

273. Robert E. Schmidt: Ueber den Farbstoff des Lac-dye.
 (Eingegangen am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Trotzdem das unter dem Namen »Lac-dye« bekannte Färbe-material heutzutage, in Folge der Entdeckung der Azofarbstoffe, nicht mehr so grosse Wichtigkeit wie früher besitzt, so bot es doch ein Interesse, diesen, der Schönheit der damit erzielten Nuancen sowohl als ihrer Echtheit wegen, früher namentlich in England sehr viel angewendeten Farbstoff einer etwas genauerer Untersuchung zu unterziehen. Auf Anregung von Professor Dr. Lunge habe ich dieselbe unternommen und theile im Folgenden die dabei erhaltenen Resultate mit.

Die Literatur über den Gegenstand ist sehr dürftig. Das Ausgangsmaterial zur Darstellung des Lac-dye ist bekanntlich der Gummi-lack¹⁾, ein Harz, welches in Folge des Stiches eines Insectes, *Coccus lacca*, aus den Zweigen verschiedener Bäume Ostindiens und des malaiischen Archipels ausfliest, im rohen Zustande den Handelsnamen »Stocklack« führt und heute noch als wichtiges Product den Schellack liefert.

Obwohl die Fabrikation des Lac-dye schon seit einem Jahrhundert betrieben wird, so ist darüber doch sehr wenig bekannt geworden und die in der Literatur befindlichen Angaben weichen total von einander ab. Nach Einigen wird der Stocklack mit verdünnter Soda- oder Potaschelösung ausgezogen und die erhaltene Lösung einfach eingedampft. Nach Anderen wird diese Lösung mit Alaun gefällt und der getrocknete Niederschlag als Lac-dye in den Handel gebracht. Nach Dritten endlich¹⁾ wird der Thonerdeniederschlag mit Schwefelsäure ausgezogen, wobei Farbstoff und Thonerde in Lösung gehen, das Harz zurücklassend, und die harzfreie Lösung abermals mit Alkali gefällt. Eine Zeit lang wurde auch von Manchester aus ein Product in den Handel gebracht, welches den Farbstoff an Zinn gebunden enthielt.²⁾

Eine ganz neue Angabe findet sich in der englichen Zeitschrift: »The Dyer and Calico printer«, III. (1886), p. 79. Hienach wird in Bengalen der zerkleinerte Stocklack in grossen irdenen Gefässen mit Wasser übergossen und von Frauen mittelst der Füsse so lange durchgearbeitet, bis sich der Farbstoff gelöst hat. Die durchgeseihte Flüssigkeit wird mit Kalkwasser gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gepresst, geformt und getrocknet.

Um nun die Sache womöglich aufzuklären, machte ich genaue Analysen der Asche von drei verschiedenen Sorten Lac-dye.

¹⁾ Bolley-Kopp, Farbstoffe, S. 94.

²⁾ Das, was früher unter dem Namen »Lac-lake« in den Handel kam, scheint nur eine minderwertige Sorte Lac-dye gewesen zu sein.

Als Mittel je zweier gut übereinstimmender Analysen ergab sich:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Feuchtigkeit . . .	9.01	13.94	11.26 pCt.
Asche	15.70	15.64	18.24 ,

Procentische Zusammensetzung der Asche:

	No. 1.	No. 2.	No. 3.
Kieselsäure und in Säure unlösliches	59.36	49.48	49.18 pCt.
Phosphorsäure P_2O_5	2.32	4.86	6.91 ,
Eisenoxyd	6.62	5.69	6.41 ,
Thonerde	8.66	7.93	9.26 ,
Kalk	17.04	20.52	26.10 ,
Magnesia	3.88	4.41	2.19 ,
Alkalien u. Verluste	2.12	7.11	— ,
	100.00	100.00	100.05 pCt.

Der in Säure unlösliche Teil der Asche besteht, wie die qualitative Analyse ergab, weitaus zum grössten Teil aus Kieselsäure und Thonerde, nebst geringen Quantitäten Eisen, Kalk und Magnesia.

Aus diesen Analysen geht zunächst hervor, dass keine der oben angegebenen Darstellungsweisen der Wirklichkeit ganz entsprechen kann. Das blosse Ausziehen mit Alkalilauge und Eindampfen der Lösung ist von vornherein ausgeschlossen, weil die Alkaliverbindungen des Farbstoffes, wie ich weiter zeigen werde, in Wasser äusserst löslich, sogar zerfließlich sind, währenddem Lac-dye beim Behandeln mit Wasser dasselbe nur sehr wenig färbt; auch würde sich die alkalische Flüssigkeit beim Eindampfen durch Oxydation viel zu stark zersetzen. Ebensowenig kann der freie Farbstoff vorliegen, da der selbe in Wasser auch leicht löslich ist.

Es geht vielmehr aus dem Verhalten des Lac-dye ganz klar hervor, dass darin der Farbstoff in Form eines unlöslichen Lackes vorliegt. Ein Thonerdelack kann es jedoch nicht sein, weil die im säure-löslichen Theile der Asche gefundene Menge Thonerde viel zu gering ist. Wenn auch vielleicht früher bei der Fabrication der Farbstoff an Thonerde gebunden wurde, so muss das doch schon sehr lange her sein, da die jedenfalls über 15 Jahre alte Probe No. 1 ziemlich dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie die beiden andern, neueren Datums.

Hingegen muss man aus dem grossen Kalkgehalte schliessen, dass die Darstellung des Lac-dye nach dem zuletzt erwähnten Verfahren, also durch Fällen des Farbstoffes mit Kalk, stattfindet; doch müssen auch noch andere Zusätze dabei gemacht werden, denn die Menge des in Säuren unlöslichen Rückstandes (50—60 pCt. der Asche, beinahe 10 pCt. des nicht getrockneten Lac-dye) ist doch zu gross, als dass

sie blos dem Zufalle ihren Ursprung verdanken könnte. Dieser Rückstand besteht jedenfalls aus mehr oder weniger reinem Thon.

Eine absichtliche Verfälschung damit ist unwahrscheinlich, weil die Menge des Thons in drei verschiedenen Sorten ziemlich dieselbe ist. Es ist viel wahrscheinlicher, dass bei der Fällung des Farbstoffes mit Kalk eine gewisse Quantität Thon zugegeben wird, damit sich der Niederschlag leichter filtriren und auch nachher besser formen lässt. Wie ich bei der Untersuchung des reinen Farbstoffes gefunden habe, sind die verschiedenen Lacke desselben alle im frisch gefällten Zustande äusserst voluminös und schwer zu filtriren; beim Trocknen schwinden sie ausserordentlich stark und werden spröde. Ein Zusatz von geschlämmtem Thon wäre nun sehr wohl im Stande, diesen Uebelständen abzuhelfen; der Niederschlag würde dadurch dichter und namentlich auch plastischer, was ja zur Herstellung der üblichen Handelsform nothwendig ist.

An dieser Stelle sei noch das Nöthige über den wirklichen Farbstoffgehalt des Lac-dye erwähnt. Nach einer alten Analyse, welche sich durch die ganze Literatur hindurch zieht, soll der Lac-dye im Durchschnitt 50 pCt. Farbstoff, 25 pCt. Harz und 22 pCt. erdige Bestandtheile enthalten. — Nachdem es mir gelungen war, den Farbstoff im reinen, krystallisierten Zustande zu erhalten, war es leicht, den Farbstoffgehalt des Lac-dye mit Genauigkeit zu ermitteln. Einerseits wurden 0.5 g des reinen, bei 100° getrockneten Farbstoffes in $\frac{1}{2}$ L Wasser aufgelöst; andererseits wurden 0.5 g feinst zerriebener Lac-dye mit verdünnter Salzsäure in der Wärme ausgezogen, filtrirt und ausgewaschen, der Rückstand mehrmals mit Salzsäure behandelt, bis sämmtlicher Farbstoff ausgezogen war, und die erhaltene Lösung ebenfalls auf einen halben Liter gebracht. Die beiden Lösungen wurden nun, nachdem sie entsprechend weiter verdünnt und die erstere auch mit etwas Salzsäure versetzt worden war, im Wolff'schen Colorimeter verglichen. Dabei ergab sich für die Lac-dye-Sorte No. 1 ein Farbstoffgehalt von 10.4 pCt., für die Sorte No. 3 ein solcher von 13.2 pCt., also bedeutend weniger als die angeblichen 50 pCt. Stellen wir die Resultate kurz zusammen, so haben wir:

	No. 1.	No. 3.
Farbstoff	10.4	13.2 pCt.
Feuchtigkeit	9.0	11.26 ,
Mineralische Bestandtheile	15.7	18.24 ,
Organische Beimengungen und über 100° entweichendes Wasser	64.9	57.3 ,
	100.0	100.00 pCt.

Darstellung des reinen Farbstoffes.

Noch weniger als über die Fabrikationsmethode des Lac-dye ist über den darin enthaltenen Farbstoff bekannt. Abgesehen davon, dass er noch nie im reinen Zustande isolirt wurde, findet sich nicht einmal eine Angabe darüber, ob je Versuche in dieser Richtung gemacht würden. In der bezüglichen Literatur heisst es allgemein, er hätte die grösste Aehnlichkeit mit dem Farbstoffe der Cochenille. Einige Autoren, wie Persoz¹⁾, erklären ihn, freilich ohne Belege, geradezu identisch damit. Persoz²⁾ scheint sich auf einen Ausspruch von Pelletier zu beziehen, welcher aber selbst den Cochenillefarbstoff nur im unreinen Zustande kannte. Nur Schützenberger³⁾ spricht es deutlich aus, dass man, trotz der grossen Aehnlichkeit beider Farbstoffe, doch nicht berechtigt sei, auf ihre Identität zu schliessen. Diese Aehnlichkeit ist in der That eine sehr grosse, und nur ein genaueres Studium konnte ihre Verschiedenheit darlegen.

Die Reindarstellung des Farbstoffes wird sehr erschwert dadurch, dass er im Lac-dye schon an eine ganze Anzahl Basen gebunden ist. Wie bei manchen organischen Farbstoffen (z. B. denen des Krapps) ist auch hier die Verwandtschaft des Farbstoffes zu den Basen eine sehr grosse, und so hält es sehr schwer, ein von mineralischen Bestandtheilen freies Präparat zu erhalten. Bloses Filtriren des reinen Farbstoffes durch gewöhnliches Filtrirpapier, oder Kochen seiner Lösung in gewöhnlichen Glasgefässen⁴⁾ genügt schon, um später schwer zu entfernende Aschenbestandtheile hinein zu bringen; schiesslich stehen noch die organischen Beimengungen sehr hinderlich im Wege, ohne dass wir, bei der gänzlichen Unbekanntschaft mit derselben, wüssten, wie sie auf rationellem Wege zu entfernen seien.

Nach verschiedenen Vorversuchen gelangte ich zu dem in Folgendem beschriebenen Verfahren. Dabei muss gleich vorausgeschickt werden, dass die Versuche mit dem Lac-dye No. 2 angestellt wurden, wobei sie, wenn auch auf umständlichem Wege und mit quantitativ sehr schlechter Ausbeute, doch sicher zum Ziele führten. Als ich dann später zwei Kilogramm vom Lac-dye No. 3 ganz auf dieselbe Art und Weise und mit der grössten Sorgfalt behandelte, erhielt ich gar kein krystallinisches Product; aus welchem Grunde, ist mir unbekannt.

Das möglichst fein gepulverte Rohmaterial wird zunächst durch überschüssige, mässig verdünnte Schwefel- oder Salzsäure aufgeschlossen,

¹⁾ Persoz, *Traité de l'impression du tissus*, I, 522.

²⁾ Ibid. I, 407.

³⁾ Schützenberger, *Die Farbstoffe*, deutsch von Schröter, 2. Aufl., II, 324.

⁴⁾ Vergl. Liebermann, diese Berichte XX, 866.

um die Verbindungen der Basen mit dem Farbstoffe, möglicherweise auch mit den vorhandenen Harzen, zu zerlegen. Die Einwirkung der Säure muss eine ziemlich energische sein, da die vollständige Zerlegung der Lacke nur schwer erfolgt. Bei verschiedenen Versuchen verdünnte ich die concentrirten Säuren mit dem zwei- bis vierfachen Volumen Wasser; bei Anwendung von Schwefelsäure erhitzte ich bis circa 90°, mit Salzsäure einige Zeit zum Kochen. Der Farbstoff wird dadurch nicht verändert; übrigens färbt man auch in der Praxis mit Lac-dye aus stark saurem Bade.

Nach dem Aufschliessen wird abfiltrirt und ausgewaschen; die Phosphorsäure und der grösste Theil der Basen gehen in Lösung, nebst viel Farbstoff; zurück bleiben die unlöslichen mineralischen Bestandtheile, die Harze und der grössere Theil des Farbstoffes, da derselbe in kaltem Wasser nicht eben sehr löslich ist. Die saure Lösung ist von blutrother Farbe; Ammoniak bewirkt darin einen violettschwarzen Niederschlag, unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit; Kalilauge löst den abfiltrirten Niederschlag mit schön fuchsinother Farbe auf. Beim Erwärmen dieser Lösung mit Chlorammonium wird der schwarze Niederschlag, welcher aus den Verbindungen der Basen mit dem Farbstoff besteht, wieder hervorgerufen, unter gänzlicher Entfärbung der Flüssigkeit; dies Verhalten erinnert ganz an dasjenige der Thonerdesalze. Es wurde so lange ausgewaschen, bis Ammoniak im Waschwasser keinen Niederschlag mehr gab; dieser Anfangs fast schwarze Niederschlag wurde nach und nach immer heller gefärbt; aber immer trat vollständige Eutfärbung der Flüssigkeit ein.

Der ausgewaschene Rückstand wird nun mit Wasser — auf 1 kg Lac-dye wenigstens 30 L Wasser ausgekocht und aus der filtrirten Farbstofflösung der Farbstoff, womöglich in der Hitze, mit neutralem Bleiacetat ausgefällt. Bei einem Versuche fällt ich portionenweise, ohne jedoch in den einzelnen Fractionen einen grossen Unterschied zu finden; die erste Fraction scheint den Farbstoff am reinsten zu enthalten, doch sind die übrigen fast ebenso reich daran.

Der Bleiniederschlag ist äusserst voluminos und schwer zu filtriren; er wurde einige Mal mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zum Kochen erhitzt und filtrirt. Der Niederschlag von Schwefelblei hält ziemlich viel Farbstoff hartnäckig zurück, der sich durch Kochen mit Wasser nicht entfernen lässt, wohl aber beim Behandeln mit Säure in Lösung geht.

Die von Schwefelblei abfiltrirte Farbstofflösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kochendem Alkohol ausgezogen. Hierbei bleibt ein beträchtlicher Theil in Form eines rothbraunen Pulvers ungelöst zurück; es ist dies Farbstoff, verbunden mit etwas Eisen, Blei und viel Kalk. Mit diesem Rückstand, der einen ansehn-

lichen Verlust ausmacht, lässt sich nicht viel anfangen; er löst sich nur schwer wieder in Wasser, auch schlecht in verdünnter Salzsäure.

Um aus der alkoholischen Lösung den Farbstoff ganz rein zu erhalten, benutzte ich die Eigenschaft desselben, aus alkoholischer Lösung durch Aether nicht gefällt zu werden, obgleich er selbst in Aether nur wenig löslich ist. Die Lösung wurde daher so lange mit Aether versetzt, bis in einer abfiltrirten Probe durch neuen Aetherzusatz kein Niederschlag mehr erzeugt wurde. Man braucht dazu mindestens das zwanzigfache Volumen Aether, oft das dreissig- bis vierzigfache. Der Aether scheidet einen beträchtlichen, lebhaft ziegelrothen, flockigen Niederschlag aus. Nach dem Abfiltriren backt derselbe beim Eintrocknen zum grossen Theil harzartig zusammen, wird dunkel und nimmt einen grünen Reflex an, ungefähr wie Rosolsäure. Er besteht zum weitaus grössten Theil aus Farbstoff; er enthält ferner Asche und etwas stickstoffhaltige Substanz.

Der Aether wird nun abdestillirt und die zurückbleibende alkoholische Lösung zur Krystallisation hingestellt. Es ist wesentlich, dass dieselbe sehr langsam vor sich gehe; man darf nicht einmal im Vacuum verdunsten lassen, da sonst die Lösung bald ganz zähflüssig wird ohne Krystallausscheidung.

Trotz der vorhergehenden Lösung in Alkohol und Aether sind die ersten Krystallisationen immer stark aschenhaltig. Der Aschengehalt nimmt jedoch bei jeder weiteren Krystallisation ab und schliesslich erhält man ganz aschenfreie Krystalle. — Aus den aschenhaltigen Krystallisationen lassen sich schwierig aschenfreie erhalten; trotzdem sie sich aus einer beinahe zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung abgeschieden hatten, so lösten sie sich hernach auch bei stundenlangem Kochen in Alkohol nicht wieder vollständig auf; der Theil, der sich nicht löste, war zwar stark aschenhaltig; aber die ersten Krystallisationen aus der Lösung waren es nicht minder.

Die Ausbeute an krystallisirtem Farbstoff war immer sehr gering; aus 1 kg Lac-dye im besten Falle 20 g.

Die Analyse von vier verschiedenen Präparaten des reinen, krystallisirten, bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Farbstoffes ergab:

	No. I.		No. II.		No. III.	No. IV.
C	57.98	58.06	58.11	58.34	57.93	58.45 pCt.
H	4.18	4.17	3.89	3.94	4.10	4.20 <

Aus den erhaltenen Werthen lässt sich die Formel $C_{16}H_{12}O_8$ berechnen, welche verlangt

C	57.83
H	3.62
O	38.55

Die gefundenen Werthe stimmen zwar mit den berechneten nicht sehr gut überein, doch würde man, um eine bessere Uebereinstimmung zu erhalten, zu einer sehr hoch molecularen Verbindung gelangen, ohne dass, so lang die Analysen von gut krystallisirenden Derivaten fehlen, ein definitiver Entscheid getroffen werden könnte.

Der reine Farbstoff, dem ich den Namen »Laccainsäure« geben möchte, bildet entweder ein bräunlichrothes, krystallinisches Pulver, oder dunklere, krystallinische Krusten. Unter dem Mikroskope beobachtet man gut ausgebildete, scheinbar rhombische Tafeln, von gelbrother Farbe.

Er ist reichlich, aber langsam löslich in Alkohol, leicht löslich in Holzgeist, Amylalkohol, Aceton, Eisessig, etwas weniger in Wasser mit blutrother Farbe; unlöslich in Ligroïn und Benzol, kaum löslich in Aether; die alkoholische Lösung des reinen Farbstoffes wird jedoch durch Aether nicht gefällt, eine Eigenschaft, die auch dem Cochenillefarbstoff zukommt. Beim Erhitzen tritt, ohne vorhergehendes Schmelzen, bei circa 180° Zersetzung ein. Aus der wässerigen Lösung, namentlich wenn sie angesäuert ist, lässt er sich durch Amylalkohol leicht vollständig ausschütteln. Die wässerige Lösung der Laccainsäure schmeckt schwach zusammenziehend säuerlich und röthet blaues Lakmuspapier. Sie zeigt folgende Reactionen:

Starke Mineralsäuren ziehen die Farbe sehr wenig ins Gelbliche hinüber.

Kali- und Natronlauge bewirken eine intensive, sehr charakteristische fuchsinrothe Färbung; auf Zusatz von Alkohol werden die entsprechenden salzartigen Verbindungen als violette Flocken ausgeschieden, unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Die violettrothe Flüssigkeit wird beim Stehen an der Luft bald entfärbt, offenbar in Folge von Oxydation, denn in gefüllten, zugeschmolzenen Röhren hält sich die Lösung unbegrenzte Zeit ganz unverändert.

Ammoniak und Alkalicarbonate verhalten sich gerade so.

Durch Barytwasser wird der Farbstoff vollständig als violetter Lack abgeschieden. Chlorbaryum bewirkt eine ziegelrothe Fällung; auf Zusatz von Natriumacetat oder Ammoniak wird der Farbstoff ganz ausgefällt. — Aehnlich verhält sich Chlorcalcium.

Magnesiumsulfat bringt keine Veränderung hervor; auf Zusatz von Ammoniak wird der Farbstoff vollständig als purpurner Lack ausgefällt.

Durch Alaun wird die Farbe in's Weinrothe gezogen; auf Zusatz von Ammoniak wird der Farbstoff auch vollständig als carmoisinrother Lack ausgefällt.

Eisenvitriol bewirkt schon allein eine vollständige Ausfällung des Farbstoffes in Form eines schwarzen Niederschlages; es muss also dabei Schwefelsäure frei werden! Eisenchlorid giebt Schwarzfärbung ohne Fällung. — Genau so verhält sich auch Carminsäure.

Frisch bereitete, mit Salzsäure angesäuerte Zinnchlorürlösung erzeugt einen starken, bräunlichrothen Niederschlag; eine gleich concentrirte Lösung von Carminsäure giebt unter diesen Umständen keine Fällung.

Zinntetrachlorid fällt den Farbstoff, sogar aus ziemlich stark saurer Lösung, als lebhaft rothen, voluminösen Niederschlag aus; da die Fällung noch bei Gegenwart von viel Salzsäure vollständig erfolgt, glaubte ich auf diesem Wege den Farbstoff gut reinigen zu können; allein der Niederschlag ist noch schwerer zu filtriren als der Bleilack und wird durch Schwefelwasserstoff nur äusserst schwer zersetzt. In einem Ueberschuss von Zinntetrachlorid löst er sich mit schön rother Farbe wieder auf.

Durch Natriumbisulfit, respective schweflige Säure, wird die Farbe der Laccainsäure nicht verändert, hingegen wird sie rasch zerstört durch Chlor und Brom, sowie durch Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Auch durch Zinkstaub wird die alkoholische Lösung rasch entfärbt; durch Schütteln der abfiltrirten Flüssigkeit an der Luft wird die ursprüngliche Farbe regenerirt.

Der Farbstoff reducirt Fehling'sche Lösung nicht, doch reducirt er mit Leichtigkeit ammoniakalische Silberlösung.

Die Farbe der Lösung der Laccainsäure in Wasser ist nicht verschieden von derjenigen der Carminsäure; Lösungen beider Farbstoffe, von genau gleicher Stärke, zeigten im Wolff'schen Colorimeter durchaus keinen Unterschied sowohl in der Nüance als in der Intensität derselben. Es ist dabei unbedingt nöthig, mit Salzsäure etwas anzusäuren, da schon die geringste Menge Alkali, wie solche aus dem Glase aufgenommen werden kann, eine Aenderung der Nüance hervorbringt.

Vergleichende Färbeversuche, die mit reiner Laccainsäure und (nach Schaller¹⁾ dargestellter) Carminsäure angestellt wurden, ergaben auch keinen sehr grossen Unterschied. Bei Zusatz von Weinstein und sogenanuter „Zinncomposition“ oder von Zinnchlorür, Weinstein und Oxalsäure erhält man auf Wolle ein sehr schönes Scharlach; mit Laccainsäure ist die Nüance etwas gelblicher, aber nicht minder schön, als mit Carminsäure, während die Farbintensität die gleiche ist. Laccainsäure wird etwas schneller aufgenommen als Carminsäure, und die damit erzielte Färbung widersteht bedeutend besser dem Seifen.

Auf Seide, mit derselben Beize, ist der Unterschied der Nüancen viel grösser; doch sind die Farben wenig schön.

Aus den angeführten Reactionen sieht man, dass der Farbstoff sich den Basen gegenüber als ziemlich starke Säure verhält. Kohlensäure verdrängt er ganz, denn Alkalicarbonate bewirken einen ebenso

¹⁾ Bulletin de la Société chimique [2] 2, 415.

vollständigen Farbenumschlag als Aetzalkalien; auch Natriumacetat verhält sich so, nur ist in diesem Falle der Umschlag nicht so vollständig. Sogar starke Mineralsäuren vermag er theilweise oder ganz zu verdrängen, je nach der Natur der vorhandenen Base.

Alle diese Reactionen bieten jedoch kein sicheres Mittel, um die Laccainsäure vom Farbstoffe der Cochenille, der Carminsäure zu unterscheiden. Vielmehr sind sie grössttentheils für beide Farbstoffe so übereinstimmend, dass sie eher für deren Identität sprechen würden. Eine Identität der Laccainsäure und Carminsäure wird jedoch bestimmt ausgeschlossen durch das Ergebniss der Analyse. Zwar haben verschiedene Forscher für den Cochenillefarbstoff ganz verschiedene Resultate erhalten; doch unterscheiden sich ihre Zahlen von den für Laccainsäure gefundenen sämmtlich durch einen bedeutenden Mindergehalt an Kohlenstoff. So fand Warren de la Rue¹⁾ im Mittel 54.1, Schaller²⁾ 50.5 pCt. Kohlenstoff. Schützenberger³⁾ giebt zwei Formeln, von denen die eine 55.1, die andere 47.4 pCt. C. verlangt. Die Formel endlich, welche Hlasiwetz und Grabowski⁴⁾ ihrem »Glucosid« Carminsäure zuertheilen, verlangt 56.1 pCt. Kohlenstoff, während sie für das, durch Abspaltung von Zucker aus der Carmin-säure entstehende Carminrot 51.2—51.7 pCt. C. fanden. Uebrigens ist auch die Glucosidnatur des Cochenillefarbstoffes von verschiedener Seite angezweifelt worden⁵⁾.

Die Analysen der Laccainsäure hingegen beziehen sich auf gut krystallisirte Producte verschiedener Darstellungen, und kann ihre Richtigkeit durchaus nicht in Zweifel gezogen werden. Wir besitzen also für die procentische Zusammensetzung und Formel der Laccain-säure viel mehr Sicherheit als für diejenige der Carminsäure.

Ein recht interessantes Resultat hat die spectroscopische Ver-gleichung beider Farbstoffe ergeben.

Die Absorptionsspectren der alkalischen Lösungen nämlich sind bei beiden Farbstoffen absolut gleich; mittelst des Vergleichsprismas übereinander gelagert bemerkt man auch nicht den geringsten Unter-schied. In concentrirter Lösung ist das ganze Spectrum von *d* an nach dem Violett hin ausgelöscht; bei genügender Verdünnung tritt dann ein starker Absorptionsstreifen zwischen *D* und *E* auf, ein weniger starker zwischen *F* und *b*, und ein schwächerer bei *F*.

Auch in der neutralen, wässerigen Lösung konnte kein Unter-schied wahrgenommen werden. Anders jedoch verhielt es sich mit

¹⁾ Liebig's Ann. Chem. Pharm. 64, 20.

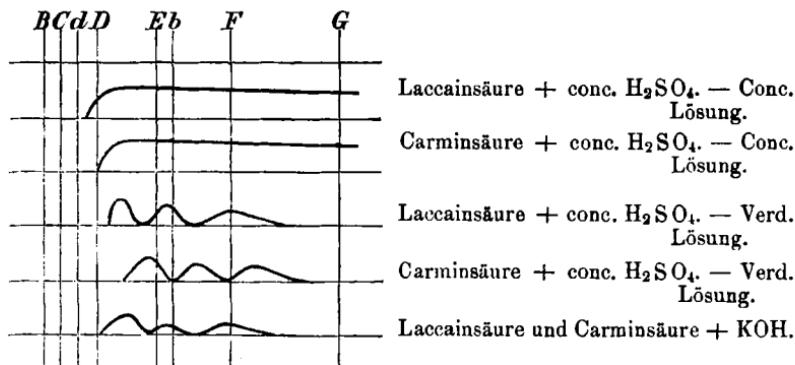
²⁾ Bulletin de la Société chimique [2] 2, 415.

³⁾ Annales de chimie et de physique [3] 54, 52.

⁴⁾ Liebig's Ann. Chem. Pharm. 141, 329.

⁵⁾ Diese Berichte XVIII, 1971, 3180. — Wurtz's Dictionnaire III, 290.

der Lösung in reiner, concentrirter Schwefelsäure, in welcher sich beide Farbstoffe unverändert auflösen. Die concentrirte Lösung bewirkt eine totale Auslöschung des Spectrums von *D* an nach dem Violett hin; aber schon hier beginnt die Auslöschung bei der Laccainsäure etwas weiter nach dem Roth hin. Verdünnt man nun die Lösungen, d. h. fügt man mehr Schwefelsäure hinzu, so löst sich die continuirliche Auslöschung in einzelne Bänder auf. Die so erhaltenen Spectren haben bei beiden Farbstoffen vollkommen denselben Charakter, nur sind die Streifen der Laccainsäure gegenüber denen der Carminssäure um ihre ganze Breite nach dem Roth hin verschoben. Laccainsäure zeigt dann einen intensiven Streifen bei $D \frac{1}{3} E$, einen etwas schwächeren zwischen *E* und *b*, einen dritten bei *F*. Bei Carminssäure liegt der erste Streifen bei $D \frac{3}{4} E$, der zweite auf der violetten Seite von *b*, und der dritte auch rechts (d. h. auf der violetten Seite von *F*). — Es sei noch bemerkt, dass die Streifen der Laccainsäure schärfer abgegrenzt sind als die der Carminssäure. Die folgenden Skizzen werden das eben Gesagte noch deutlicher machen.



Dieses spectroskopische Verhalten deutet auf einen näheren Zusammenhang zwischen Laccainsäure und Carminssäure, da schon mehrfache Untersuchungen¹⁾ dargethan haben, dass durch den Eintritt substituierender Gruppen in ein Farbstoffmolekül der Charakter des betreffenden Absorptionsspectrums nicht geändert, sondern die Dunkelheitsmaxima bloss um einen gewissen Betrag verschoben werden. Die bis jetzt gefundenen Thatsachen (durch den Eintritt einer Methylgruppe findet die Verschiebung bald nach der einen, bald nach der andern Seite statt)²⁾, erlauben jedoch keinen weiteren Schluss.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2054; XVIII, 1426; XIX, 2327.

²⁾ C. Liebermann und St. von Kostanecki, Diese Berichte XIX, 2329.

Salze der Laccainsäure.

Obwohl der Farbstoff des Lac-dye eine relativ starke Säure ist so war es doch ziemlich schwierig, gut definirte Salze daraus darzustellen. Da dieselben nur in Form von amorphen Niederschlägen erhalten wurden, so boten sie kein weiteres Hülftsmittel zur Bestätigung der oben gegebenen Formel $C_{16}H_{12}O_8$. Deshalb wurde auch von einer vollständigen Elementaranalyse derselben abgesehen und blos die Bestimmung der betreffenden Base ausgeführt.

Das Kalisalz, $C_{16}H_9O_8K_3$, wurde erhalten durch Fällen einer Lösung von Laccainsäure in absolutem Alkohol mit alkoholischem Kali; die Fällung wurde unter Eiskühlung in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen.

Die Analyse zweier bei 100° getrockneten Präparate ergab

	Gefunden	Berechnet
I.	II.	für $C_{16}H_9O_8K_3$
K	25.94	25.83
		26.23 pCt.

Im frisch gefällten Zustande bildet das Kalisalz einen feinflockigen, rotbraunen Niederschlag. Im feuchten Zustande bei 100° getrocknet wird es weich und backt harzartig zusammen zu einer dunklen Masse mit bläulichem Schimmer, ähnlich wie Anilinblau. Nach vorherigem Trocknen im Exsiccator behält es sein Aussehen noch bis 115° unverändert. Es ist hygrokopisch und zerfliesst an der Luft sehr schnell. In Wasser löst es sich mit intensiv rother Farbe.

Das Baryumsalz, $C_{16}H_{10}O_8Ba$, wurde dargestellt durch Fällen einer wässerigen Laccainsäurelösung mit einer Mischung von Chlorbaryum und kohlensäurefreiem Ammoniak und Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks in einem kohlensäurefreien Luftstrom. Bei 100° getrocknet entspricht seine Zusammensetzung der Formel $C_{16}H_{10}O_8Ba$.

Merkwürdigerweise sind hier nur 2 Wasserstoffatome durch Metall vertreten, währenddem im Kaliumsalz es deren drei sind. Das Baryumsalz bildet frisch gefällt einen braunrothen Niederschlag, der in Wasser mit weinrother Farbe etwas löslich ist. Beim Trocknen schwindet er sehr stark und bildet dann schwarze, glänzende Stücke.

Der Niederschlag, den man erhält durch Fällen von Laccainsäurelösung mit Bleiacetat, besitzt keine constante Zusammensetzung.

Versuche, die angestellt wurden, um weitere Derivate zu erhalten, hatten nur geringen oder gar keinen Erfolg, was seinen Grund darin hat, dass diese Derivate nur sehr geringes Krystallisierungsvermögen zeigen und mir, trotz der mühevollen Aufarbeitung von 10 kg Lac-dye

immer nur sehr geringe Mengen reinen Materials zur Verfügung standen.

Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein wird die Laccainsäure leicht acetyliert. Die rothe Farbe der Lösung wird gelb, beim Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser scheidet sich ein gelbes Harz ab, dass sehr leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Essigäther u. s. w. ist, mit Kalilauge in der Kälte schon den ursprünglichen Farbstoff wiedergibt, aber nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

Verschiedene Aetherificationsversuche hatten keinen guten Erfolg.

In essigsaurer Lösung wird der Farbstoff durch Brom sehr leicht angegriffen. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich ein schön gelber Niederschlag aus, der in Alkohol und anderen Lösungsmitteln äusserst leicht löslich, aber auch nicht krystallisiert erhalten werden konnte. Aus Mangel an Substanz musste leider auch die Weiterverfolgung dieser vielversprechenden Reaction unterlassen werden.

Etwas interessanter Resultate ergab die Einwirkung von Salpetersäure und von concentrirter Schwefelsäure, weil sich hier sofort eine gänzliche Verschiedenheit von dem Verhalten der Carminsäure denselben Körpern gegenüber ergab.

Durch Salpetersäure wird der Cochenillefarbstoff bekanntlich zu Nitrococcussäure $C_6(NO_2)_3 \cdot CH_3 \cdot OH \cdot COOH$ und Oxalsäure oxydirt.¹⁾ Die Laccainsäure liefert nun bei gleicher Behandlung Pikrinsäure. Oxydirt man im offenen Gefässe mit concentrirter Salpetersäure, so entstehen neben Pikrinsäure noch harzartige Substanzen und Oxalsäure. Oxydirt man aber mit verdünnter Salpetersäure (Säure von 1.4 spec. Gew. mit dem gleichen Volumen Wasser) im zugeschmolzenen Rohre bei 160°, so entsteht nur Pikrinsäure und zwar in bedeutender Menge. Dieselbe wurde als solche identificirt durch ihr Verhalten gegen Cyanalkalium, gegen ammoniakalische Kupfersulfatlösung, gegen Zink und Salzsäure²⁾, sowie durch ihren Schmelzpunkt.

Nach Liebermann und van Dorp³⁾ giebt der Cochenillefarbstoff beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure neben einem Körper $C_{32}H_{20}O_{13}$ — Ruficoccin $C_{16}H_{10}O_6$, das sich dadurch auszeichnet, dass es in Aether mit schön moosgrüner Fluorescenz löslich ist. Ganz anders verhält sich die Laccainsäure. Dieselbe löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure unverändert mit lebhaft kirschartiger Farbe auf. Beim Erhitzen geht die Farbe bald in Violett über, und beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein neuer Körper in rothbraunen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 64, 23.

²⁾ Repertorium für analytische Chemie VI, 649.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

Flocken ab, die dem Aether jedoch durchaus keine Fluorescenz ertheilen, also kein Ruficoccin sind.

Der rothbraune Niederschlag wurde abfiltrirt und ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen war. Der Rückstand ist jedoch blos in angesäuertem Wasser schwer löslich, in reinem Wasser löste er sich ganz auf bis auf einen geringen Rest, der ein schwarzes Pulver darstellt, das sich in Kalilauge mit blauvioletter, in concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe löst.

Der neue, in Wasser lösliche Körper zeichnet sich dadurch aus, dass er schwefelhaltig ist; er ist ziemlich löslich in Alkohol, kaum in Eisessig, nicht in Amylalkohol, Essigäther, Chloroform und Benzol. Er löst sich in Alkalien mit violettblauer Farbe; seine wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat einen dunkelgrünen Niederschlag.

Aus der viel geringeren Löslichkeit des Körpers könnte man folgern, dass durch die Schwefelsäure eine Condensation stattgefunden hat, nebst Eintritt von Schwefel in das Molekül.

Einwirkung von concentrirter Salzsäure unter Druck und bei höherer Temperatur.

Erhitzt man die Laccainsäure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 180°, so findet man beim Erkalten den Inhalt in einen dicken Brei von ziegelrother Farbe umgewandelt. Unter dem Mikroskope betrachtet, besteht er aus sehr feinen, nadelförmigen Krystallen, welche ein Umwandlungsproduct des Farbstoffes darstellen. Beim Oeffnen der Röhren ist ziemlich starker Druck vorhanden; das entweichende Gas brennt mit grüngesäumter Flamme und scheint daher Chlormethyl, Chloräthyl oder ein ähnliches Gas zu enthalten¹⁾. Der neue Körper ist sehr schwer löslich in allen indifferenten Lösungsmitteln; er löst sich aber leicht in Aetzalkalien mit violettblauer Farbe und fällt beim Ansäuren der Lösung in Form rothbrauner Flocken wieder aus. So dargestellt enthält der Körper immer 1—2 pCt. Chlor, das auch durch wiederholtes Lösen in Alkali und wieder Ausfällen mit Schwefelsäure nicht entfernt werden kann. Absolut chlorfrei erhält man ihn durch längeres Kochen mit concentrirter Kalilauge und Fällen mit Säure. Es scheint daher, dass zuerst, wie das schon für das Hämatein und Brasilin²⁾ beobachtet wurde, ein wenig stabiles, chlorhaltiges Zwischenproduct, das sein Chlor vollständig beim Kochen mit Kali verliert, gebildet wird. Gleichzeitig muss eine Condensation zweier oder mehrerer Laccainsäuremoleküle

¹⁾ Von den natürlichen Farbstoffen giebt auch derjenige des Santelholzes beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck Chlormethyl. Siehe N. Franchimont, diese Berichte XII, 14.

²⁾ J. J. Hummel und A. G. Perkin, Diese Berichte XV, 2341, 2344.

zu einem complicirteren Molekül stattfinden, was aus der Schwerlöslichkeit des neuen Körpers in allen Lösungsmitteln hervorgeht.

Die Elementaranalyse zweier Proben verschiedener Darstellungen ergab, nach Abzug von etwas Asche, deren Gegenwart in Folge der Reinigung mittels Kali unvermeidlich ist:

	I.	II.
C	62.2	61.9 pCt.
H	3.25	3.25 »

Diese Zahlen passen sehr gut auf die Formel $C_{26}H_{16}O_{11}$, welche verlangt:

C	61.9 pCt.
H	3.18 »
O	34.92 »

Es wäre zu gewagt, wollte man auf Grund dieser Zahlen den Bildungsprocess des neuen Körpers definitiv erklären. Als mögliche Deutung möchte ich anführen, dass, wenn man in obiger Formel zwei Wasserstoffatome weniger annimmt, und dass bei der Reaction Chloräthyl, Kohlensäure und Wasser abgespalten wird, man dafür folgende Gleichung hätte:



Aus seinen alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt, bildet der Körper einen feinen, rothbraunen Niederschlag, nach dem Trocknen dunkelbraune, glänzende Stücke. Kaum löslich in Wasser (auch nicht bei 250°), Alkohol und Eisessig; in allen andern Lösungsmitteln unlöslich. Er löst sich in Kali und Natronlauge mit violettblauer Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. Diese Lösungen zeigen kein besonders interessantes Absorptionsspectrum. Die Lösung in Aetzkalien ist deutlich dichroitisch; dickere Schichten sind purpurfarbig, dünnere blau. In Ammoniak löst sich die Verbindung schwierig mit brauner Farbe; sie löst sich nicht in Alkalicarbonaten, was auf die Abwesenheit von Carboxylgruppen deutet. Die wässrige Lösung giebt mit Bleiacetat einen schwärzlich grünen Niederschlag. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure.

Verhalten der Laccainsäure gegen schmelzendes Kali.

Bei weitem angenehmer als die bisher besprochenen Versuche verlief die Kalischmelze der Laccainsäure. Aber hier noch mehr als dort ist es nothwendig, eine genügende Menge Ausgangsmaterial zu haben, und wäre ich dabei nicht weit gekommen, wenn ich nicht, nachdem ich einige Vorversuche mit dem krystallisirten Farbstoff gemacht hatte, weniger reine, aber doch zum grössten Theil aus Farbstoff bestehende Producte in Arbeit genommen hätte, welche bei der Reindarstellung desselben abfallen.

Auf 1 Theil Farbstoff wurden 4—5 Theile Aetzkali in möglichst wenig Wasser gelöst und unter gleichzeitigem Erhitzen der feinzerriebene Farbstoff allmählich eingetragen. Die Masse fängt unter Gasentwickelung an stark zu schäumen und muss tüchtig durchgearbeitet werden. Von Zeit zu Zeit löst man eine Probe in Wasser und beobachtet die Farbe der Lösung; dieselbe ist anfangs die der unveränderten Laccainsäure in Alkalien; nach und nach wird sie heller, erst braunroth und dann bräunlichgelb. Wenn sie nicht mehr heller wird, hört man mit dem Erhitzen auf; doch ist der richtige Endpunkt sehr schwer zu treffen.

Die erkaltete Schmelze wurde in Wasser gelöst, sofort mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuert, wobei sich bei Anwendung von nicht ganz reinem Farbstoff ein widerwärtiger, faecesartiger Geruch entwickelt, von abgeschiedenen, braunen Materien abfiltrirt und die Lösung wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Vom ätherischen Auszuge wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand so lange der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, bis das Destillat durch Eisenchlorid nur noch sehr schwach blau gefärbt wurde. So erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen und einen damit nicht flüchtigen Theil.

I. Der mit Wasserdämpfen flüchtige Theil.

Das Destillat wurde mit reinem Natriumcarbonat übersättigt und mit Aether extrahirt.

Der Aether hinterliess beim Abdestilliren ein bräunliches Oel von starkem phenolartigem Geruch; in wenig Wasser ist es unlöslich, löslich in Natronlauge. Mit Eisenchlorid und Chlorkalk giebt es keine Reaction, ist also jedenfalls kein gewöhnliches Phenol. Die bis jetzt erhaltene Menge gestattete keine weitere Untersuchung.

Die mit Aether extrahierte Natriumcarbonatlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Der Rückstand, ein dicker Brei, roch deutlich nach Essigsäure, der man ja bei den meisten ähnlichen Schmelzen begegnet. Er wurde mit Wasser erhitzt, worin er sich zum grössten Theil löst unter Zurücklassung eines schweren, dunkeln Oels, das beim Erkalten erstarrt und einen ganz eigenthümlichen phenolartigen Geruch besitzt. Die heisse, durch ein nasses Filter gegossene Lösung erfüllte sich beim Erkalten mit einem Aggregat feiner, langer Krystallnadeln. Dieselben wurden fünf Mal (so lange es eben die sehr geringe Menge erlaubte) aus heissem Wasser umkrystallisiert und jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt; die dritte Krystallisation fing bei 140° an zu schmelzen, die fünfte schmolz bei $142 - 143^{\circ}$, so dass dieser Schmelzpunkt als sehr annähernd richtig betrachtet werden kann. Die Krystalle sind wenig löslich in kaltem,

leicht in heissem Wasser; sie sind geruchlos, ohne merklichen Geschmack; mit Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine intensiv blaue Färbung, viel blauer als die, welche Salicylsäure damit giebt. Es ist natürlich unmöglich, sie nach diesen wenigen Merkmalen mit irgend einer bekannten Verbindung zu identificiren. Jedenfalls hat man es aber mit einer Oxy carbonsäure der aromatischen Reihe zu thun, bei welcher das Hydroxyl zum Carboxyl in der Orthostellung steht.

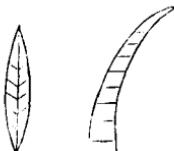
II. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Theil.

Die bei der Destillation mit Wasserdämpfen zurückbleibende Flüssigkeit ist immer sehr dunkel gefärbt. Durch Thierkohle konnte dieselbe nicht entfärbt werden; hingegen gelang dies leicht durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat, welches die färbenden Verunreinigungen zuerst ausfällt. Ich will gleich erwähnen, dass ich bis jetzt aus der Lösung drei Körper isoliren konnte:

1. Einen in Wasser sehr schwer löslichen, krystallisirbaren Körper, der mit Eisenchlorid eine rothe Färbung giebt.
2. Einen in Wasser auch noch schwer, aber doch leichter als der vorige löslichen, leicht krystallisirbaren Körper, der mit Eisenchlorid keine Färbung giebt.
3. Einen in Wasser sehr leicht löslichen Körper, von geringer Krystallisationsfähigkeit, der mit Eisenchlorid einen schwarzen Niederschlag giebt.

Nachdem die färbenden Substanzen durch Bleiacetat ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt worden war, wurde ein Ueberschuss desselben Fällungsmittels zugegeben. Es entsteht ein starker, beinahe weisser Niederschlag, der hauptsächlich aus den Bleiverbindungen der beiden ersten Körper besteht. Die Trennung ist jedoch durchaus keine scharfe, der Niederschlag ist in Wasser ziemlich löslich, und der Körper, der mit Eisenchlorid eine schwarze Fällung giebt, wird bei genügender Concentration durch Bleiacetat auch gefällt. Durch Krystallisation aus Wasser lassen sich die Körper jedoch leicht trennen.

Zuerst krystallisiert der Körper mit der rothen Eisenreaction in Gestalt kleiner, warzensförmig gruppirter Krystalle heraus. Unter dem Mikroskope zeigen dieselben ein charakteristisches Aussehen; zum Theil sind es lange, beiderseitig zugespitzte Schuppen, die von einer



scharfen Mittellinie durchzogen sind, von welcher aus sich ebenso deutliche Linien unter einem bestimmten Winkel nach dem Rande hin-

ziehen; zum Theil sind es lange, allmählich zugespitzte, gebogene Spiesse, die durch parallele Querlinien in Segmente getheilt sind. Diese Krystalle wurden wiederholt aus Wasser umkristallisiert; drei verschiedene Krystallisationen schmolzen unter Zersetzung bei 285°; jede wurde, nach vorherigem Trocknen, bei 100°, wobei kein Gewichtsverlust eintrat, für sich analysirt. Es wurde gefunden:

	I.	II.	III.
C	53.70	54.21	53.69 pCt.
H	3.38	3.36	3.27 »

Es ist leider nicht möglich, gestützt auf diese Thatsachen, den Körper mit einem schon bekannten zu identificiren. Die bei der Analyse gefundenen Werthe liegen zwischen denen, welche eine Oxyphitalsäure, $C_8H_6O_5$, und eine Oxyuvitinsäure, $C_9H_8O_5$, verlangt (nämlich 52.75 pCt. Kohlenstoff und 3.30 pCt. Wasserstoff für die erstere, 55.1 pCt. Kohlenstoff und 4.08 pCt. Wasserstoff für die zweite). Doch stimmen die Eigenschaften der Säure aus Lacainsäure mit keiner der erwähnten Verbindungen überein. Das Gleiche gilt von einigen anderen schon bekannten Verbindungen, deren Zusammensetzung sich der meiner Säure nähern. Sollte für letztere aus den analytischen Daten eine Formel abgeleitet werden, so hätte man zu wählen zwischen $C_{10}H_6O_6$ und $C_{10}H_8O_6$:

Gefunden (Mittel)	Berechnet	
	für $C_{10}H_6O_6$	für $C_{10}H_8O_6$
C	53.86	54.06
H	3.34	2.70
O	—	43.24
		42.86
		53.57 pCt.
		3.57 »

Eine Verbindung mit der ersten Formel ist noch nicht bekannt und die bis jetzt beschriebenen von der zweiten Formel haben mit meinem Körper nichts gemein. Aus Mangel an Substanz konnte ich die Sache nicht weiter verfolgen.

Nach dieser Säure mit der rothen Eisenreaction kristallisiert die Säure aus, welche mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. In heissem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem, auch schwer löslich in Chloroform. Beim Erkalten der heissen wässerigen Lösung kristallisiert sie in Form farbloser, äusserst feiner, langer Nadeln, welche alle von einigen wenigen Punkten ausgehen, so dass die Krystallisationen grosse Aehnlichkeit mit gewissen Pilzvegetationen im Wasser haben. Da nach zweimaligem Umkristallisiren der Schmelzpunkt nur um 2 Grade, und zwar auf 169°, gestiegen war, die Krystalle mit Eisenchlorid durchaus keine Reaction mehr gaben und die ganze Menge nur 0,1 g betrug, wurde zur Elementaranalyse geschritten.

Bei 100° verliert die Säure Krystallwasser, doch scheint dabei auch Sublimation stattzufinden, denn das Gewicht nahm fortwährend ab.

Die Analyse ergab Zahlen, die leider gut auf eine Oxytoluylsäure $C_8H_8O_3$ stimmen:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8O_3$
C	63.51	63.15 pCt.
H	5.20	5.26 »

Welche der acht Oxytoluylsäuren hier vorliegt, lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Möglicherweise könnte es die *p*-Oxy-*m*-

Toluylsäure $C_6H_3\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{matrix}\begin{matrix} (3) \\ (1) \\ \text{OH} \end{matrix}\begin{matrix} (4) \end{matrix}$ sein, welche mit Eisenchlorid keine

Reaction giebt, die mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtig ist und deren Schmelzpunkt bei $172-173^{\circ}$ liegt.

Was endlich den Körper mit der scharzen Eisenreaction anbelangt, so konnte ich seine Natur bis jetzt noch nicht mit Sicherheit erkennen; auch konnte ich ihn noch nicht im absolut reinen Zustande erhalten. Seine Lösung hat einen etwas zusammenziehenden, stark saueren Geschmack; beim Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade wird der Rückstand stark braun unter Entwicklung eines caramelartigen Geruches; auch die wässrige Lösung bräunt sich bald an der Luft; auf Zusatz von Alkali geschieht dies sofort in hohem Grade, offenbar in Folge von Sauerstoff-Absorption. Die Lösung wird bei genügender Concentration durch Bleiacetat gefällt; Baryumcarbonat löst sich darin unter Aufbrausen. — Die starke Löslichkeit des Körpers in Wasser, die schwarze Fällung, welche Eisenchlorid mit dieser Lösung giebt, sowie das Verhalten der alkalischen Lösung an der Luft, deuten auf einen polyphenolartigen Körper, ähnlich dem Pyrogallol.

Obriglich nun keine der bei der Kalischmelze entstehenden Verbindungen mit einer schon bekannten genügend identificirt werden konnte (es ist auch wohl möglich, dass die Säure mit der rothen Eisenreaction ein noch unbekannter Körper ist), so hat sich doch die bemerkenswerthe Thatsache ergeben, dass sich kein einziger jener Körper gebildet hat, denen man bei der Kalischmelze der übrigen natürlichen Farbstoffe bis jetzt begegnet ist, wie Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, *p*-Oxybenzoësäure, Protocatechusäure und andere. Ebenso wenig wurde Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin, welche bei der Kalischmelze der Carminsäure entstehen, aufgefunden.

Zum Schlusse sei endlich noch auf die interessante Thatsache hingewiesen, dass wir in der Laccainsäure, $C_{16}H_{12}O_8$, die nämliche Anzahl Kohlenstoffatome haben, wie im Brasileïn, $C_{16}H_{12}O_5$, im Hämateïn, $C_{16}H_{12}O_6$, und im Crocin (Farbstoff des Safrans) $C_{16}H_{18}O_6$. Auch

¹⁾ Diese Berichte XI, 777, 897; XII, 819.

jene Derivate der Carminsäure, welche Liebermann und van Dorp dargestellt haben, das Ruficoccin, $C_{16}H_{10}O_6$, und das Ruficarmin, $C_{16}H_{12}O_6$, zeigen die gleiche Anzahl Kohlenstoffatome. Selbst die Anzahl der Wasserstoffatome ist für die Mehrzahl der genannten Verbindungen die gleiche.

Zürich. Chem. technisches Laboratorium des Polytechnikums,
im Januar 1887.

274. A. Hantzsch: Zur Constitution einiger Chinonderivate.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem habe ich durch glatte Ueberführung der Chinondioxy-*p*-dicarbonsäure in Nitranilsäure die letztere als *p*-Dinitrodioxychinon erkannt¹⁾; ein Resultat, zu welchem fast gleichzeitig auch Nietzki²⁾ gelangt war, und welches in so fern etwas auffallend erscheinen musste, als man nach den Untersuchungen von Lewy³⁾ die der Nitranilsäure so ähnliche Chlor- und Bromanilsäure als *o*-Dihalogen-derivate aufzufassen hat. Jedenfalls mussten diese Verhältnisse dazu anregen, in der Dioxychinondicarbonsäure die Carboxyle nicht nur durch Nitrile, sondern auch durch Halogene zu ersetzen, um die so erhaltenen unzweifelhaften *p*-Dihalogendioxychinone mit den bekannten Anilsäuren zu vergleichen.

Während Chlor allerdings leicht tiefer eingreifende Zersetzung bewirkt, lässt sich besagte Umwandlung durch Brom folgendermaßen bewerkstelligen: Das abnorme Natriumsalz der Dioxychinondicarbonsäure⁴⁾ wird mit concentrirter Bromwasserstoffsäure so lange erwärmt, bis es nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung vollständig gelöst ist; hierauf wird ohne weiteres unter fortwährendem Umschütteln Bromwasser bis zu dem Punkte hinzugefügt, bei welchem die zuerst dunkelrote Flüssigkeit hellrot zu werden beginnt. Alsdann fällt fast augenblicklich ein schweres, krystallinisches Pulver aus, dessen Menge beim Stehen oder Eindampfen der Lösung noch etwas zunimmt. Durch Umkristallisiren aus Wasser oder zweckmässiger durch Verwandeln in das Kalisalz, Reinigung desselben nach der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2398.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2727.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 2366.

⁴⁾ Diese Berichte XIX, 2386.