

52. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Hydrocotoïn,  
einen Bestandtheil der Cotorinde.

(Eingegangen am 28. Januar.)

In einer sehr ausführlichen Abhandlung haben J. Jobst und O. Hesse<sup>1)</sup> vor ungefähr 12 Jahren, ihre erschöpfenden Untersuchungen über die Bestandtheile der Cotorinden niedergelegt, aus welchen sie eine Reihe krystallinischer und wohlcharakterisirter Körper darstellen konnten. Unter diesen Substanzen hat das Hydrocotoïn, als einer der einfacheren und leichter zu beschaffenden Cotorindenkörper, unsere Aufmerksamkeit besonders erregt, und haben wir deshalb uns entschlossen, mit diesem Körper unsere Untersuchungen zu beginnen.

In der vorliegenden vorläufigen Mittheilung erlauben wir uns einige unserer Beobachtungen kurz zu veröffentlichen, da wir die Absicht haben, diese Versuche fortzusetzen und seiner Zeit in einer ausführlichen Abhandlung zu beschreiben.

Das zur Untersuchung verwendete Hydrocotoïn haben wir von der Firma E. Merck in Darmstadt bezogen, und das gereinigte Präparat zeigte alle von Jobst und Hesse angegebenen Eigenschaften<sup>2)</sup>. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildete es lange, gelbe Nadeln, die bei 98° schmelzen. Es ist in Aether, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser.

Wir fanden ferner die von Jobst und Hesse aufgestellte Formel,  $C_{15}H_{14}O_4$ , durchaus bestätigt, indem auch das nach Raoult in Eisessiglösung bestimmte Moleculargewicht derselben vollkommen entspricht.

|   | Gefunden |       | Ber. für $C_{15}H_{14}O_4$ |
|---|----------|-------|----------------------------|
|   | I.       | II.   |                            |
| C | 69.01    | 69.10 | 69.38 pCt.                 |
| H | 5.43     | 5.50  | 5.42 »                     |

Im Beckmann'schen Apparate, unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, haben wir die folgenden Moleculargewichte erhalten:

| Concentration | Erniedrigung | Gefundenes Moleculargewicht | Für $C_{15}H_{14}O_4$ berechnet |
|---------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------|
| 0.7228        | 0.115°       | 245                         | 258                             |
| 1.5243        | 0.230°       | 258                         | 258                             |
| 2.1563        | 0.323°       | 260                         | 258                             |
| 4.2581        | 0.613°       | 271                         | 258                             |

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 119, 17.

<sup>2)</sup> Ibid. 199, 57.

Die Uebereinstimmung mit dem berechneten Moleculargewicht ist somit eine durchaus normale und die von Jobst und Hesse geäußerte Vermuthung, dem Hydrocotoïn könne vielleicht die doppelte Formel zukommen<sup>1)</sup>, hat sich nicht bewahrheitet.

Diese Forscher haben schon vor 12 Jahren gefunden, dass das Hydrocotoïn sich in Alkalien löst und mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung giebt, und wir können diese Angaben nur bestätigen. Hydrocotoïn löst sich in Aetzalkalien mit gelber Farbe und aus concentrirten Lösungen scheiden sich die Alkaliverbindungen in Form eines Oeles ab. Desgleichen können wir über das Verhalten des Hydrocotoïns gegen concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure nichts Neues hinzufügen, und auch die Beobachtungen Jobst's und Hesse's über die Einwirkung von Salzsäure beim Erhitzen im Rohr auf 130° fanden wir in bester Uebereinstimmung mit unseren Versuchsergebnissen. Es bildet sich in diesem Falle, neben Chlormethyl und Benzoësäure, ein in Aether schwerlöslicher, rothgelber Körper, der sich in kohlensaurem Natron mit tiefgelber Farbe auflöst.

Wir haben auch die Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure vorgenommen, um dabei, nach der so werthvollen Zeisel'schen Methode, die Anzahl der Methoxyle zu bestimmen. Der Versuch hat ergeben, dass im Hydrocotoïn zwei Methoxyle enthalten sind, wie dies aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

|         | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_5O_2(OCH_3)_2$ |
|---------|----------|----------------------------------|
| $OCH_3$ | 23.59    | 24.03 pCt.                       |

Schon aus den Angaben von Jobst und Hesse geht hervor, dass im Hydrocotoïn eine freie Hydroxylgruppe vorhanden sein muss. Dieses ergibt sich sowohl aus seiner Löslichkeit in Aetzalkalien, als auch aus seinem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, weil dabei eine Acetylverbindung entsteht. Wir haben daher versucht, das Hydrocotoïn vollständig zu methyliren, und es ist uns auch gelungen, eine dritte Methylgruppe einzuführen.

Wenn man Hydrocotoïn mit der erforderlichen Menge Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodmethyl im Rohr im Wasserbade erhitzt, so erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen gelben, krystallinischen Rückstand, der, nach dem Waschen mit Wasser, aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Man bekommt auf diese Weise kleine, weisse, bei 113° schmelzende Krystalle, welche als Methylhydrocotoïn,  $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$ , anzusprechen sind.

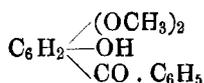
|   | Gefunden | Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$ |
|---|----------|----------------------------|
| C | 70.54    | 70.59 pCt.                 |
| H | 5.91     | 5.88 »                     |

<sup>1)</sup> loc. cit.

Das Methylhydrocotoïn ist in Aether und heissem Alkohol leichtlöslich, in Wasser und Aetzkalkalien dagegen unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt es nur eine hellgelbe Färbung.

Wir wollen ferner noch kurz angeben, dass das Hydrocotoïn, welches durch siedende Alkalien in wässriger und alkoholischer Lösung nicht zersetzt wird, der Einwirkung des alkoholischen Kali beim Erhitzen im Rohr nicht widersteht. Es wird dabei wahrscheinlich in Benzoësäure und einen phenolartigen Körper gespalten, dessen weitere Untersuchung wichtige Aufschlüsse über die Constitution des Hydrocotoïns abgeben dürfte.

Zum Schlusse sei uns noch gestattet zu bemerken, dass, wenn man die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen über Hydrocotoïn überblickt, man nicht umhin kann, die Vermuthung auszusprechen, dass demselben die folgende Constitutionsformel



zukommt, die wir natürlich nur mit dem grössten Vorbehalt mittheilen möchten. Nach dieser Auffassung wäre das Hydrocotoïn ein ketonartiger Körper, und die weitere Untersuchung wird, wir wir hoffen, alsbald den experimentellen Beweis dafür erbringen.

Bologna. Chemisches Universitätslaboratorium, 25. Januar 1891.

**53. C. Scheibler und H. Mittelmeier:  
Studien über die Stärke. II. Ueber das Gallisin und dessen  
Entstehungsweise.**

(Eingegangen am 29. Januar.)

Im vorletzten Hefte dieser Berichte <sup>1)</sup> ist eine Mittheilung von E. Fischer, über die Synthese einer neuen Glucobiose enthalten, wodurch wir veranlasst sind, jetzt schon über ähnliche Beobachtungen, welche wir gleichzeitig mit E. Fischer gemacht haben, zu berichten.

In unserer letzten Mittheilung <sup>2)</sup> wurde erwähnt, dass wir auch die unvergärbaren Bestandtheile des Stärkezuckers in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen haben. Diese nicht vergärenden Substanzen werden erhalten, indem der Stärkezucker des Handels in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2, 3687.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 2, 3060.