; es entstehen dabei wiederum mehrere ganz verschiedene Körper. Wir haben, so wie oben beschrieben, die alkalische Lösung des Bromkörpers (3 Theile) mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung (4 Theile) auf dem Wasserbad erwärmt, nach dem Abfiltriren des Mangansuperoxyds eingedampft und nach Ansäuern mit Salzsäure mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des letzteren hinterbleibt ein Oel, das nach längerem Kochen mit Wasser sich in einen löslichen und einen in Wasser gänzlich unlöslichen festen krystallinischen Körper trennt. Die lösliche Substanz scheidet sich beim Verdunsten des Filtrats im luftleeren Raum in farblosen, glasglänzenden Prismen ab.

Bibromoxymethylbenzoylbicarbonsäure:



Dieser letztere Körper kann aus ganz wenig Wasser umkrystallisirt und so rein erhalten werden. Er schmilzt bei  $230^\circ$  und enthält aus Wasser krystallisirt noch 1 Molekül Wasser, das er bei  $100^\circ$  verliert. Er ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht auflöslich. Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung stimmt auf die Zusammensetzung:  $C_{10}H_5Br_2O_6$ .

	Theorie	Versuch
C	31.42	31.27
H	1.57	1.61
Br	41.88	41.93
O	25.13	—
	100.00	

Die lufttrockne Substanz verliert im Wasserbade:

	Theorie	Versuch
$H_2O$	4.50	4.41

In Natriumbicarbonat löst sich die Substanz sofort unter starkem Aufbrausen. Die Alkalisalze und die der Erdalkalimetalle sind leicht, das Silber- und Bleisalz in Wasser schwer löslich.

Schmilzt man die trockne Substanz, so findet eine lebhaft Kohlen-säureentwicklung statt, und es bleibt ein in Wasser unlöslicher Körper zurück, dessen Untersuchung bis jetzt ebenso wie die der neutralen Methylierungsproducte, welche bei der Digestion der Säure mit Jodmethyl und Kalihydrat entstehen, noch nicht vollendet ist.

Von der aus dem  $\alpha$ -Oxybromcarmin durch Oxydation entstandenen Säure unterscheidet sie sich durch einen Mehrgehalt von Kohlensäure, wonach ihre Zusammensetzung am besten durch die oben angeführte Formel wiedergegeben wird.

Das neben dieser Säure unter dem Einfluss des Kaliumpermanganats gebildete, in Wasser unlösliche, nicht die Eigenschaften einer Säure zeigende Product konnte durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt werden. Es schmilzt bei  $195^{\circ}$  und erweist sich in jeder Beziehung identisch mit dem zweiten aus  $\alpha$ -Bromcarmin gewonnenen Oxydationsproduct.

	Theorie	Versuch
C	32.14	32.41
H	1.19	1.57
Br	47.62	47.19
O	19.05	—
	100.00	

Hierdurch ist nun zunächst die nahe Verwandtschaft der beiden bei der Bromirung entstehenden Körper nachgewiesen, welche beide dasselbe Oxydationsproduct liefern.

Die einfachste empirische Zusammensetzung desselben ist:  $C_9H_4Br_2O_4$ , d. h. es bleibt, wenn wir den allen diesen Körpern gemeinsamen Rest:  $C_7H_4Br_2O$  abziehen, die Gruppe  $C_2O_3$  zurück, d. h.  $2COOH-H_2O$ . Diese Betrachtung führte dazu, die Substanz als ein Phtalsäureanhydrid anzusprechen, in welchem die Benzolwasserstoffatome noch durch Brom, Hydroxyl und Methyl wie bei den oben beschriebenen Substanzen ersetzt wären.

Auch hier wieder schien eine möglichst vollständige Methylierung der beste Weg zur Aufklärung des vorliegenden Körpers. War unsere Auffassung richtig, so liess sich die Aufnahme von noch drei Methylgruppen erwarten, von welchen eine das Hydroxylwasserstoffatom, die beiden anderen die durch Zutritt von Wasser regenerirten Carboxylgruppen ätherificiren würden.

Der Versuch hat diese Erwartung durchaus bestätigt.

Digerirt man die Substanz (6 Theile) mit Jodmethyl (8 Theile) und Kalihydrat (3 Theile) in Methylalkohol 5 bis 6 Stunden, so lässt sich nach dem Eindampfen der neutralen Lösung aus dem wiederum mit Alkali versetzten Rückstand mit Hilfe von Aether ein neutraler Körper ausschütteln, der durch einmalige Krystallisation aus

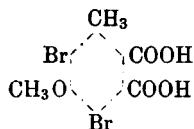
Alkohol rein erhalten wird und bei 70° schmilzt. Er erweist sich als ein Trimethyläther einer Methylbibromoxyphtalsäure:  $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ .

	Theorie	Versuch
C	36.36	36.47
H	3.03	3.19
Br	40.40	40.38
O	21.21	—
	<hr/> 100.00	

Derselbe ist in Wasser unlöslich, leicht aber in Alkohol, Aether oder Benzol auflöslich, unlöslich ferner in kohlensauen und Aetzalkalien in der Kälte.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali gelingt es nun leicht, zwei der eingetretenen Methylgruppen wieder wegzunehmen, den gebildeten Ester zu verseifen. Es entsteht dabei ein farbloses, in Alkohol unlösliches Kalisalz, das man durch Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol sofort rein gewinnt. Aus diesem Salze wird durch Chlorwasserstoff eine Säure in Freiheit gesetzt, welche sehr leicht löslich in Wasser ist und der wässrigen Lösung am zweckmässigsten mit Aether entzogen werden kann.

Nach dem Abdunsten des letzteren bleibt sie in schön krystallisirten feinen Nadeln zurück, die schon in den geringsten Mengen der üblichen Lösungsmittel auflöslich sind. Die Analyse, wie die Reactionen der Säure lassen über ihre chemische Natur keinen Zweifel. Es ist eine bibromirte Methylmethoxyphtalsäure entstanden,



welche noch ein Molekül Krystallwasser enthält. Sie schmilzt bei 100°, giebt dabei Wasser ab, wird aber bei wenig höherer Temperatur wieder fest und schmilzt dann wieder bei 144°.

Die lufttrockene Substanz verliert im Wasserbad ausser dem Krystallwasser noch ein zweites Molekül Wasser, indem sie dabei ein Anhydrid bildet.

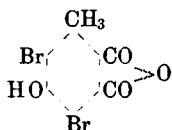
Theorie für $C_{10}H_6Br_2O_5 + 2H_2O$	Versuch
$H_2O$ 9.30	9.51 pCt.

Die dann entstandene wasserärmere, bei 144° schmelzende Substanz ist neutral, ebenfalls schön krystallisirt, dabei leicht in Alkohol und Aether, aber nicht mehr in Wasser löslich. Die Analyse stimmt auf ein bibromirtes methoxylirtes Methylphtalsäureanhydrid  $C_{10}H_6Br_2O_5$ .

	Theorie	Versuch
C	34.28	34.11 pCt.
H	1.71	1.85 »
Br	45.72	— »
O	18.29	— »
	100.00	

Durch Behandlung mit Kalihydrat kann sie in das obige Hydrat zurück verwandelt werden. Wie das Phtalsäureanhydrid selbst, zeigt dieser Körper beim Behandeln mit Phenol und Schwefelsäure die bekannte Farbstoffbildung.

Dieses Anhydrid unterscheidet sich von dem bei 195° schmelzenden, durch Oxydation erhaltenen, dadurch, dass an Stelle eines Wasserstoffatoms  $\text{CH}_3$  getreten ist. Der Umstand, dass dasselbe durch alkoholisches Kali nicht mehr herausgenommen werden kann, zeigt, dass es ein Phenolhydroxylwasserstoffatom ersetzt hat. Die Neigung zur Bildung eines Anhydrids unter Abspaltung eines Moleküls Wasser aus beiden Carboxylgruppen zeigt, dass diese die Orthostellung einnehmen, die im Molekül vorhandene Hydroxylgruppe wird zu keiner der vorhandenen Carboxylgruppen in den beschriebenen Säuren in der Orthobeziehung stehen, da keinerlei Lactonbildung wahrgenommen werden konnte. Dies und der schon durch das Studium der Nitrococcussäure gelieferte Nachweis der Stellung des Carboxyls zum Hydroxyl und Methyl in der Coccussäure, fixirt auch die relative Stellung der beiden Bromatome im Benzolrest. Das bei 195° schmelzende Anhydrid muss also als ein methyliertes und bibromirtes Oxyphthalsäureanhydrid von der folgenden Constitution:



angenommen werden.

Mit dieser Erkenntniss ist nun wie uns scheint ein wichtiger Schritt in der Aufklärung der Cochenille selbst gethan.

Die Isolirung von bromirten Phtalsäurederivaten aus dem gebromten Carminroth weist auf die Anwesenheit eines Phtalsäurerestes im Farbstoff selbst hin. Wir kennen mehrere Klassen von Farbstoffen, welche bei der Oxydation Phtalsäure liefern. Die dazu gehörigen Anthracenfarbstoffe zeigen in vieler Beziehung ein ganz anderes Verhalten, als die Cochenille, so dass man nicht annehmen kann, dass letztere hierhin zu rechnen sei. Ob sie einer der anderen bekannten leicht Phtalsäure liefernden Farbstoffklassen nahe steht (z. B. der Klasse der Phtaleine oder Naphtochinone), und eventuell welcher derselben soll näher erörtert werden.

Wir hoffen, bald in der Lage zu sein, diese Frage zu entscheiden. Wenn das Carminroth in der That, wie Hlasiwetz und Grabowski annehmen, 11 Kohlenstoffatome im Molekül enthält, so haben wir in dem bei  $232^{\circ}$  schmelzenden  $\beta$ -Oxybromcarmin ein Derivat, das noch dieselbe Kohlenstoffanzahl wie der Farbstoff besitzt, auch sonst durch sein ganzes Verhalten demselben nahe steht. Seine Salze sind noch Farbkörper, und was wichtiger scheint, das Bromproduct selbst, das durchaus keine färbenden Eigenschaften mehr zeigt, wird, wenn man es in Alkali löst, Zinnchlorür zuzügt und dann mit Salzsäure übersättigt, reducirt zu einer neuen Substanz, die mit Aether ausgeschüttelt werden kann. Lässt man die ätherische Lösung alsdann an der Luft stehen, so färbt sie sich allmählich unter Sauerstoffaufnahme, und man erhält nach einigen Stunden eine Farbstofflösung, die eine der Cochenille sehr ähnliche Färbung besitzt, mit ganz gleicher Nüance roth färbt und welche wie die Cochenillelösung auf Zusatz von Alkali in violettroth umschlägt. Wir sind mit der Weiterverfolgung dieses Gegenstandes beschäftigt und hoffen, in kurzem über die Reduction der beschriebenen Bromproducte näher zu berichten.

## 622. C. Liebermann und M. Ilinski: Ueber Polythymochinon,

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

(Eingegangen am 4. December.)

Das von dem Einen von uns<sup>1)</sup> im Jahre 1877 aufgefundenene polymere Thymochinon ist bis auf ein, seitdem von Zincke<sup>2)</sup> gewonnenes, aber nicht sehr eingehend untersuchtes Chinon von der Formel  $C_{16}H_{10}O_2$ , der einzige Repräsentant der Polymerie in der Gruppe der Chinone geblieben. Deshalb und weil das Polythymochinon als Einwirkungsproduct des Lichtes auf eine wohl definirte organische Verbindung einiges Interesse besitzt, erschien es uns wünschenswerth, dasselbe von neuem etwas genauer und namentlich in Bezug auf die zahlreichen, seitdem bekannt gewordenen Reactionen der Chinone zu untersuchen.

<sup>1)</sup> Liebermann, diese Berichte X, 2177.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XI, 1463 und XIII, 633.