

Über das Fett der Cochenille.

Von E. Raimann,

Professor an der Landes-Oberrealschule in Kremsier.

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. November 1885.)

Zur Darstellung des Farbstoffes der Cochenille schien es mir zweckmässig, vorher durch gegen den Farbstoff indifferente Lösungsmittel vorhandenes Fett und eventuell andere Körper zu entfernen. Ich habe die Cochenille, nachdem dieselbe im trockenen Luftstrom bei 100° von Feuchtigkeit ¹ befreit war, mit warmen Äther im Extractionsapparate behandelt. Es wurde eine tief roth gefärbte Lösung erhalten, welche nach dem Abdestilliren des Äthers eine ebenso gefärbte Fettmasse² hinterliess. Dieses Fett war in Petroleumäther mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes löslich. Die Farbe dieser Lösung war der der ätherischen gleich. Dieses Fett bildet nun zunächst den Gegenstand meiner Untersuchung, welche ich hiemit der kais. Akad. der Wissenschaften vorzulegen die Ehre habe.

Über das Fett der Cochenille findet sich in der älteren Literatur eine Arbeit von Peletier und Caventou,³ welche aber trotz ihrer Weitläufigkeit keinen nennenswerthen analytischen Daten enthält. In den Comptes rendus finden sich ferner einige Analysen von verschiedenen Cochenillesorten von Cl. Mène⁴, welcher die Mengen vorhandenen Stearins und Margarins bis auf $\frac{1}{1000}$ % angibt.⁵

¹ Eine graue Cochenille gab 8·40/0, eine schwarze Cochenille 6·50/0 Feuchtigkeit.

² Eine graue Cochenille gab 12·10/0, eine schwarze Cochenille 14·30/0 in Äther lösliches Fett.

³ Annales de Chimie et de Physique. T. 8, 1818.

⁴ Comptes rendus 68. p. 666.

⁵ Die Angaben sind umsomehr befremdlich, da sich, wie ich zeigen werde, weder Stearin noch Margarin in der Cochenille findet.

Die ausführliche Arbeit war mir nicht zugänglich, wesshalb ich mich mit der Anführung dieses Auszuges begnüge. Endlich brachte das letzte Heft der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, während meine Arbeit dem Abschlusse nahe war, einige Angaben von Liebermann.¹

Da aber die eben genannte Arbeit meine vorliegende Abhandlung doch nur zum Theil berührt, so glaube ich mich zur Veröffentlichung meiner Resultate berechtigt.

Das rohe Fett stellt eine tiefrothe Masse von schmalzartiger Consistenz vor. Durch Waschen mit Wasser gelingt es nicht, demselben den aufgelösten Farbstoff zu entziehen, da dasselbe mit Wasser beim Rühren eine homogene Masse bildet, aus der sich selbst bei längerem Erhitzen das Fett nicht abscheiden lässt. Eine Reinigung des Fettes gelingt hingegen leicht, wenn man die ätherische Lösung mit Wasser schüttelt. Das dann erhaltene Fett stellt eine bräunlich gefärbte Masse dar, in welcher sich nach kurzer Zeit eine körnige Ausscheidung in reichlicher Menge bildet. Diese Körnchen bestehen aus büschelförmig vereinigten nadelförmigen Kryställchen. Die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung geschüttelt, trennt sich allmähig. Die klare ätherische Lösung ist von bläulichgrüner Farbe. Die klare Unterlauge gab beim Ansäuern mit ClH eine bräunlich gefärbte Fettabcheidung, was darauf hindeutet, dass sich freie Fettsäuren darin finden.

Zur Analyse² wurde das Fett mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von Alkohol verseift. Die Verseifung geht ziemlich leicht von statten. Aus der erhaltenen Seifenlösung wurden nach dem Abdampfen des Alkohols die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und wiederholt mit Wasser umgeschmolzen. In der Unterlauge konnte nach dem Abdampfen und der Behandlung mit Alkohol Glycerin leicht nachgewiesen werden. Der Nachweis erfolgte nur qualitativ. Flüchtige Fettsäuren konnten hingegen in der Unterlauge bei der angewandten Fettmenge von 230 Grm. nicht nachgewiesen werden. Der Nachweis wurde in der üblichen Weise im Destillate versucht.

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XVIII. Jahrg., pag 197b.

² Es wurde das dunkel gefärbte Fett verwendet.

Die abgeschiedenen Fettsäuren wurden abermals mit Kaliumhydroxyd verseift und die erhaltene Seifenlösung wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdampfen der Lösung hinterblieb eine gelbe wachsähnliche Masse von eigenthümlich aromatischem Geruche. Der Rückstand wurde zu wiederholten Malen mit verdünnter Lösung von KOH heiss gewaschen. Die schliesslich bleibende Menge desselben betrug 6·7 Grm. aus 2 Kg. Cochenille.

In heissem Alkohol löst sich die Masse fast vollständig. Beim Abkühlen erhielt ich eine voluminöse Ausscheidung mikroskopisch kleiner nadelförmiger Krystalle, denen der eigenthümliche Geruch anhaftet. Abfiltrirt und abgepresst, hinterblieb eine lockere weisse Masse, deren Schmelzpunkt bei 66·6°C. liegt.

0·2922 Grm. gaben bei der Verbrennung	0·3610 Grm. Wasser,	
	entsprechend	13·7% H
und 0·8901 Grm. CO ₂ entsprechend		83·1 C
0·3002 Gr. gaben 0·3722 Gr. H ₂ O, entsprechend	13·8	H
und 0·9154 Grm. CO ₂ entsprechend		83·2 C
somit im Mittel	83·15	C
und	13·75	H

Die Formel C₃₆H₇₂O verlangt:

Gefunden	Berechnet
C..... 83·1%	83·15
H..... 13·8	13·75

Die gebliebene alkoholische Mutterlauge gab, nachdem der Alkohol zum grössten Theile abgedampft war, auf Zusatz von Wasser eine starke Trübung unter gleichzeitiger Abscheidung einer halbfesten Masse. Aus der mit viel Wasser versetzten Lösung wurde durch Schütteln mit Äther wieder der ausgeschiedene Körper in Lösung gebracht. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb ein trübes Öl, dass sich beim Erhitzen auf 100° vollständig klärte, beim Abkühlen zu einer durchscheinenden Masse erstarrte, die schon bei Handwärme schmolz.

0·3771 Grm. gaben bei der Verbrennung	0·4048 Grm. H ₂ O	
	entsprechend	11·8% H
und 1·1153 Grm. CO ₂ , entsprechend		80·7 C

0·2886 Grm. gaben 0·3082 Grm. H_2O , entsprechend 11.9% H
und 0·8561 Grm. CO_2 , entsprechend 80.9% C

Im Mittel C = 80.8% , H = 11.85% .

Für die Formel $C_{15}H_{26}O$ ergibt sich berechnet: C = 81.1% ,
H = 11.7% .

Aus der mit Äther ausgeschüttelten Seifenlösung wurden nun die Fettsäuren durch ClH in Freiheit gesetzt. Dieselben erwiesen sich in Alkohol ziemlich leicht löslich. Die verdünnte alkoholische Lösung wurde durch Bleiacetatlösung gefällt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, abgepresst und nochmals mit Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der Bleiniederschlag im Extractionsapparate mit warmem Äther behandelt. Es liess sich durch Äther eine kaum nennenswerthe Menge ausziehen.

Nun wurden die Bleisalze mit einer Lösung von Kaliumcarbonat gekocht, und die gebildete Seifenlösung heiss vom $PbCO_3$ abfiltrirt, durch ClH die Fettsäuren abgeschieden und mit Wasser umgeschmolzen. Die alkoholische Lösung der Fettsäuren wurde nun der fractionirten Fällung mit Bleiacetat unterworfen. Ich erhielt fünf Fractionen, aus denen wieder, wie oben angegeben, die Fettsäuren abgeschieden wurden.

Fraction I Schmelzpunkt = 52.5° , Erstarrungspunkt 48.5° C.
0·3307 Grm. gaben 0·8924 CO_2 , entsprechend . . . 73.6% C
und 0·3623 H_2O , entsprechend 12.2% H
für $C_{14}H_{28}O_2$ berechnet: C = 73.68% , H = 12.28% .

Fraction V Schmelzpunkt 50.5° C., Erstarrungspunkt 46.0° C.
mit Fraction III und IV vollkommen übereinstimmend.

0·2875 Grm. gaben 0·7722 CO_2 , entsprechend . . . 73.3% C
und 0·3187 H_2O , entsprechend 12.3% H
für $C_{14}H_{28}O_2$ berechnet: C = 73.68% , H = 12.28% .

Es bestanden somit die einzelnen Fractionen trotz ihrer differenten Schmelzpunkte doch nur aus derselben Säure. Durch Umkrystallisiren der drei letzten Fractionen erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 51.5° C., der Erstarrungspunkt auf 47.0° C.

Nochmaliges Umkrystallisiren ergab als Schmelzpunkt 50.5° ,
Erstarrungspunkt 46.5° C.

Die auffallende Erscheinung, dass nach abermaligem Umkrystallisiren der Schmelzpunkt um 1° sank, liess vermuthen, dass sich eine geringe Menge des flüssigen Äthylesters der Myristinsäure gebildet habe. Ich habe daher die letzte Portion nochmals durch längeres Kochen mit KOH verseift, durch ClH die Fettsäure wieder abgeschieden, längere Zeit auf 100° erhitzt und abermals den Schmelzpunkt bestimmt.

Gefunden wurde wieder Schmelzpunkt 50.5°C. , Erstarrungspunkt 46.5°C.

In den Lehrbüchern findet sich unter den Eigenschaften der Myristinsäure angegeben: Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 53.8°C. Ich erhielt büschelförmige vereinigte nadelförmige Krystalle. Die Möglichkeit einer mit der Myristinsäure isomeren Säure wäre allerdings nicht ausgeschlossen.

Die alkoholischen Filtrate von der Fällung der Fettsäuren mit Bleiacetat wurden durch Zusatz von Ammoniumcarbonat von dem überschüssig zugesetzten Blei befreit, nach dem Filtriren der Alkohol zum grössten Theile abdestillirt. Auf Zusatz von Wasser schied sich eine ölige Flüssigkeit ab. Durch Zusatz von Ammon wurde das Öl verseift, die gebildete klare Seifenlösung wurde nun durch Bleiacetat gefällt. Der erhaltene zähe, fadenziehende Niederschlag, getrocknet, löste sich leicht und fast vollständig im Äther. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand mit Kaliumcarbonatlösung gekocht, heiss filtrirt, mit Essigsäure neutralisirt, mit Ammon wieder schwach übersättigt und mit BaCl_2 gefällt. Der Niederschlag ballte sich zu einer zähen Masse zusammen. Abfiltrirt und gewaschen wurde er über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Nach einiger Zeit wird der Niederschlag zerreiblich. Die trockene Masse wurde mit absolutem Alkohol ausgekocht und von dem geschmolzenen Rückstande die klare Lösung abgegossen. Beim Erkalten setzte sich ein vollkommen amorpher Niederschlag ab. Abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, ergab die Barytbestimmung folgendes Resultat:

0.2350 Grm.	gaben	0.0937 BaSO_4 ,	entsprechend	23.4%	Ba
0.3620	„	„	0.1440 BaSO_4 ,	„	23.4 Ba
für $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2)_2$ berechnet sich 23.34% Ba.					

Dieses unerwartete Resultat und die Beschaffenheit des beim Auskochen gebliebenen Rückstandes liessen eine Umwandlung des Barytsalzes in das Kaliumsalz wünschenswerth erscheinen, um fractionirt zu fällen. Der beim Auskochen gebliebene Rückstand wurde daher wieder durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumcarbonat in die Kaliumsalze verwandelt, die Lösung mit Essigsäure neutralisirt und am Wasserbade eingedampft.

Ein Theil *a* wurde in absolutem, der andere Theil *b* in 85% Alkohol gelöst.

a) Mit wenig Ammoniak übersättigt, dann mit einer geringen Menge einer Lösung von Baryumacetat versetzt, erhielt ich beim Abkühlen einen zum Theil krystallisirten Niederschlag.

0·3717 G. gaben über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet 0·2215 BaSO_4 , entsprechend 34·0% Ba.

Dieser Niederschlag wurde nun mit 85% Alkohol ausgekocht. Nach dem Abkühlen erhielt ich einen amorphen Niederschlag.

0·1650 G. gaben 0·0665 BaSO_4 , entsprechend 23·7% Ba.

Nach weiterem Zusatz von Baryumacetat zum Filtrate *a* erhielt ich einen vollkommen krystallisirten Niederschlag, welcher sich als Baryumacetat erwies.

Es wurde daher aus der Lösung *a* durch Baryumacetat nur eine Ölsäure gefällt, deren Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ entspricht. Von der rückständigen Lösung wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, mit Wasser verdünnt und durch CaH eine ölige Flüssigkeit in Freiheit gesetzt. Mit Wasser gewaschen und über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet.

0·2952 Grm. gaben 0·2983 H_2O , entsprechend.. 11·3% H
und 0·7885 CO_2 „ .. 73·4 C

0·4006 Grm. gaben 0·3982 H_2O , entsprechend.. 11·0 H
und 1·0722 CO_2 „ .. 73·0 C

im Mittel 73·2% C und 11·15% H für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$, berechnet
72·7% C und 11·1% H.

Mit Ammon verseift, gab BaCl_2 in wässriger Lösung eine zähe, sich ballende Masse, welche mir zu einer Barytbestimmung nicht geeignet schien.

Der Antheil *b* in 85% Alkohol gelöst, gab auf Zusatz von Baryumacetatlösung nach dem Abkühlen einen amorphen Niederschlag, welcher über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet wurde.

0.1773 Gr. gaben 0.0710 Gr. BaSO_4 entsprechend 23.6% Ba
 0.2140 „ „ 0.0857 „ „ 23.5 Ba.

Auch dieser Niederschlag stimmt wieder mit dem früher gefundenen Baryumsalz einer Ölsäure von der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$. Auf weiteren Zusatz von Baryumacetat zum Filtrate von obigem Niederschlag entstand keine Fällung mehr. Nun wurde der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, zur rückständigen Lösung Ammon hinzugefügt. Beim Abkühlen schied sich eine zähe Masse ab. In Folge der physikalischen Beschaffenheit dieses Niederschlages unterliess ich die Barytbestimmung. Ich kochte vielmehr den Rückstand mit einer Lösung von K_2CO_3 und schied aus dieser Lösung durch ClH eine ölige Flüssigkeit ab. Über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet, gaben:

0.3945 Grm. — 0.3977 Grm. H_2O entsprechend .. 11.2% H
 und 1.0542 „ CO_2 „ .. 72.8 C
 0.3295 Grm. gaben 0.3367 Grm. H_2O entsprechend 11.3% H
 und 0.8833 „ CO_2 „ 73.1 C

Im Mittel: C = 73.05%, H = 11.25%. Für $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ berechnet C = 72.72%, H = 11.11%.

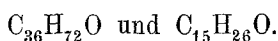
Übereinstimmend mit dem früher gefundenen Resultate.

Das Ergebniss der Untersuchung des Fettes der Cochenille ist sonach folgendes:

1. Von festen Fettsäuren ist nur Myristinsäure oder eine damit isomere Säure vorhanden und zwar als normaler Ester.

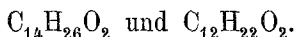
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2)_3$ nach einer Analyse (der aus heissem Alkohol erhaltenen Krystallisation des Fettes) von Liebermann.¹

2. Zwei, vielleicht alkoholartige Körper von der Zusammensetzung:



¹ Berichte der deutsch-chem. Gesellsch. XVIII. Jahrg. pag. 1982.

3. Zwei der Ölsäurereihe angehörige Verbindungen, welche bis nun nicht bekannt sind, und zwar:



Die mit Äther extrahirte Cochenille wurde nun mit warmen CS_2 im Extractionsapparate behandelt. Schon beim Abkühlen der Lösung zeigte sich eine reichliche Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Nach dem Abdestilliren des CS_2 hinterblieb eine bröckliche röthliche Masse.¹ Mit Petroleumäther digerirt, liess sich eine geringe Menge Fett und der grösste Theil des Farbstoffes entfernen.

Es hinterblieb eine atlasglänzende Masse, welche in heissem Benzol und Eisessig ziemlich leicht löslich ist, und daraus beim Abkühlen in feinen nadelförmigen, mikroskopisch kleinen Krystallen anschießt. Da die physikalischen Eigenschaften mit dem von Liebermann in ähnlicher Weise erhaltenen Körper übereinstimmen, dieser Körper aber bereits Gegenstand der Untersuchung von dem genannten Forscher war, so habe ich von einer weiteren Untersuchung dieses Körpers Abstand genommen. Da nun diese als Coccerin² bezeichnete Substanz in kaltem Äther nicht, in warmem sehr wenig und auch im Petroleumäther unlöslich ist, so erklärt sich daraus der geringe Rückstand, der beim Behandeln des mit warmem Äther extrahirten Fettes beim Lösen in Petroleumäther hinterblieb, wovon ich eingangs Mittheilung machte.

¹ Aus einer grauen Cochenille erhielt ich 2.48%, aus einer schwarzen 2.37%.

² Berichte der deutschen chem. Gesellsch. XVIII. Jahrg., pag. 1977.
