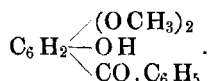


## 482. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige Bestandtheile der Paracotorinde.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung<sup>1)</sup> »Ueber das Hydrocotoïn, einen Bestandtheil der Cotorinde« haben wir, nachdem wir die ausführlichen Angaben von Jobst und Hesse<sup>2)</sup>, sowie die Formel »C<sub>15</sub> H<sub>14</sub> O<sub>4</sub>« für dasselbe damals durchaus bestätigen konnten, die Vermuthung ausgesprochen, es könne demselben seinem ganzen chemischen Verhalten nach folgende Constitutionsformel zukommen:



In weiteren Verlauf unserer Untersuchung über diesen relativ einfach zusammengesetzten und am leichtesten zugänglichen Körper, die Paracotorinden-Bestandtheile, konnten wir in einem von der Firma E. Merk-Darmstadt bezogenen Rohhydrocotoïn, ausser dem Hydrocotoïn von Jobst und Hesse noch die Anwesenheit eines bisher noch unbekanntes Körpers constatiren. Die Existenz dieser aus den Bestandtheilen der Paracotorinde isolirbaren Verbindung wurde uns von der Firma Merk später bestätigt und gelangten wir durch die liebenswürdige Bereitwilligkeit derselben in den Besitz einer grösseren Menge, zu eingehender Untersuchung genügenden Ausgangsmaterials. Wir ergreifen diese Gelegenheit, um dem Hause Merk für das uns bewiesene freundliche Entgegenkommen öffentlich unseren Dank auszusprechen.

Aus weiter unten anzuführenden Gründen schlagen wir vor, diesen neuen Körper »Protocotoïn« zu nennen; wir gehen zunächst jetzt dazu über, noch einige Versuche mit dem Hydrocotoïn zu erwähnen.

### I. Ueber das Hydrocotoïn.

Für die in unserer oben erwähnten ersten Mittheilung für das Hydrocotoïn aufgestellte Constitutionsformel, welche dasselbe als ein Derivat des Benzophenons erscheinen liesse, sind wir leider auch heute noch nicht in der Lage vollgültige Beweise darzubringen, und zwar hauptsächlich, weil uns die Darstellung eines Oxims oder Hydrazons noch nicht gelungen ist. Es ist indessen hier zu bemerken, dass nicht alle ketonartigen Verbindungen mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagiren. Die Beobachtungen von Beckmann<sup>3)</sup> über das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 299.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 17.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 14.

Benzpinakolin [ $C_6H_5CO C(C_6H_5)_3$ ], die von Kehrman<sup>1)</sup> über die Chinone, von Herzig und Zeisel<sup>2)</sup> über die vom Phloroglucin sich ableitenden Ketone, endlich die neuerdings von Hantzsch und Miolati<sup>3)</sup> über das Phenylmesitylketon, ohne andere zu erwähnen, beweisen zur Genüge, das es viele aromatische Ketone giebt, die ein indifferentes Verhalten zeigen, das zweifelsohne bedingt ist durch die Natur der Radicale und mehr noch durch die relative Stellung der alkoholischen Radicale im aromatischen Kern. In unserem Falle ist es möglich, dass die Gegenwart und die Stellung der Methoxygruppen von Einfluss ist.

Das ganze chemische Verhalten des Hydrocotoïns ist im Allgemeinen wenig dazu angethan, um über die Constitution desselben Aufklärung zu erhalten. Wässrige Alkalien verändern es nicht, ebensowenig wie alkoholisches Kali unter gewöhnlichem Druck; bei der Kalischmelze erhält man nur Benzoësäure. Bessere Resultate hofften wir beim Erhitzen des Hydrocotoïns mit alkoholischem Kali unter Druck zu erhalten; in diesem Falle bildet sich in der That, ausser Benzoësäure, eine phenolartige Verbindung, die indessen, ihrem Siedepunkt nach zu urtheilen, ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. Die Zersetzung geht, wenigstens bei der angewandten Temperatur, nicht glatt von Statten, und das Endproduct ladet wenig zu weiterer Untersuchung ein.

Auch bei Anwendung von Mineralsäuren erhält man keine besseren Resultate. Wie schon Jobst und Hesse fanden, entstehen hierbei hauptsächlich rothe Harzmassen. So löst Salpetersäure Hydrocotoïn; auf Zusatz von Wasser zu dieser Lösung scheidet sich ein schmutzgrothes Harz ab. Chlorwasserstoffsäure spaltet Hydrocotoïn analog der Jodwasserstoffsäure in Chlormethyl, Benzoësäure und einen amorphen rothen Farbstoff, der sich in den kohlsauren Alkalien mit intensiv gelber Farbe löst.

Aufmerksam gemacht durch die jüngst beschriebene Untersuchung von Graebe und Eichengrün über die Oxybenzophenone<sup>4)</sup> haben auch wir die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das von uns früher beschriebene Methylhydrocotoïn zu studiren versucht. Aber auch hier war das Resultat kein günstiges. Methylhydrocotoïn löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe und wurde so einen Tag lang im Wasserbade erhitzt. Diese Lösung, sodann in Wasser gegossen, lieferte eine mennigrothe Fällung, die Benzoësäure enthielt. Der Niederschlag wurde auf's Saugfilter ge-

1) Diese Berichte XXI, 3314.

2) Diese Berichte XXI, 3493.

3) Diese Berichte XXIII, 2772.

4) Diese Berichte XXIV, 968.

bracht, getrocknet und zur Entfernung der Benzoësäure mit Aether, worin sich der Farbstoff nur wenig löste, erschöpft. Der Rückstand stellt ein glänzend scharlachrothes Pulver dar, das in Eisessig gelöst und mit Wasser fractionirt gefällt wurde. Der so möglichst gereinigte, amorphe, schön rothe Körper gab, bei 100° getrocknet, bei der Verbrennung: C: 61.07; H: 4.22. — In der von diesem rothen Farbstoff durch Filtration erhaltenen wässrigen Flüssigkeit ist, neben Benzoësäure, eine Sulfosäure enthalten, die zu fassen uns indessen nicht gelang.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir hier noch erwähnen, dass wir in dem von uns früher schon analysirten Methylhydrocotoïn nachträglich noch die Methoxylgruppen bestimmt haben. Die Analyse bestätigte die Gegenwart von drei derartigen Gruppen:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_7O(OCH_3)_3$
$OCH_3$	33.77	34.19 pCt.

In alkalischer Lösung lässt sich das Hydrocotoïn durch Natriumamalgam leicht reduciren. Die vollständig farblose Reducionslösung liefert beim Ansäuern eine amorphe, weisse Fällung, von deren weiterem Studium, mangels passenden Krystallisationsmittels, wir indessen abgesehen haben. — Günstigere Resultate erhielten wir bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrocotoïn und Methylhydrocotoïn. Die Molekel dieser Körper scheint hierbei einerseits in Benzoylchlorid und Benzotrichlorid ( $C_6H_5CCl_3$ ), andererseits in die gechlorten Methyläther der mehrwerthigen Phenole gespalten zu werden. Aber auch in diesem Falle ist die Spaltung keine glatte, denn ausser den erwähnten Producten bilden sich auch immer in beträchtlicher Menge unerquickliche harzartige Massen.

Beim innigen Mischen von Hydrocotoïn (10 g) mit Phosphorpentachlorid (60 g) erhält man eine grün-schwarze Masse, die in einer Retorte bei sehr gelindem Feuer bis zum völligen Ueberdestilliren des bei der Reaction entstehenden Phosphoroxychlorids und Phosphortrichlorids erhitzt wurde. Während das Destillat völlig farblos ist, nimmt der Retortenrückstand gegen Schluss der Operation eine rothbraune Farbe an. Beide werden mit Wasser zersetzt und vereint einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Anfangs gehen einige schwere, farblose Tropfen über, die den charakteristischen Geruch des Benzotrichlorids [ $C_6H_5CCl_3$ ] besitzen. In der That liegt auch diese Verbindung vor, denn beim Erhitzen einer geringen Probe mit Dimethylanilin und Chlorzink konnten wir in reichlicher Menge Malachitgrün mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten. — Sobald die öligen Tropfen verschwunden sind, erscheint ein fester, krystallinischer, das Kühlrohr leicht verstopfender Körper. Derselbe ist mit Wasserdampf so schwer flüchtig, dass, um ihn vollständig überzutreiben, die Destillation einige

Tage lang fortgesetzt werden musste. Er bleibt grösstentheils in dem Destillat suspendirt; indessen ein kleiner Theil, der anfangs darin gelöst war, scheidet sich beim Erkalten und ruhigen Stehen noch weiter daraus ab. Auf's Filter gebracht und getrocknet, wog die Gesamt-Ausscheidung 2.5 g. Mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, erhielten wir so lange, farblose, bei 174° schmelzende Nadeln, die bei der darauffolgenden Analyse mit der Formel »C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub>« übereinstimmende Zahlen lieferten.

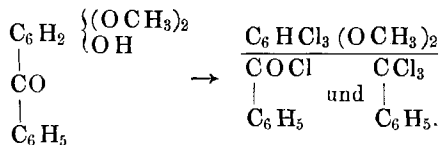
	Gefunden		Ber. für »C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub> «
C	39.89	—	39.75
H	3.14	—	2.89
Cl	—	44.09	44.09

Die neue Verbindung, unlöslich in Wasser, in den kohlensauen und kaustischen Alkalien, löst sich leicht in den übrigen, gewöhnlichen Lösungsmitteln. Den verschiedenen Reagentien gegenüber verhält sie sich sehr widerstandsfähig; Salzsäure greift sie erst beim Erhitzen im Rohr bei 140° unter Bildung von Chlormethyl an. Wir glauben diese Verbindung als Dimethyläther eines dreifachgechlorten Phenols, von der Formel: »C<sub>6</sub>HCl<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>« ansprechen zu sollen.

Die bei Verarbeiten dieses Körpers durch Filtration erhaltene wässrige Flüssigkeit enthält bemerkenswerthe Mengen von Benzoesäure, die sich durch Ausäthern daraus leicht erhalten lassen.

Augenscheinlich ist letztere ein secundäres Reactionsproduct, entstanden durch Zersetzung des Chlorbenzoyls und zum Theil vielleicht auch des Trichlortoluols beim Kochen mit Wasser. Der in dem Destillationskolben bleibende Rückstand besteht aus einem spröden, schwarzen Harzkuchen, aus dem durch verschiedene Krystallisationsmittel es uns nicht gelang, irgend einen weiteren Körper zu isoliren.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Hydrocotoïn liesse sich durch folgende Formel versinnbildlichen:



In völlig analoger Weise verhält sich das Methylhydrocotoïn. Ein Gemisch von Methylhydrocotoïn (8 g) und Pentachlorphosphor (50 g) wurde in einer Retorte bei sehr gelindem Feuer solange erhitzt, bis der Retortenrückstand eine hellgelbe Flüssigkeit darstellte. Destillat, sowie Retortenrückstand wurden sodann vorsichtig mit Wasser versetzt und einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

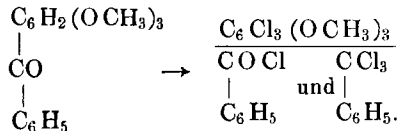
Auch in diesem Fall gehen im Anfange einige Tropfen zum Benzotrichlorid über, dann erscheint ein weisser, krystallinischer Körper, der jedoch ungleich flüchtiger ist, als der aus dem Hydrocotöin erhaltene, sodass im Laufe eines Tages schon die Destillation vollständig beendet ist. Die Destillate werden filtrirt und der Filtrerrückstand aus Alkohol einige Male umkrystallisirt. So erhält man beim Abkühlen der alkoholischen Lösung lange, weisse, feine Nadeln, die breiartig das Krystallisationskölbchen erfüllen und bei 130—131° schmelzen. Die Analyse führte zur Formel: »C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.«

	Gefunden		Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
C	40.22	—	39.77 pCt.
H	3.63	—	3.31 »
Cl	—	39.18	39.22 »

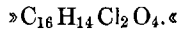
Die neue Verbindung ist unlöslich in den kaustischen Alkalien und in Wasser, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Auch in diesem Fall haben wir es mit einem gechlorten Phenoläther zu thun und zwar wahrscheinlich von folgender Constitution:



Nebenbei befand sich in den Destillaten ebenfalls in nicht unbeträchtlicher Menge Benzoesäure. Unter Annahme unserer Hydrocotöinformel liesse sich die Spaltung des Methylhydrocotöins durch Pentachlorphosphor etwa in folgender Weise darstellen:



Der bei der Verarbeitung obiger Körper erhaltene Destillationsrückstand besteht, neben der stark sauren Flüssigkeit, aus einem braunen Harzkuchen, der beim vorsichtigen Behandeln mit Eisessig Krystalle liefert. Ueberlässt man nämlich die stark concentrirte, eisessigsäure Lösung des Harzes während einiger Tage der freiwilligen Verdunstung, so erscheinen nach und nach Krystalle, die filtrirt und mit wenig Eisessig gewaschen sich dann weiter leicht aus Alkohol reinigen lassen. Die neue Verbindung stellt farblose, bei 81—82° schmelzende Prismen dar und hat die Zusammensetzung:

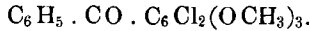


	Gefunden		Ber. für C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	56.37	—	56.31 pCt.
H	4.22	—	4.11 »
Cl	—	20.87	20.82 »

Obige Formel konnten wir ferner noch durch eine Moleculargewichtsbestimmung (Lösung: Essigsäure, Apparat von Beckmann) bestätigen.

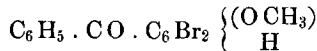
Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_{16}H_{14}Cl_2O_4$
1.9284 pCt.	0° 220	342	341

Die Verbindung ist in Wasser und den Alkalien unlöslich, nicht flüchtig, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Die Formel entspricht der eines Bichlormethylhydrocotoins, und die Constitution liesse sich etwa durch folgende Formel wiedergeben:



Das Phosphorpentachlorid wird somit zunächst chlorirend.

Es verdiente vielleicht noch erwähnt zu werden, dass in dem Jobst-Hesse'schen Dibromhydrocotoin<sup>1)</sup> das Brom nicht im Benzoylradical enthalten ist; wir erhielten nämlich aus diesem Körper bei der Behandlung mit Salzsäure unter Druck bei 120°, neben Chlormethyl und einer verharzten Masse, Benzoësäure. Die Formel des bei 95° schmelzenden Körpers wäre demnach, immer unter Annahme unserer Hydrocotoinformel, folgende:



Ueber die Natur des dem Hydrocotoin zu Grunde liegenden Phenols müssen wir uns vor der Hand noch jeder Annahme enthalten.

## II. Ueber das Protocotoin:

Die von uns »Protocotoin« genannte Verbindung war in dem von dem Hause E. Merk bezogenen Handels-Hydrocotoin enthalten und liess sich nur schwierig daraus im Stadium völliger Reinheit darstellen. Ohne das freundliche Entgegenkommen der erwähnten Firma wäre es uns daher unmöglich gewesen, in verhältnissmässig so kurzer Zeit die vorliegende Untersuchung zu beenden. Behufs Reindarstellung des Protocotoins gingen wir von einem uns gütigst zur Verfügung gestellten Rohproduct aus, das davon ungefähr 50 pCt. enthielt. Dieses Rohproduct schmolz ungefähr zwischen 90—120°; nach ungefähr 15 fractionirten Krystallisationen aus Alkohol erhielten wir eine Verbindung vom constanten Schmelzpunkt 141—142°. Protocotoin ist bedeutend weniger löslich in Alkohol als Hydrocotoin, letzteres bleibt daher in den alkoholischen Mutterlaugen gelöst.

Um uns der Reinheit unseres Products zu vergewissern, haben wir die Acetylverbindung, die wir weiter unten beschreiben werden, zunächst dargestellt und gefunden, dass der durch Zersetzung der erwähnten Verbindung wiedererhaltene Körper genau die Eigenschaften und Zusammensetzung der Ausgangssubstanz aufweist. Von den beiden Analysen, die zur Formel » $C_{16}H_{14}O_6$ « führten, stammt die erste von einem wiederholt aus Alkohol umkrystallisirten, die zweite von einem durch Zersetzung des Acetylproducts wieder erhaltenen Product.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 59.

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$
	I.	II.	
C	63.61	63.59	63.57 pCt.
H	4.74	4.67	4.63 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung in Eisessig, im Beckmann'schen Apparat ausgeführt, ergab:

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht Gefunden	Moleculargewicht Ber. für $C_{16}H_{14}O_6$
1. 005 pCt.	0 <sup>o</sup> .130	301	
1.1736 »	0 <sup>o</sup> .152	300.9	298

Protocotoin ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform. In Wasser ist es unlöslich. Aus der warmen alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen in Gestalt von hellgelb gefärbten Prismen ab. Einige kleine, aber leidlich ausgebildete Krystalle wurden von Hrn. Dr. Giovanni B. Negri gemessen und theilte uns derselbe Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.

Wahrscheinliche Constanten 1):

$$a : b : c = 2.9303 : 1 : 2.0558$$

$$\beta = 79^{\circ} 06'$$

Beobachtete Formen:

$$(100), (110), (310), (001), (\bar{1}01), (\bar{2}01), (\bar{1}12).$$

In wässrig-alkoholischer Lösung giebt das Protocotoin mit Eisenchlorid eine rothbraune Färbung, ähnlich der, die man mit dem Hydrocotoin erhält. — Mit Salpetersäure (1.4) giebt es in der Kälte eine blaugrüne Färbung; bei gelindem Erhitzen schlägt dieselbe nach schmutzig rothbraun um. Protocotoin löst sich mit gelber Farbe in den Alkalien und wird durch Kohlensäure aus dieser Lösung wieder gefällt. Es verhält sich also in ähnlicher Weise wie die Phenole. —

In alkalischer Lösung lässt es sich mit Natriumamalgam leicht reduciren. Die farblos gewordene Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Aetherrückstand ist gummiartig, leicht löslich in Essigsäure und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser in Gestalt einer weissen, amorphen Fällung wiedererhalten. In heissem Alkohol gelöst, scheidet sich dieselbe wieder in Form von weissen, amorphen Flocken ab. Dieselben schmelzen bei 215—220<sup>o</sup>, wurden aber von uns nicht näher untersucht.

Unsere nächste Aufgabe war, die Anzahl der im Protocotoin enthaltenen Oxymethylgruppen zu bestimmen. Wie im Hydrocotoin

1) Nach der Methode der kleinsten Quadrate aus allen Messungen abgeleitet.

konnten wir darin nach der bekannten Zeisel'schen Methode zwei derartige Gruppen nachweisen.

	Gefunden		Ber. für $C_{14}H_8O_4(OCH_3)_2$
OCH <sub>3</sub>	20.26		20.53 pCt.

Wie schon seine Löslichkeit in den Alkalien andeutet, enthält das Protocotoïn eine freie Hydroxylgruppe. Es verbindet sich mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Monoacetylprotocotoïn,  $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_2(O \cdot C_2H_3O)$ . Man stellt dasselbe dar, indem man während ungefähr 6 Stunden ein Gemisch von Protocotoïn (5 g) mit wasserfreiem, essigsäurem Natron (5 g) und Essigsäureanhydrid (20 g) im Oelbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach Abdestillation des überschüssigen Essigsäureanhydrids bleibt ein Rückstand, der zunächst mit Wasser gewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisiert wird. Die erhaltenen farblosen Krystalle (4.5 g) schmolzen bei 103°. Diese Acetylverbindung wurde mit der grössten Sorgfalt gereinigt, weil, wie wir oben schon erwähnten, wir uns derselben bedienen, um uns von der Reinheit des Ausgangsmaterials zu überzeugen. Die angeführten Analysen wurden mit Präparaten verschiedener Darstellungen gemacht.

	Gefunden			Ber. für $C_{18}H_{16}O_7$
C	62.95	62.74	62.83	62.79 pCt.
H	4.72	4.70	4.73	4.65 »

Die folgende Oxymethylbestimmung beweist, dass in dem in Rede stehenden Product nur eine Acetylgruppe enthalten ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_2(C_2H_3O_2)$
OCH <sub>3</sub>	17.79	18.03 pCt.

Acetylprotocotoïn ist unlöslich in Wasser und in den Alkalien, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, in Chloroform und Essigäther. Mit Salpetersäure giebt es in der Kälte eine gelbe Lösung, die beim Erwärmen blaugrün und schliesslich roth wird. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe. In wässrig-alkoholischer Lösung giebt es mit Eisenchlorid keine Färbung.

Kocht man das Acetylprotocotoïn mit wässrigem Kali, so löst sich die anfangs farblose Substanz allmählich unter Gelbfärbung der Kalilauge. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man genau bei 141—142° schmelzendes Protocotoïn wieder.

Das im Protocotoïn enthaltene freie Hydroxyl lässt sich ebenso leicht ätherificiren.

Methylprotocotoïn,  $C_{14}H_7O_3(OCH_3)_3$ , erhielten wir durch Erhitzen im Rohr von Protocotoïn (10 g) in wenig Methylalkohol mit Kali (3 g) und Jodmethyl (15 g). Nach Abdunsten des überschüssigen Methylalkohols bleibt ein harziger Rückstand, der mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen aus Alkohol schliesslich



umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen farblosen Prismen schmelzen bei 134—135° und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{16}O_6$
C	64.57	64.56 pCt.
H	5.31	5.06 »

Methylprotocotoïn ist unlöslich in Wasser und in den Alkalien und wird auch in der Wärme von letzteren nicht angegriffen.

Im Protocotoïn muss man, wie im Hydrocotoin, das Vorhandensein einer Ketongruppe annehmen. In diesem Falle waren wir jedoch im Stande, direct die Existenz dieser Gruppen zu beweisen. Protocotoïn scheint sich mit Hydroxylamin nicht zu verbinden, mit Phenylhydrazin indessen, wenn man dasselbe ohne jedes Lösungsmittel verwendet, erhält man leicht ein Hydrazon. Bei Anwendung von Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung vollzieht sich die Bindung nur sehr schwierig. Das Hydrazon,  $C_{14}H_7O_2 \cdot (N_2HC_6H_5) \cdot (OCH_3)_2OH$ , erhält man leicht, indem man direct Protocotoïn mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin im Metallbade erhitzt. Die geschmolzene, anfangs gelb gefärbte Masse giebt unter Aufkochen deutlich Wasser ab und wird sodann fast farblos. Die ganze Schmelze wird in Essigsäure gelöst und in Wasser gegossen. So scheidet sich das Hydrazon in Gestalt einer flockigen Fällung ab, die nach einigem Stehen fest wird und zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Es bildet farblose kleine Prismen, die an der Luft und dem Licht ungemain leicht veränderlich sind, indem sie sich mit grösster Leichtigkeit roth-braun färben. Die reine Verbindung schmilzt bei 211° und ist nun wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_5$
C	67.39 —	67.35 pCt.
H	5.36 —	5.10 »
N	— 7.44	7.14 »

#### Bromverbindungen.

Sowohl Protocotoïn, als auch das oben beschriebene Acetylproduct geben mit Brom leicht Substitutionsproducte. Beim Behandeln einer Lösung dieser Körper in Chloroform mit überschüssigem Brom hat eine Entwicklung von Bromwasserstoff statt. Ueberlässt man diese Flüssigkeiten der freiwilligen Verdunstung, so erhält man in beiden Fällen krystallinische Rückstände, die mit Wasser gewaschen und dann weiter aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Dibromprotocotoïn:  $C_{16}H_{12}Br_2O_6$ , aus Protocotoïn erhalten, krystallisirt in seideglänzenden Schuppen, die bei 170° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}Br_2O_6$
Br	34.59	34.79 pCt.

Die Verbindung ist löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser. In den Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Diese Lösung entfärbt sich bei der Reduction mit Natriumamalgam, in dessen das schliesslich erhaltene Product besitzt kaum bessere Eigenschaften wie das direct aus dem Protocotoïn erhaltene. — Mit Schwefelsäure giebt es eine intensiv gelbe Lösung; mit Salpetersäure (1.4) bleibt in es der Kälte unverändert, in der Wärme entsteht gleichfalls eine gelbe Färbung.

Acetylbromprotocotoïn:  $C_{16}H_{12}BrO_5(C_2H_3O_2)$  stellt weisse, feine, bei  $175^{\circ}$  schmelzende Nadelchen dar. Die Brombestimmung beweist das Vorhandensein nur eines Bromatoms in der Verbindung.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}BrO_7$
Br	18.72	18.91 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und in den Alkalien; kocht man sie mit letzteren, so färbt sich die alkalische Flüssigkeit gelb.

#### Spaltungsproducte des Protocotoïns.

Die bisher angeführten Versuche beweisen, dass das Protocotoïn, gleichfalls eine Verbindung ketonartiger Natur, dem Hydrocotoïn sehr ähnlich ist, und in der That weisen diese beiden Körper in ihrem chemischen Verhalten eine bemerkenswerthe Analogie auf.

Fast alle Reagentien, die das Hydrocotoïn unter Bildung von Benzoësäure spalten, wirken auch auf das Protocotoïn ein und zwar unter Bildung von Protocatechusäure. Der von uns für diese neue, in der Paracotorinde aufgefundene Substanz vorgeschlagene Name bezieht sich eben auf diese Thatsache. Und so glauben wir auch, dass es sich empfehlen dürfte, den von Jobst und Hesse »Hydrocotoïn« genannten Körper für künftig als »Benzocotoïn« zu bezeichnen.

Alkalien greifen das Protocotoïn nicht leicht an; es entstehen einfach die entsprechenden Kali- oder Natronverbindungen. Auch alkoholische Kalilauge beim Erhitzen im Wasserbad übt weiter keine Zersetzung aus. Erhitzt man jedoch bei höherer Temperatur unter Druck, so hat eine Veränderung statt, über die wir uns eine weitere Mittheilung für später vorbehalten. Hier möchten wir nur kurz der Kalischmelze Erwähnung thun.

Beim Erhitzen von Protocotoïn (2 g) mit Stangenkali (12 g) im Silbertiegel unter Zugabe von einigen Tropfen Wasser beobachtet man zunächst, wie die gelbgefärbte Kaliumverbindung in Gestalt einer Schicht über dem schmelzenden Kali schwimmt. Später wird die Schmelze homogener, färbt sich rothbraun und schäumt stark. Man unterbricht das weitere Erhitzen, sobald die Schmelze hellgelb gefärbt ist. In Wasser gelöst und mit Schwefelsäure angesäuert, nimmt Aether

daraus eine krystallinische Verbindung auf, die sich aus wenig Wasser unter Zugabe von Thierkohle leicht reinigen lässt. So erhält man farblose, bei 197—198° schmelzende Nadeln, die alle charakteristischen Merkmale der Protocatechusäure aufweisen.

Die wässrige Lösung derselben giebt mit Eisenchlorid die bekannte Färbung, reducirt ammoniakalische Silberlösung und giebt mit basisch essigsaurem Blei eine in Essigsäure wieder lösliche Fällung. Um jeden Zweifels enthoben zu sein, haben wir schliesslich noch eine Verbrennung ausgeführt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6O_4$
C	54.52	54.54 pCt.
H	4.02	3.90 »

Auch Mineralsäuren reagiren auf Protocotoïn unter Bildung von Protocatechusäure. Erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 130°, so erhält man ausser dieser Säure einen gelben Farbstoff; ein ähnliches Resultat erhält man mit verdünnter Schwefelsäure. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade bildet sich eine intensiv rothe Lösung, die bei der Verdünnung mit Wasser einen braunen flockigen Körper fallen lässt, in dem wässrigen Filtrat liess sich jedoch durch Aether nichts ausziehen.

Günstigere Resultate erhielten wir jedoch beim Studium der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Protocotoïn und Methylprotocotoïn, weil wir hierbei zum Theil denselben Verbindungen wieder begegneten, die wir bei der Einwirkung dieses Reagens auf Hydrocotoïn und Methylhydrocotoïn gefunden haben.

Mischt man Protocotoïn (6 Th.) mit Phosphorchlorid (40 Th.) in einem Mörser, so erhält man eine blaue, bronceartig glänzende Masse, die in einer Retorte bei gelindem Feuer erhitzt wurde. Es geht Phosphoroxychlorid und Phosphortrichlorid in reichlicher Menge über, während der Retortenrückstand mehr und mehr eine roth-braune Farbe annimmt. Destillat und Rückstand werden mit Wasser zersetzt und vereint mit Wasserdampf destillirt. Es geht, und zwar nur schwierig, ein weisser, krystallinischer, das Kühlrohr leicht verstopfender Körper über, der aus Alkohol umkrystallisirt, der Schmelzpunkt 174° zeigt. Wie auch die Chlorbestimmung bewies, ist er in Allem identisch mit dem aus dem Hydrocotoïn erhaltenen gechlorten Körper.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7Cl_3O_2$
Cl	43.93	44.09 pCt.

Im Destillationskolben blieb ein schwarzer, spröder Harzkuchen zurück, aus dem wir jedoch keinen weiteren krystallinischen Körper isoliren konnten; ausser diesem schwarzen Harzkuchen hatten sich in der gelb-braunen, stark sauren Flüssigkeit nach längerem ruhigen Stehen kleine weisse Wärzchen, die in Aether leicht löslich waren,

abgeschieden. Die vom Harzkuchen getrennte saure Flüssigkeit wurde daher mit Aether erschöpft und der Aetherrückstand weiter durch Umkrystallisiren gereinigt.

Die wässrige Lösung dieses so erhaltenen Körpers giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, die auf Zusatz von kohlen-saurem Natron nach Weinroth umschlägt. Der Körper an sich besitzt jedoch keinen glatten Schmelzpunkt (198—208°) und enthält sicher chlorhaltige Substanzen. Augenscheinlich liegt hier ein Gemisch vor, das jedoch, um näher untersucht zu werden, die Anwendung einer ungleich grösseren Menge Ausgangsmaterial erforderte.

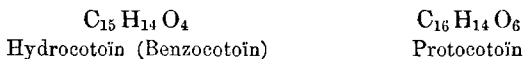
Methylprotocotoïn verhält sich in völlig analoger Weise. Mit 5 Theilen Pentachlorphosphor behandelt, bildet sich ebenfalls beim Mischen eine blaue Masse, die sich beim Erhitzen genau in der oben beschriebenen Weise verhält. Der Destillationsrückstand ist hier hingegen nur wenig gefärbt. Mit Wasserdampf geht ein bis 131° schmelzender Körper über, der identisch ist mit dem aus dem Methylhydrocotoïn erhaltenen.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Cl	39.03	39.22 pCt.

Aus 10 g Methylprotocotoïn erhielten wir 2.5 g dieser interessanten Substanz.

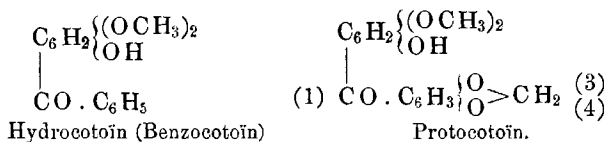
Auch in diesem Falle besteht der Destillationsrückstand, neben einem Harzkuchen, aus einer gelben sauren Flüssigkeit, die krystal-linische Körper in Lösung enthält. Wegen des geringen Materials ist es uns jedoch nicht möglich gewesen, daraus ein reines Product zu erhalten.

Wie man sieht, zeigt auch das Studium der Einwirkung von Phosphorchlorid auf die beiden aus der Paracotorinde isolirten Körper, dass das sogenannte Hydrocotoïn und das Protocotoïn zwei unter sich sehr ähnliche Körper sind. Berücksichtigt man alle angeführten That-sachen, so kommt man zum Schluss, wenn man die empirischen For-meln der beiden Substanzen:



mit einander vergleicht, dass die Differenz zwischen Hydrocotoïn und Protocotoïn durch die Gegenwart einer Bioxymethylengruppe in letzterem bestimmt sei.

Nimmt man für das Hydrocotoïn unsere oben erwähnte Formel an, so könnte man dem Protocotoïn folgende Constitution zuertheilen:



Diese Formel stellen wir jedoch einstweilen noch mit grösstem Vorbehalt auf, auch schon deshalb, weil es uns bisher nicht gelang, die Gegenwart der Methylengruppe im Protocotoïn zu beweisen. Es verdient indessen hier erwähnt zu werden, dass Jobst und Hesse unter den in der Cotorinde enthaltenen Körpern auch die Piperonylsäure<sup>1)</sup> nachgewiesen haben. — Es wird zunächst unsere Aufgabe sein, näheren Aufschluss zu erhalten, über die Natur und Constitution jener bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids sich bildenden gechlorten Verbindungen, sowie vergleichsweise das Verhalten der bekannten Oxybenzophenone unter den gegebenen Bedingungen zu studiren.

Zum Schluss wollen wir noch kurz unserer Versuche bezüglich der Oxydationsproducte des Protocotoïns erwähnen, die allerdings nicht zur Bestätigung obiger Formel beitragen.

Die Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert nur geringe Mengen eines unerquicklichen, braunen amorphen Körpers. — Die Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung führten wir unter den verschiedensten Bedingungen aus. Die alkalischen, vom Manganschlamm geschiedenen Filtrate enthalten neben einer Säure, die wir indessen noch nicht völlig untersucht haben, einen neutralen, etwas flüchtigen Körper, der sich den alkalischen Wässern durch Aether leicht entziehen lässt.

Diese Verbindung, die nur in kleiner Menge, wahrscheinlich als secundäres Reactionsproduct, sich bildet, ist identisch mit dem sogenannten Paracumarhydrin, das Jobst und Hesse beim Kochen von Paracotoïn mit Kalilauge erhielten. Die Eigenschaften dieses Körpers, der einen ausgesprochenen Geruch nach Cumarin besitzt, entsprechen der Beschreibung<sup>2)</sup>, welche die beiden Forscher davon geben, nur fanden wir den Schmelzpunkt etwas höher; Jobst und Hesse geben 82—83° und in einigen Fällen 85° an; unser Product, das einige Male aus Wasser umkrystallisirt war, schmolz bei 87—88°.

Die Analyse gab mit der Formel  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  übereinstimmende Werthe:

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$
	Jobst und Hesse	Ciamician und Silber		
C	65.81	66.01	65.72	65.87 pCt.
H	5.01	5.16	5.00	4.87 »

Dieser interessante Körper könnte ein Keton oder Aldehyd sein; mit Phenylhydrazin giebt er ein Hydrazon:  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)$ ,

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 63.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 199, 36.

das aus Alkohol in Schuppen krystallisirt und bei  $114^{\circ}$  schmilzt. Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$
N	11.43	11.02 pCt.

Ammoniakalische Silberlösung reducirt er nicht, mit Fuchsin-schwefliger Säurelösung erhält man keine Färbung.

Bologna. Laboratorio di chimica generale dell' Università.  
Juli 1891.

#### 483. M. Conrad und L. Limpach: Synthese von Chinolin-derivaten mittelst Acetessigester.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]  
(Eingegangen am 7. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir durch eine Reihe von Thatsachen dargethan, dass alle diejenigen Alkylphenylamidocroton-säureester, bei denen die Orthostellung nicht bereits durch eine Alkylgruppe besetzt ist, durch rasches Erhitzen auf  $230 - 260^{\circ}$  in Homologe des  $\gamma$ -Oxychinaldins übergeführt werden. Als Ergänzung hierzu beschreiben wir im Folgenden noch einige Versuche, die insofern eine Verallgemeinerung dieser Reaction zeigen, als man hierdurch zu  $\beta$ -alkyl-substituirten  $\gamma$ -Oxychinaldinen gelangen kann.

##### $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinaldin.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des  $\beta$ -Methyl- $\gamma$ -oxychinaldins diene uns der Phenylamidomethylcrotonsäuremethylester. Derselbe entsteht unter Abscheidung von Wasser, wenn man ein Gemisch äquivalenter Mengen von Methylacetessigsäuremethylester und Anilin einige Tage stehen lässt. Er kann aber auch in sehr bequemer Weise aus Phenylamidocrotonsäuremethylester gewonnen werden. Mit etwas Benzol vermischt löst nämlich dieser ebenso wie Amidoacetessigester<sup>2)</sup> drahtförmiges Natrium unter lebhafter Wasserstoffentwicklung auf, und es gelingt leicht, einem Molekül des Esters ein Atom des Metalles zu incorporiren.

Bringt man hierzu Jodmethyl, so tritt sofort unter Bildung von Jodnatrium eine heftige Reaction ein, die sich nach kurzem Erwärmen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 523, 1655.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 3054.