

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen, Jahrgang 1877, Heft 1, Januar.

Bulletin de la Société chimique de Paris, No. 3.

Maandblad voor Natuurwetenschappen No. 5.

Revue scientifique No. 82, 88.

Der Schriftführer:  
A. Oppenheim.

Der Vorsitzende:  
A. W. Hofmann.

## Mittheilungen.

### 64. Jul. Jobst u. O. Hesse: Ueber einige Bestandtheile der Cotorinden.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Die weitere Untersuchung der in letzter Zeit in Deutschland importirten Coto-Rinde hat uns, wie in einer vorläufigen Mittheilung darüber<sup>1)</sup> schon angedeutet wurde, in den Besitz von mehreren Stoffen gebracht, die in mancher Beziehung von Interesse sein dürften. Man erhält diese Substanzen durch Extraction der zerkleinerten Rinde mit Aether. Dabei resultirt eine gelbbraune Lösung, welche nach Entfernung des Aethers einen braunen, harzigen Rückstand liefert, der nach einiger Zeit eine reichliche Krystallisation zeigt.

Diese Krystallmasse besteht vorzugsweise aus Paracotoin, Oxyleucotin und Leucotin, welche durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol getrennt werden können.

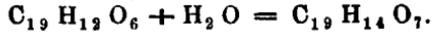
Paracotoin  $C_{19}H_{12}O_6$  bildet gelbe Blättchen, leicht löslich in Chloroform, Aether und kochendem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, Benzin, Petroläther und kochendem Wasser. Aus letzterer Lösung wird es bei deren Erkalten in fast farblosen Blättchen erhalten. Es reagirt in alkoholischer Lösung nicht auf Lackmuspapier und ist geschmacklos. In Ammoniak löst es sich nicht; aus heisser alkohol-ammoniakalischer Lösung krystallisirt es unverändert. In verdünnter Kali- oder Natron-Lauge löst es sich mit gelber Farbe, jedoch nur in geringer Menge.

Paracotoin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, welche beim Erwärmen dunkler wird. Concentrirte Salpetersäure nimmt es ebenfalls mit gelber Farbe auf, indess wird die Farbe dieser Lösung beim Erwärmen heller. Eisenchlorid reagirt nicht auf Paracotoin, auch gelang es nicht, daraus mittelst Braunstein und Schwefelsäure Benzolchinon noch ein anderes Chinon darzustellen.

Das Paracotoin schmilzt bei  $152^{\circ}$  (uncorr.) zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrt. In höherer Temperatur sublimirt es in gelben, glänzenden Blättchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1638.

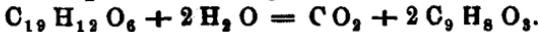
Barytwasser verwandelt es in Paracotoinsäure  $C_{19}H_{14}O_7$ , entsprechend der Gleichung



Diese Säure bildet ein dem Chromgelb an Farbe gleichkommendes amorphes Pulver, das sich leicht in Aether und Alkohol, fast gar nicht in heissem Benzin löst. Die alkoholische, deutlich sauer reagirende Lösung hinterlässt die Säure beim Verdunsten amorph. Dieselbe Säure entsteht aus dem Paracotoin, wenn dasselbe mit verdünnter Kalilauge gekocht oder auch nur bis auf  $80^\circ$  erwärmt wird. Daneben bilden sich aber noch einige andere Produkte in geringer Menge, von welchen wir das eine Paracumarhydrin nennen.

Das Paracumarhydrin  $C_9H_8O_2$  entweicht, falls die Lösung gekocht wird, mit den Wasserdämpfen. Dasselbe bildet zarte, weisse, bei  $85^\circ$  (uncorr.) schmelzende Blättchen, welche sich in Alkohol und Aether leicht, wenig in heissem Wasser lösen. Aus letzterem scheiden sich beim Erkalten wieder Blättchen aus.

Die Entstehung des Paracumarhydrins aus dem Paracotoin mag vielleicht nach folgender Gleichung stattfinden:



Das Paracumarhydrin besitzt einen an Cumarin erinnernden Geruch; wenn es schnell erhitzt wird, so macht sich auch der Geruch nach Gaultheriaöl und Bittermandelöl bemerkbar.

Versucht man von neuem, es mit den Wasserdämpfen zu destilliren, so bemerkt man, dass nur ein kleiner Theil davon übergeht, während der grössere Theil im Destillationsgefäss, in Wasser gelöst, zurückbleibt. Durch Ausschütteln dieser wässrigen Lösung mit Aether und Verdunsten des letzteren werden weisse, blättrige Krystalle von äusserst angenehmem Geruch erhalten, welche bei  $81 - 82^\circ$  schmelzen. Dieselbe Substanz entsteht auch bei Behandlung des Paracumarhydrins mit Chlorzink. Augenscheinlich verliert das Paracumarhydrin in beiden Fällen Wasser und bildet sich das der Paraoxybenzoesäure entsprechende Paracumarin.

Wir haben diese Substanz mit Cumarin verglichen, fanden aber, dass sich beide Substanzen nur im Geruche gleich sind. Während sich das Cumarin aus verdünntem Alkohol in vierseitigen Prismen abscheidet, bildet die von uns als Paracumarin angesprochene Substanz glänzende Blättchen. Auch ist der Schmelzpunkt des Cumarins ein anderer. Zwenger und Bodenbender<sup>1)</sup> fanden denselben an Cumarin, aus *Melilotus officinalis* dargestellt, zu  $67^\circ$ , Perkin<sup>2)</sup> bei dem aus Acetosalicylaldehyd zwischen  $67$  und  $67,5^\circ$ . Unsere Probe von Cumarin, welche ganz bestimmt kein künstliches war, kam

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 126, S. 261.

<sup>2)</sup> Ibid. 147, S. 282.

zwischen 70 und 71° ins Schmelzen. Vermuthlich war unser Cumarin Buttersäure-Cumarin, das nach Perkin ebenfalls zwischen 70 und 71° schmilzt.

Wahrscheinlich geht das Paracumarhydrin bei geeigneter Behandlung mit Kalilauge in Paracumarsäure über. Wir haben in der That bei der eben angeführten Zersetzung des Paracotoins eine Säure erhalten, welche, in kleinen Nadeln krystallisirbar, gegen 200° schmilzt, also nahezu bei derselben Temperatur wie nach Tiemann und Mendelsohn<sup>1)</sup> die Paracumarsäure. Uebrigens bildete unsere Säure gelbe Krystalle und gab bei der Verbrennung nur 60,91 pCt. C und 4,05 pCt. H. (Paracumarsäure verlangt 65,88 pCt. C und 4,87 pCt. H.)

Wenn Paracotoin mit Kaliumhydroxyd geschmolzen wird, so entwickelt sich nur ein schwacher Geruch nach Paracumarhydrin, dagegen bildet sich unter Wasserstoffentwicklung in nicht unbedeutender Menge eine Säure, welche in manchen Dingen wie z. B. im Verhalten zu Eisenchlorid mit der Protocatechusäure übereinkommt, in andern aber davon verschieden ist. Wir haben die procentische Zusammensetzung dieser Säure noch nicht ermittelt.

Ausser dieser Säure entsteht beim Schmelzen des Paracotoins mit Kaliumhydroxyd noch eine flüchtige Säure (anscheinend Ameisensäure) und bei unvollkommener Zersetzung auch eine braune Harzsäure.

Oxyleucotin  $C_{21}H_{20}O_7$ . — Die Trennung desselben von dem Leucotin bietet wegen der grossen Löslichkeit des letzteren in Alkohol keine Schwierigkeit dar; von den letzten Resten Paracotoins befreit man es zweckmässig durch erwärmte, verdünnte Kalilauge, welche das Paracotoin löst, beziehungsweise zersetzt.

Das aus Alkohol krystallisirte Oxyleucotin bildet dicke, schwere, weisse Prismen, vierseitig mit schräger Abstumpfung an den Enden, schmelzbar bei 133° (uncorr.). Das geschmolzene Oxyleucotin erstarrt beim Erkalten amorph; kleine Mengen davon verflüchtigen sich anscheinend unverändert, ohne indess ein Sublimat zu bilden.

Es löst sich leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Aether, wenig in kaltem Alkohol, gar nicht in kaltem Wasser und in Alkalien. Es ist geschmacklos, neutral und bewirkt in chloroformischer Lösung keine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelgelber Farbe auf, welche beim Erwärmen dunkelsafrangelb wird.

Concentrirte Salpetersäure löst es beim Erwärmen mit blaugrüner Farbe und lässt ein bläulichschwarzes Harz entstehen, welches sich in Alkohol ebenfalls mit blaugrüner Farbe löst, doch verwandelt letztere Lösung ihre Farbe bald in rothbraun.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, S. 66.

Schmelzendes Kaliumhydroxyd erzeugt aus dem Oxyleucotin eine eisengrünende, krystallisirbare Säure, welche von der Protocatechusäure ebenfalls verschieden ist.

Leucotin (zusammengezogen aus: Leukocotoin),  $C_{21} H_{20} O_6$ , gleicht dem Oxyleucotin bezüglich seines Verhaltens zu Schwefelsäure und zu Salpetersäure, löst sich dagegen sehr leicht in Alkohol, Benzin und Aether, bildet sehr zarte, leichte, weisse Prismen und schmilzt schon bei  $97^{\circ}$  (uncorr.). In chloroformischer Lösung zeigt es ebenfalls kein Drehungsvermögen.

Es findet sich in der fraglichen Cotorinde in grosser Menge vor.

Hydrocotoin  $C_{22} H_{20} O_6$  bleibt in der alkoholischen Mutterlauge gelöst, welche bei der Gewinnung des erstgenannten Krystallgemisches von Paracotoin, Oxyleucotin und Leucotin resultirt. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Harz, dem durch sehr verdünnte Aetzlauge das Hydrocotoin entzogen werden kann. Ueberschüssige Salzsäure erzeugt dann in dieser Lösung einen röthlichgelben, flockigen Niederschlag. Dieser wird in wenig heissem Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten desselben Hydrocotoin krystallisirt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann.

Das Hydrocotoin wird auf diese Weise in glänzenden, blassgelben Prismen, aus kochendem Wasser in zarten, weissen Nadeln erhalten. Es ist neutral, geschmacklos und zeigt in Chloroform-Lösung bei  $p = 2$  und  $t = 15^{\circ}$  ebenfalls keine Ablenkung der Ebene des polarisirten Lichtes. Bei  $98^{\circ}$  (uncorr.) schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren, selbst durch Kohlensäure gefällt.

Concentrirte Schwefelsäure löst es gelb, Salpetersäure beim Erwärmen purpurroth.

Beim Verdünnen der letzteren Lösung mit Wasser scheidet sich ein purpurrother, anscheinend amorpher Niederschlag ab, der sich mit der gleichen Farbe in kaltem Alkohol löst.

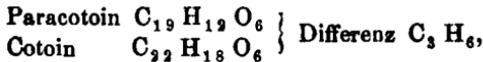
Das Hydrocotoin entwickelt beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure oder beim Verbrennen seines Bleisalzes einen an Hyacinthen erinnernden Geruch. Dadurch unterscheidet es sich von allen in dieser Mittheilung besprochenen Verbindungen. —

Die vorstehend mitgetheilten Beobachtungen liessen eine wiederholte Untersuchung über Cotoin<sup>1)</sup> wünschenswerth erscheinen, insbesondere als wir inzwischen in den Besitz grösserer Mengen dieses Körpers gekommen sind und mit Methoden bekannt wurden, welche uns ein ganz harzfreies Cotoin darzustellen gestatteten.

<sup>1)</sup> Neues Repertorium für Pharmacie 25, S. 28.

Wir fanden zunächst an dem ganz reinen Cotoin die früher für diesen Körper angegebenen Eigenschaften wieder, dagegen den Schmelzpunkt bei  $130^{\circ}$ , während derselbe früher zu  $124^{\circ}$  ermittelt wurde. Indess drückt schon eine äusserst geringe Beimengung von Harz den Schmelzpunkt wesentlich herab.

Was die Formel des vollkommen reinen Cotoins betrifft, so ist dieselbe zufolge der übereinstimmenden Resultate von vier Analysen, zu denen das Material in je verschiedener Weise beschafft wurde,  $C_{22}H_{18}O_6$ . Hiernach könnte das Cotoin als homolog zu dem Paracotoin angesprochen werden, denn es ist

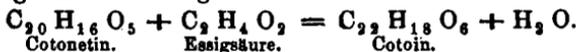


allein es wollte uns nicht gelingen, beim Erhitzen des Cotoins mit Kalilauge eine entsprechende Zersetzung dieser Substanz hervorbringen. Zwar bildete sich der eigenthümliche Geruch nach Paracumarhydrin, doch konnte diese Substanz nicht in greifbarer Form erhalten werden.

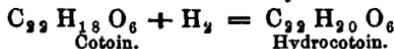
Wenn das Rohcotoin mit kochendem Wasser behufs der Reindarstellung behandelt wird, so besteht die erste Krystallabscheidung in der Regel aus fast reinem Cotoin, die späteren Fractionen enthalten aber mehr und mehr von einer zweiten Substanz beigemischt, die wir Cotonetin nennen.

Cotonetin  $C_{20}H_{16}O_5$  krystallisirt in zarten, fast weissen Blättchen und unterscheidet sich dadurch leicht von seinem Begleiter in der früheren Cotorinde, dem Cotoin, das nur in vierseitigen, meist gekrümmten, gelben Prismen erhalten wird. Das Cotonetin schmilzt schon bei  $74^{\circ}$  (uncorr.); es löst sich leicht im Aether, Alkohol und Chloroform, schwieriger in heissem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure löst es gelb, Salpetersäure dagegen blutroth, namentlich beim Erwärmen. In alkoholischer Lösung erzeugt Eisenchlorid eine braunrothe Färbung, bei grösserer Concentration auch einen schwarzen Niederschlag.

Die Beziehungen des Cotonetins zu dem Cotoin finden vielleicht in der folgenden Gleichung ihren Ausdruck:



Durch Einführung von 2 At. Wasserstoff in das Molekül des Cotoins mag denn wohl aus letzterem das Hydrocotoin gebildet werden.



Wir beabsichtigen später darauf zurückzukommen. Für jetzt sei nur noch angeführt, dass Hr. Dr. Burkart, praktischer Arzt in Stuttgart, das Paracotoin, Oxyleucotin und Leucotin bezüglich ihrer Wirkung auf den menschlichen Körper geprüft hat und darüber demnächst

in einem medicinischen Fachblatt berichten wird, und dass ferner das in den Handel gebrachte Paracotoin immer noch eine geringe Menge Oxyleucotin enthält, dessen vollständige Trennung ohne eine erhebliche Preiserhöhung des Präparats uns zur Zeit noch nicht gelungen ist. In Folge dessen giebt das käufliche Paracotoin beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure eine grüne Lösung.

Das Paracotoin selbst hat inzwischen auf die Mittheilung des Einen von uns<sup>1)</sup> eine sich täglich steigernde Anwendung gegen alle Formen von Diarrhoe gefunden; nach dem Ausspruche ärztlicher Autoritäten ist einzig der zur Zeit noch hohe Preis ein Hinderniss bei Behandlung unbemittelter Kranken. Es ist jedoch zu hoffen, dass bei künftigen Bezügen grösserer Partien von Cotorinde, deren Preis sich wesentlich billiger stellen und damit der letzte Anstoss für die allgemeine Verwendung des ausgezeichneten Mittels gehoben sein dürfte.

#### 65. M. Conrad und W. R. Hodgkinson: Ueber eine neue Synthese aromatisirter Fettsäuren.

(Eingegangen am 7. Februar; verl. in der Sitzung v. Hrn. Oppenheim.)

Durch Einwirkung von Natrium auf Alkylacetate wurden bisher acetessigsäures Aethyl, Methyl, Isobutyl und Isamyl erhalten. Wir stellten denselben Versuch beim Benzylacetat an, um zu sehen, ob auch hier der entsprechende Acetessigsäure-Benzylester resultirt. Zu diesem Zwecke brachten wir 300 Grm. reines Benzylacetat und 12 Grm. in dünne Scheiben geschnittenes Natrium in eine tubulirte mit Rückflusskühler versehene Retorte. Das Natrium wirkte bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig ein, dagegen äusserst stürmisch und unter Entwicklung von Wasserstoff bei 120°. Die bräunlich gefärbte Reaktionsmasse wurde so lange erwärmt, bis alles Metall gelöst war, und nach dem Erkalten in Wasser gegossen. Auf der Lösung des Natriumsalzes bildete sich eine ölige Schicht. Dieselbe wurde abgehoben und die wässrige Lösung so lange mit Aether geschüttelt, bis alles von dem ölförmigen Produkte daraus entfernt war. Das zuerst abgehobene Oel wurde zugleich mit dem ätherischen Rückstand mehrmals der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei wurde ausser dem unveränderten Benzylacetat eine Flüssigkeit erhalten, die über 300° und ohne Zersetzung überging.

Dieselbe ergab bei der Analyse 6.96 pCt. H und 79.78 pCt. C, also die Formel  $C_{16}H_{16}O_2$  (berechnet 6.50 pCt. H und 80.00 pCt. C.)

— Um die Natur dieser hochsiedenden Flüssigkeit aufzuklären, wurde sie längere Zeit mit Barytwasser gekocht, die ölige Schicht abgehoben

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1633.