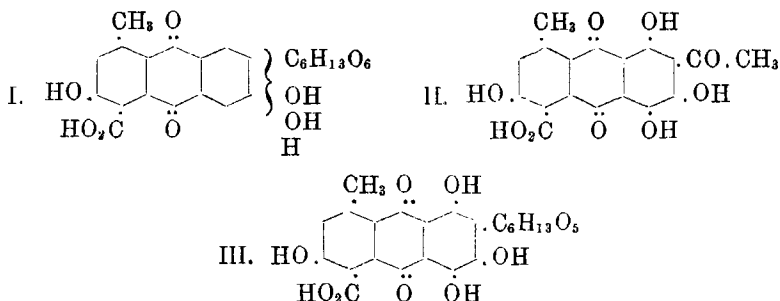


59. Otto Dimroth und Hans Kämmerer:
Über die Carminsäure.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. Februar 1920.)

Die letzten Arbeiten über die Carminsäure¹⁾ haben zu dem Ergebnis geführt, daß dieser Farbstoff der Gruppe der Oxy-anthrachinone zugehört, denn nach drei ganz verschiedenen Abbaumethoden — Kalischmelze, Spaltung mit Schwefelsäure und Zinkstaub-Destillation — waren Abkömmlinge des Anthrachinons bezw. Anthracens erhalten worden. Bis jetzt ist Art und Stellung der Substituenten nur bei dem einen der zwei zum Anthrachinon zusammengeführten Benzolkerne aufgeklärt, und zwar durch den oxydativen Abbau, der über Naphthochinon-Derivate (die 8-Methyl-2.6-dioxy-1.4-naphthochinon-3.5-dicarbonsäure und das Carminazarin) zur Cochenillesäure führt. Das damals aufgestellte Formelbild (I.) bedarf also noch des weiteren Ausbaues.



Inzwischen ist durch eine von O. Dimroth und R. Fick ausgeführte Untersuchung²⁾ die Konstitution des Kermesfarbstoffes aufgeklärt worden, er erwies sich als Derivat des Oxy-anthrapurpurins von der Formel II. Die Bearbeitung dieses Farbstoffes war in Angriff genommen worden³⁾, weil er ein sehr nahestehender, aber einfacher gebauter Verwandter der Carminsäure ist, und man hoffen durfte,

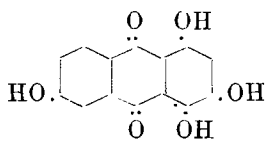
¹⁾ O. Dimroth, B. 42, 1611, 1735 [1909]; A. 399, 1 [1913].

²⁾ A. 411, 315 [1915].

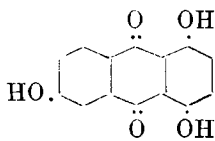
³⁾ B. 43, 1387 [1910]; A. 399, 43 [1913].

durch die Feststellung seiner Konstitution gleichzeitig in die Konstitution der Carminsäure hineinzuleuchten. Der Schluß, den man aus der Strukturformel der Kermessäure ziehen muß, ist bei der völligen Ähnlichkeit der Absorptionsspektren und der färberischen Eigenschaften der, daß auch die Carminsäure ein Substitutionsprodukt des Oxy-anthrapurpurins ist. Wenn das richtig ist, und wenn man ferner die Richtigkeit der von Liebermann, Höring und Wiedemann¹⁾ aufgestellten empirischen Formel der Carminsäure, $C_{22}H_{22}O_{13}$, voraussetzt, so gelangt man für die Carminsäure zum Formelbild III. Dies würde eine Kermessäure vorstellen, in welcher statt des Restes $COCH_3$ die Gruppe $C_6H_4O_3$ sitzt; es ist also zu prüfen, ob die Carminsäure tatsächlich das Verhalten eines Oxy-anthrapurpurins zeigt, und es ist ferner die Konstitution der 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu ermitteln. Von diesen zwei Aufgaben wird in dieser Abhandlung die erste gelöst.

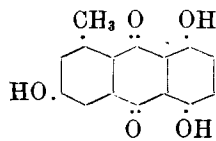
Wie das Purpurin durch Zinkstaub und Eisessig zu Chinizarin reduziert wird, so kann das Oxy-anthrapurpurin (IV.), das ja ein substituiertes Purpurin ist, zu Oxy-chinizarin, dem 1.4.6-Trioxanthrachinon (V.) reduziert werden²⁾, und auch die Kermessäure verliert bei derselben Behandlung die in β -Stellung befindliche Hydroxylgruppe des Purpurinkernes³⁾. Bei der nachfolgenden Oxydation der intermediär gebildeten Leukoverbindung mit heißer Schwefelsäure wurde aber nicht nur die Leukoverbindung zum Anthrachinon oxydiert, sondern auch gleichzeitig die Carboxylgruppe und die $COCH_3$ -Gruppe abgespalten, und man gelangte zum 1-Methyl-3.5.8-trioxyanthrachinon (VI.).



IV.



V.



VI.

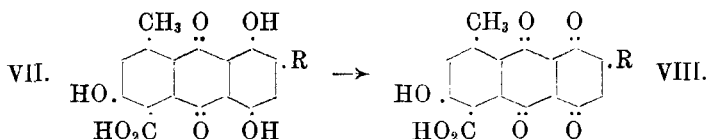
Reduziert man Carminsäure unter geeigneten Bedingungen mit Zinkstaub und Eisessig, oxydiert aber die Leukoverbindung nicht mit Schwefelsäure, sondern in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff, so erhält man einen neuen Farbstoff, den wir Desoxy-carminsäure (VII.) nennen, und der sich von der Carminsäure nur durch das Fehlen eines Sauerstoffatoms unterscheidet. Diese Desoxy-carminsäure läßt sich wie das Chinizarin zu einem Dichinon (VIII.) oxydieren, enthält also zwei Hydroxylgruppen in 1.4-Stellung, und aus dem

¹⁾ B. 33, 148 [1900].

²⁾ Dimroth und Fick, A. 411, 330 [1915].

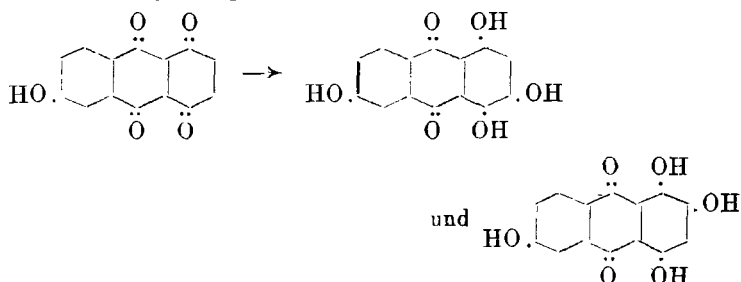
³⁾ Ebenda 332.

Chinon läßt sich mit der Thieleschen Methode — mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure — wieder Carminsäure erhalten, so wie man aus Chinizarinchinon Purpurin bekommt¹⁾).



Durch diese Reaktionen erweist sich die Carminsäure als Abkömmling des Purpurins, somit unter Berücksichtigung des anderen Benzolkerns als Abkömmling des Oxy-anthrapurpurins.

Auch das durch Reduktion des Oxy-anthrapurpurins erhaltene 1.4.6-Trioxo-anthrachinon ist, wie ich gemeinsam mit Hrn. Hilcken festgestellt habe, zu einem Chinon oxydierbar, bei der Behandlung mit Thieles Reagens erhält man aber aus diesem ein Gemenge von Oxy-anthra- und Oxy-flavopurpurin:

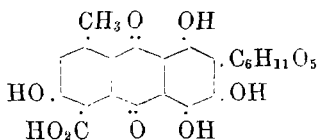


Wenn sich aus dem Chinon der Desoxy-carminsäure nicht zwei Isomere bilden, sondern nur Carminsäure, so stimmt dies völlig mit der von uns angenommenen Konstitutionsformel überein, da der in dem Chinonkern sitzende Rest für die Hydroxylgruppe nur die 3-Stellung übrig läßt. Um wenigstens zu einem ungefähren Bilde von dem Bau der 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Seitenkette zu kommen, mußte festgestellt werden, wie viel acetylierbare Hydroxylgruppen sie enthält. Schon v. Miller und Rhode²⁾ haben durch Behandlung der Carminsäure mit Essigsäure-anhydrid und Chlorzink oder Schwefelsäure eine völlig acetylierte Carminsäure hergestellt, und, indem sie der Carminsäure die Formel $C_{24}H_{22}O_{14}$ zugrunde legten, aus ihren Analysen auf das Vorhandensein von 8 Acetylgruppen geschlossen. Wir haben etwas höhere Acetylzahlen gefunden, die auch für die C_{22} -Formel das Vorliegen einer Octaacetylverbindung sicher machen. Außerdem

¹⁾ Dimroth und Schultze, A. 411, 345 [1915].

²⁾ B. 30, 1759 [1897].

Nun war oben der Carminsäure die von Liebermann, Höring und Wiedermann aufgestellte Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$ als der bisher wahrscheinlichste Ausdruck zugrunde gelegt worden, aus welcher dann, da nunmehr die andern Anthrachinon-Substituenten festgelegt sind, für die Seitenkette die Zusammensetzung $C_6H_{13}O_5$ folgt. Das könnte nur das einwertige Radikal eines Grenzkohlenwasserstoffs sein, in welches Sauerstoffatome unter Bildung von 5 Hydroxylgruppen eingeschoben sind. Da aber tatsächlich nur 4 Hydroxyle vorhanden sind, muß ein Sauerstoffatom ätherartig oder als Aldehyd- oder Keton-Sauerstoff gebunden sein, was mit der angegebenen Zusammensetzung nicht vereinbar ist. Man muß daraus schließen, daß die Seitenkette zwei Wasserstoffatome weniger enthält, die Carminsäure also nicht die Formel $C_{22}H_{22}O_{13}$, sondern $C_{22}H_{20}O_{13}$ besitzt. Auf rein analytischem Wege eine Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln zu treffen, ist schwierig, da die Prozentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff sich nur wenig unterscheiden (Ber. für $C_{22}H_{22}O_{13}$: C 53.44, H 4.47, für $C_{22}H_{20}O_{13}$: C 53.65, H 4.08). Wenn man alle vorliegenden Analysen durchprüft, findet man, daß sie ebenso gut, zum Teil besser mit der wasserstoffärmeren Formel übereinstimmen. Damit ergibt sich dann folgender Ausdruck für die Carminsäure:



¹⁾ Die Angabe (A. 299, 14), daß bei der Spaltung der Carminsäure mit heißer, mäßig konz. Schwefelsäure neben Trioxy-anthrachinon eine farblose Substanz erhalten werde, von welcher vermutet wurde, daß sie aus der Seitenkette stamme, hat sich als irrig erwiesen. Ganz reine Carminsäure gibt keine solche farblose Substanz; sie stammte aus kleinen Mengen Wachs, welche der Carminsäure oft hartnäckig anhaften und nur durch mehrstündige Chloroform-Extraktion zu beseitigen sind. Die durch Abbau der Carminsäure mit Permanganat neben Carminazarin erhaltene farblose Substanz (B. 43, 1026 [1910]) muß noch näher untersucht werden.

verfrüht; aus seiner Zusammensetzung kann man schließen, daß er der Zuckergruppe nicht zu ferne steht, wobei jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen ist, daß die Carminsäure durch Hydrolyse nicht gespalten wird, also kein Glykosid ist; die Seitenkette sitzt also jedenfalls mit Kohlenstoffbindung am Anthrachinonkern fest. Die Annahme lag nahe, diese zuckerähnliche Seitenkette werde asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten und somit der Carminsäure optische Aktivität verleihen. So eingehend auch die Carminsäure studiert worden ist, so ist sie doch noch nicht auf optische Aktivität geprüft worden. Da ihre Lösungen für Natriumlicht undurchlässig sind muß man im Bereich der größten Lichtdurchlässigkeit auf Aktivität prüfen, und es ergab sich tatsächlich; daß bei einer Wellenlänge von $645 \mu\mu$ die wäßrige Lösung des Farbstoffes die Ebene des polarisierten Lichtes stark nach rechts dreht (spez. Drehung = $+51.6^\circ$). Dagegen ist Kermessäure — und auch die weiter abseits stehende Laccainsäure — optisch inaktiv, woraus mit Sicherheit folgt, daß die Seitenkette, durch welche allein sich die Carminsäure von der Kermessäure unterscheidet, für die optische Aktivität verantwortlich ist.

Alle diese Ergebnisse stützen sich gegenseitig so sehr, daß die von uns aufgestellte Konstitution der Carminsäure als gesichert erscheinen muß. Eioige Bedenken¹⁾, welche C. und H. Liebermann gegen die Zugehörigkeit der Carminsäure zur Anthrachinongruppe geäußert haben, sind unschwer zu widerlegen: Daß die Carminsäure im Gegensatz zu andern Oxy-anthrachinonen wasserlöslich ist, versteht sich aus dem Zusammenwirken der Carboxylgruppe (auch die Kermessäure löst sich, wenn auch viel schwerer, in Wasser) und der zuckerähnlichen Seitenkette. C. und H. Liebermann weisen ferner auf die von ihnen entdeckte Eigenart der Carminsäure hin, beim Erhitzen über 145° oder bei Einwirkung heißer, konz. Bromwasserstoffsäure in wasserärmere, wasserunlösliche Verbindungen überzugehen, die noch den Farbcharakter der Carminsäure besitzen. Auch uns erscheint dieser Übergang in Anhydro-carminsäuren interessant und wichtig, und ein näheres Studium derselben kann vielleicht Aufklärung über die Konstitution der Seitenkette bringen. Wir zweifeln nicht, daß in dieser die Wasserabspaltung stattfindet, welche dann durch die Wegnahme der Hydroxylgruppen die Wasserunlöslichkeit der entstehenden Produkte zur Folge hat, während der Anthrachinonkern und damit der Farbcharakter unversehrt bleibt. Gerade unsere Formel läßt das viel besser verstehen als eine der früher aufgestellten.

¹⁾ B. 47, 1213 [1914].

Was schließlich den letzten Einwand betrifft, daß die schlechten Ausbeuten an Anthracen und Methyl-anthracen, die bei der Zinkstaub-Destillation erhalten werden, darauf hinweisen, daß der Anthracenring im Farbstoff nicht vorgebildet sei, sondern erst durch diese Operation gebildet werde, so ist allerdings richtig, daß bei einfacheren Anthrachinon-Derivaten die Ausbeuten besser sind. Aber höher hydroxylierte Oxy-anthrachinone sind darauf nicht untersucht mit Ausnahme der Kermessäure, die nur wenig bessere Ausbeuten gibt als die Carminsäure. Wir bleiben deshalb dabei stehen, daß die Resultate der Zinkstaub-Destillation mit zu den mannigfaltigen Beweisen für das Vorhandensein des Anthrachinonringes in der Carminsäure zu rechnen sind.

Versuche.

Desoxy-carminsäure.

4 g Carminsäure (>Kahlbaum<) werden unter Verreiben durch Kochen am Rückflußkühler in 160 ccm Eisessig gelöst, man gibt zu der allenfalls filtrierten Lösung 16 g Zinkstaub und kocht, bis die Lösung hellgelb geworden ist, was nach kurzer Zeit erreicht wird. Eine Probe, in alkalischer Lösung mit Luft zurückoxydiert, zeigt dann nicht mehr das Carminsäure-Spektrum. Dann wird in Kohlendioxyd-Atmosphäre vom Zinkstaub abfiltriert; man muß Luftzutritt zu der sauren Lösung sorgfältig vermeiden, da die Oxydation in saurer und alkalischer Lösung nicht nach derselben Richtung zu gehen scheint. Zur Aufarbeitung kann man in zweierlei Weise verfahren. Entweder man gibt zu der hellgelben fluorescierenden Lösung die Hälfte ihres Volums Äther, wobei die Zinkverbindung des Leukokörpers in hellgelben Flocken ausfällt; nach einigem Stehen bei 0° wird unter Luftausschluß filtriert, mit Äther nachgewaschen, dann in Wasser und Natronlauge gelöst und, wie unten angegeben, oxydiert. Man unterläßt die Isolierung der Leukoverbindung, dampft vielmehr die Reduktionslösung im Vakuum, indem man in die Capillare Kohlendioxyd einleitet, zur Trockne ein. Der hellgelbe Rückstand wird in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und bei Wasserbad-Temperatur durch Einleiten von Luft oxydiert (etwa 15 Minuten), bis die ursprüngliche rote Farbe in violett übergegangen ist und sich nicht mehr ändert. Dann wird mit Eisessig eben neutralisiert, bis die Farbe nach braun umschlägt. Die zum Kochen erhitzte Lösung wird mit Bleiacetat gefällt und nach 6 Stunden filtriert. Das Filtrat darf nur schwach gefärbt sein; andernfalls war zu viel Essigsäure zugegeben worden, und man muß dann die Ausfällung des Bleilackes durch einige Tropfen Ammoniak vervollstän-

digen. Der Bleilack wird durch wiederholtes Aufschlännen mit Wasser sehr sorgfältig ausgewaschen und in wäßriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei wird im Vakuum eingedampft, wobei es zweckmäßig ist, vor dem Verdampfen der letzten Mengen Wasser ein wenig Salzsäure zuzugeben, da der gewöhnlich nicht ganz aschefreie Rückstand sich sonst nicht völlig in Alkohol löst. Die heiß bereitete alkoholische Lösung des Abdampfrückstandes wird filtriert, auf dem Wasserbad abgedampft und im Exsiccator zur Trockne gebracht. Die so erhaltene rohe Desoxy carminsäure ist ein dunkelrotes Pulver, die Ausbeute beträgt 2.4 g.

Zur Reinigung stellt man die Acetylverbindung dar. Zu diesem Zwecke verreibt man 2.4 g mit 12 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach etwa 24-stündigem Stehen, zuletzt unter Eiskühlung, krystallisiert die Acetylverbindung in orangegelben Nadeln aus. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 245—250° unter Zersetzung.

Zur Acetylbestimmung — die dazu benützte Substanz war nochmals aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert und im Vakuum bei 65° getrocknet worden — verseifte man mit kohlensäure-freier Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre, übersäuerte mit Phosphorsäure und destillierte die Essigsäure ab.

0.2395 g Sbst.: 22.47 ccm $\frac{1}{10}$ -Barytwasser. — 0.1766 g Sbst.: 15.98 ccm. — 0.1831 g Sbst.: 16.77 ccm. — 0.1678 g Sbst.: 15.16 ccm.

$C_{22}H_{13}O_{12}(COCH_3)_7$. Ber.: 21.76; 16.04; 16.63; 15.24 ccm.

Die Acetylverbindung wird verseift, indem man 1 g derselben mit 40 ccm Alkohol unter Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure 1½ Stunden am Rückflußkühler kocht. Man verdampft die Lösung im Vakuum, läßt noch längere Zeit im Exsiccator neben Kali stehen und krystallisiert den Rückstand aus 50-proz. Alkohol um. Nach längerer Zeit krystallisieren daraus schöne gelbrote Nadeln aus. Man erhält aus 4 g Carminsäure 0.5 g reine Desoxy-carminsäure. Löslich in Alkohol und Pyridin, schwerer löslich in Wasser und Eisessig, unlöslich in Benzol und Essigäther. Charakteristisch ist die Farbe in Natronlauge und ihre Abhängigkeit von der Konzentration derselben. Löst man ein wenig der Substanz in 10-proz. Natronlauge, verdünnt die eine Hälfte dieser Lösung mit viel Wasser, die andere mit ebensoviel Natronlauge, so gleicht die wäßrige Lösung einer alkalischen Carminsäure-Lösung, die stark alkalische dagegen wird blau. Das synthetisch hergestellte 1.4.6-Trioxanthrachinon verhält sich ebenso. Auch alkalische Lösungen der Carminsäure und von Oxy-anthrapurpurin zeigen eine ähnliche Abhängigkeit der Farbe von der Hydroxyl-

Ionen-Konzentration, nur daß bei diesen Tetraoxy-anthrachinon-Derivaten der Farbumschlag nach blau erst bei viel größerer Alkali-Konzentration erfolgt. Mit 50-proz. Kalilauge sind auch bei diesen die Farbumschläge charakteristisch.

Die verdünnt-alkalische Lösung zeigt, mit dem Taschenspektroskop beobachtet, Absorptionsmaxima bei etwa 545 und 580 μ . Die Lösung der Desoxy-carminsäure in konz. Schwefelsäure ist carminrot und zeigt Banden bei 545 und 585 μ ; auf Zusatz von Borsäure wird die Farbe bläulichgrün, sie hat dann starke Bänder bei etwa 535 und 580 μ .

0.1293 g Sbst.: 0.2642 g CO_2 , 0.0551 g H_2O . — 0.1944 g Sbst.: 0.3946 g CO_2 , 0.0786 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{12}$. Ber. C 55.45, H 4.23.

Gef. » 55.74, 55.37, » 4.76, 4.52.

Carminsäure aus Desoxy-carminsäure.

Um Desoxy-carminsäure über das Chinon wieder in Carminsäure zurückzuverwandeln, acetyliert man zunächst alle Hydroxylgruppen mit Ausnahme der α -ständigen (siehe darüber die folgende Abhandlung), indem man 0.2 g mit 3 ccm Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa 1 Std. ist alles mit gelbroter Farbe in Lösung gegangen. Alsdann gibt man zur Oxydation etwas über ein Mol., nämlich 0.25 g, Bleitetraacetat zu und verreibt bei Zimmertemperatur, bis ein zuerst ausfallender Niederschlag eines Bleilackes wieder in Lösung gegangen ist. Die grünlichgelbe Lösung enthält nun das Dichinon der acetylierten Desoxycarminsäure, was daraus hervorgeht, daß durch Reduktion mit schwelliger Säure und nachherige Verseifung mit Alkali die Desoxy-carminsäure zurück-erhalten werden kann. Ohne das Chinon zu isolieren, gibt man zu der von geringen Spuren von unverändertem Bleitetraacetat abfiltrierten Lösung 5 Tropfen konz. Schwefelsäure und läßt einige Zeit stehen. Dann gießt man in Wasser, filtriert, löst die Substanz in heißem Methylalkohol und filtriert vom Bleisulfat ab. Aus dem Filtrat krystallisieren dann bei Zugabe von etwas Wasser Nadeln aus, die in allen Eigenschaften sich als identisch mit der Octaacetyl-carminsäure erwiesen. Zur Sicherheit wurde durch Verseifung Carminsäure und daraus wieder Hexaacetyl-carminsäure hergestellt und identifiziert.

Acetyl-derivate der Carminsäure.

Octaacetyl-carminsäure, $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_{13}(\text{COCH}_3)_8$. Zur Darstellung derselben haben wir Carminsäure mit der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure bei

Zimmertemperatur stehen lassen, bis sie mit braungelber Farbe völlig gelöst war, die Lösung in Eiswasser gegossen und das ausfallende Produkt aus 95-proz. Methylalkohol umkrystallisiert. Während v. Miller und Rhode, die bei höherer Temperatur acetylierten, ein Gemenge zweier Acetylverbindungen erhielten, die durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden mußten, bekamen wir sofort eine einheitliche Substanz von den Eigenschaften der v. Millerschen Octaacetylverbindung.

Zur Analyse trockneten wir sie im Hochvakuum bei 100° und haben bei der Verseifung die Vorsichtsmaßregel beobachtet, daß wir in einer Wasserstoff-Atmosphäre arbeiteten, da alkalische Carminsäurelösungen leicht durch Luftsauerstoff oxydiert werden, was dann zur Bildung von flüchtigen Säuren Veranlassung geben kann. Die überdestillierte Essigsäure wurde mit Barytwasser titriert. 0.7103 g Sbst.: 68.66 ccm $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)₂, ber. 68.46; 0.2232 g Sbst.: 21.31 ccm, ber. 21.51.

Hexaacetyl-carminsäure, C₂₂H₁₄O₁₃(COCH₃)₆. Wie in der nachfolgenden Arbeit mitgeteilt wird, setzen in Oxy-anthrachinonen die α -ständigen Hydroxylgruppen der Acetylierung einen viel größeren Widerstand entgegen als die β -ständigen; nach der von uns aufgestellten Carminsäure-Formel war deshalb zu erwarten, daß durch mildere Acetylierungsbedingungen eine Hexaacetyl-carminsäure erhalten wird, die sich wie das Chinizarin zu einem Dichinon oxydieren läßt. Sehr glatt läßt sich diese Hexaacetyl-carminsäure auf folgende Weise darstellen: 4 g reine Carminsäure werden mit 40 ccm Essigsäure-anhydrid ohne Katalysator auf dem Wasserbad unter Umschütteln erwärmt; sie lösen sich im Laufe etwa 1 Std. auf. Man erwärmt weiter, in dem man von Zeit zu Zeit Proben nimmt und in Wasser gießt. Wenn die wäßrige Lösung nur mehr ganz schwach angefärbt wird, was nach ungefähr 2½ Stdn. erreicht ist, kühlt man ab, gießt in 400 ccm Eiswasser, saugt das nach mehreren Stunden erstarrte Produkt ab, löst in kochendem Alkohol und gibt so viel Wasser zu, daß eben ein Niederschlag entsteht. Beim Erkalten krystallisiert die Hexaacetylverbindung in gelbroten kugligen Krystallaggregaten aus; sie ist in Eisessig, Essigester, Aceton und Chloroform löslich, in Wasser und Ligroin unlöslich. Sie sintert bei 170° unter Zersetzung zusammen. Eine Probe, in Essigester gelöst und mit Natriumacetat-Lösung durchgeschüttelt, darf diese nur ganz blaßrot anfärben; eine stärkere Färbung verrät Beimengung niedrigerer Acetylierungsstufen.

0.2233 g verbrauchten zur Neutralisation der abgespaltenen Essigsäure 17.94 ccm $\frac{n}{10}$ -Ba(OH)₂, ber. 17.99.

Gibt man zu einer Lösung der Hexaacetylverbindung in Eisessig die berechnete Menge Bleitetraacetat, so hellet sich die ursprüng-

lich dunkelorange-rote Lösung auf, wird schließlich grünlichgelb und enthält nun das Dichinon. Reduktion mit schwefliger Säure liefert das Ausgangsmaterial zurück. Ähnlich wie das Dichinon der Carminsäure selbst ist aber auch seine Acetylverbindung so wenig stabil, daß es nicht in reinem Zustande gefaßt wurde. Wasser fällt aus der Eisessiglösung die Substanz in Form eines hellgelben Niederschlags aus, der aber schon beim Trocknen auf Ton sich bald rot färbt.

Durch einen Überschuß von Bleitetraacetat wird das Chinon in Eisessiglösung sehr langsam weiter oxydiert, und man gelangt zu einem Punkte, bei dem das Carminsäure-Molekül völlig aufgespalten ist. Mit vielen Mühen gelang es, aus dieser Lösung einen nahezu farblosen, sehr leicht wasserlöslichen Stoff zu isolieren, von dem wir annehmen, das er aus der Seitenkette des Farbstoffes stammt. Es ist uns aber nicht gelungen, denselben zur Krystallisation zu bringen.

Optische Aktivität der Carminsäure.

Zur Untersuchung diente ein Polarisationsapparat nach Landolt mit Nernstlicht-Beleuchtung und vorgeschaltetem geradsichtigem Spektroskop; die Wellenlänge wurde aus den Skalenteilen des Apparates durch Intrapolation ermittelt. Bei Wellenlänge $645\text{ }\mu\mu$ ist die Durchsichtigkeit einer etwa 1-proz. Carminsäurelösung genügend, immerhin sind die Ablesungen nicht ganz scharf.

0.1546 g Sbst. in 14.9354 g Wasser, Dichte 1.0033, 1-dm-Rohr, Temp. 15° , $\alpha = +0.54^{\circ}$. — 0.1181 g Sbst. in 11.9406 g Wasser, Dichte 1.0032, 1-dm-Rohr, Temp. 15° , $\alpha = +0.51^{\circ}$.

$$[\alpha]_{645}^{15} = +51.99, 51.27, \text{ Mittel } 51.6^{\circ}.$$

Octaacetyl-carminsäure konnte in Chloroformlösung bei der D-Linie untersucht werden: 0.3242 g Sbst. in 13.2088 g Chloroform, Dichte 1.4821, $\alpha = +2.93^{\circ}$.

$$[\alpha]_D^{18} = +80.55^{\circ}.$$

Auch die Desoxy-carminsäure erwies sich als stark optisch aktiv, die Kermessäure und die Laccainsäure, in Form ihrer Acetylverbindungen untersucht, als völlig inaktiv.