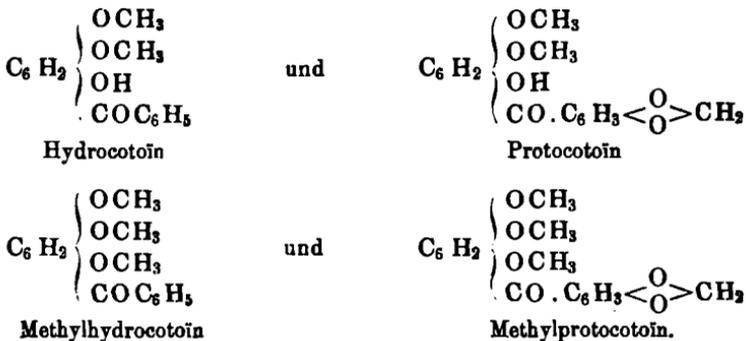


165. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Constitution einiger in der Paracotorinde enthaltenen Bestandtheile.

(Eingegangen am 21. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer letzten Mittheilung¹⁾ über das Hydrocotoïn von Jobst und Hesse und das von uns entdeckte Protocotoïn nahmen wir für diese beiden Körper und ihre entsprechenden Methylabkömmlinge, das Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn, folgende Structurformeln an:



Diese Formeln bedurften jedoch vor einer endgültigen Annahme noch weiterer experimenteller Beweise. Vor Allem war es nöthig, über die Natur des allen diesen Verbindungen zu Grunde liegenden Phenols Klarheit zu verschaffen; dann war aber auch die bisher nur angenommene Gegenwart des Piperonylradicals im Protocotoïn und Methylprotocotoïn direct zu beweisen. Die Annahme der Benzoylgruppe in den beiden andern Verbindungen war hingegen genügend durch die Bildung von Benzoësäure, welcher man beständig bei der Spaltung des Hydrocotoïns und Methylhydrocotoïns begegnet, bewiesen.

Wir wollen hier gleich anführen, dass die obigen im vorigen Jahre von uns vorgeschlagenen Formeln durch die weiteren Versuche im Verlauf unserer Arbeit vollständig bestätigt wurden.

Das dreiatomige Phenol, das in Gestalt seiner Di- und Trimethylverbindung den erwähnten Körpern zu Grunde liegt, ist das Phloroglucin. Wir konnten uns hiervon leicht überzeugen, indem wir die im vorigen Jahre von uns erhaltene gechlorte Verbindung $\text{C}_6 \text{Cl}_3 (\text{OCH}_3)_3$, die wir gelegentlich der Behandlung des Methylhydrocotoïns und Methylprotocotoïns mit Phosphorpentachlorid erhielten, in eitelalkoholischer Lösung mit Natrium reducirten. Hr. Dr. Pietro Bartolotti, der diesen Theil der Untersuchung übernommen hat, konnte

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 2977.

aus der erwähnten Verbindung Trimethylphloroglucin, $C_6H_3(OCH_3)_3$, mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften¹⁾ unschwer erhalten.

Herr Bartolotti löste 4 g der erwähnten Chlorverbindung, $C_6Cl_3(OCH_3)_3$, in 200 ccm Eitel-Alkohol und trug in diese Lösung bis zur Sättigung Natrium in feinen Schichten ein. Nach Zusatz von Wasser wurde der Kolbeninhalt destillirt, und es erschien nach dem Alkohol ein schon im Kühlrohr erstarrender weisser Körper, der aus verdünntem Alkohol einige Male umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt 52.5° zeigte. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}O_3$
C	64.39	64.29 pCt.
H	7.22	7.14 »

eine Bestimmung der Methoxygruppen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3(OCH_3)_3$
$\text{>OCH}_3\text{<}$	55.14	55.36 pCt.

Auch wurde mit concentrirter Salpetersäure die von Will²⁾ erwähnte charakteristische Blaufärbung erhalten. Zu noch weiterer Identificirung wurde die ebenfalls von Will angegebene Bromverbindung dargestellt, dieselbe, in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145° krystallisirend, gab bei der Brombestimmung für Tribromtrimethylphloroglucin, $C_6Br_3(OCH_3)_3$, stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_3Br_3O_3$
Br	59.15	59.26 pCt.

Bevor wir zur ausführlichen Beschreibung unserer Versuche übergehen, schicken wir hier gleich voraus, dass unser Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn identisch ist mit dem von Jobst und Hesse unter den Bestandtheilen der Paracotorinde aufgefundenen und näher beschriebenen Dibenzoylhydrocoton und Oxyleucotin. Die von diesen Chemikern den erwähnten Körpern zugeschriebenen doppelten Formeln sind in Folge dessen aufzugeben.

I. Methylhydrocotoïn oder Dibenzoylhydrocoton.

Die Identität unserer Verbindung mit der von Jobst und Hesse geht zunächst hervor aus der Uebereinstimmung des Schmelzpunktes und der procentischen Zusammensetzung. Der erstere wurde übereinstimmend bei 113° gefunden, die Resultate der Analysen sind die folgenden:

	Ciamician u. Silber	Jobst u. Hesse	Ber. für $C_{16}H_{16}O_4$
C	70.94	70.64	70.59 pCt.
H	5.91	5.82	5.88 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 603.

²⁾ Loc. cit.

Die einfache Formel ergibt sich aus der Moleculargewichtsbestimmung des Hydrocotoïns, die im vorigen Jahre schon von uns ausgeführt wurde; ausserdem wiesen wir damals auch schon das Vorhandensein dreier Methoxylgruppen nach.

Die sonstigen Angaben von Jobst und Hesse stimmen vollständig mit unseren Beobachtungen überein; hauptsächlich möchten wir hier noch hervorheben, dass das Methylhydrocotoïn, genau wie das sogenannte Benzoylhydrocoton, mit Salpetersäure beim Erwärmen sich blaugrün färbt.

Jobst und Hesse erhielten zwei Bromverbindungen, denen sie die doppelten Formeln $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{O}_8$ und $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Br}_4\text{O}_8$ zuschreiben; diese Körper nun unterscheiden sich in nichts von den von uns aus dem Methylhydrocotoïn erhaltenen Bromverbindungen.

Der erste dieser beiden Körper, dargestellt durch Einwirkung der berechneten Menge Brom auf eine eisessigsäure Lösung von Methylhydrocotoïn, stellt farblose Prismen oder grössere oktaëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 147° dar und entspricht vollständig dem Jobst-Hesse'schen Product, dem nach Angabe der beiden Chemiker der gleiche Schmelzpunkt 147° zukommt. Die Uebereinstimmung der Analysen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

	Gefunden		
Ciamician u. Silber		Jobst u. Hesse	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{Br}$
Br	22.66	23.16	22.79 pCt.

Die zweite Bromverbindung erhält man bei Anwendung einer grösseren Menge von Brom, sie krystallisirt in Form von Oktaëdern und fanden wir als Schmelzpunkt 85° — 86° , während Jobst und Hesse 84° angeben.

Wendet man bei der Einwirkung von Brom auf Methylhydrocotoïn (oder Dibenzoylhydrocoton) einen Ueberschuss des ersteren an, so erfolgt nicht nur die Substitution der Wasserstoffatome, sondern es vollzieht sich eine Spaltung in dem durch nachstehende Formeln angegebenen Sinne:



Brom ersetzt den Benzoylrest, der zunächst wahrscheinlich in Gestalt von Bromid, das durch den Einfluss von Wasser in Benzoëssäure zerfällt, austritt, und es bildet sich der Trimethyläther des Tribromphloroglucins, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{OCH}_3)_3$.

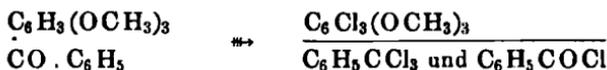
Zur Ausführung dieses Versuches behandelten wir 2 g Methylhydrocotoïn in Chloroformlösung mit einem sehr grossen Ueberschuss von Brom in der Wärme.

Beim Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbade bleibt eine krystallinische Masse zurück, die, nachdem sie mit etwas schwefliger Säurelösung zur Entfernung des überschüssigen Broms behandelt worden war, aus siedendem Alkohol einige Male umkrystallisiert wurde. So wurden lange feine Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhalten, die alle von W. Will¹⁾ für das Tribromtrimethylphloroglucin angegebenen Eigenschaften besitzen.

	Gefunden	Ber. für C ₆ Br ₃ (OCH ₃) ₃
Br	59.30	59.26 pCt.

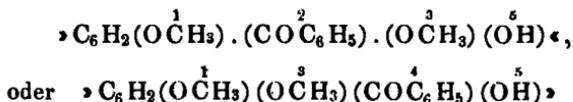
In der von diesem eben beschriebenen Körper abfallenden alkoholischen Mutterlauge befindet sich ausser Benzoësäure-Aethylester und Benzoësäure die schon oben erwähnte Dibromverbindung vom Schmelzpunkt 85—86°. Sie ist, wie wir schon erwähnten, identisch mit dem »Tetrabromdibenzoylhydrocoton« von Jobst und Hesse.

Diese Zersetzung des Methylhydrocotoïns mit Brom ist, wie man sieht, durchaus analog der durch Phosphorpentachlorid hervorgerufenen, die wir im vorigen Jahre beschrieben:



und gelegentlich welcher wir den Trimethyläther des Trichlorphloroglucins erhielten.

Aus diesen Reactionen geht unzweifelhaft hervor, dass das Methylhydrocotoïn oder Dibenzoylhydrocoton als Trimethyläther des Benzoylphloroglucins anzusprechen ist und ihm demnach folgende Formel: C₆H₂(O¹CH₃)(O²CH₃)(O³CH₃).CO.C₆H₅ zukommt. Hydrocotoïn, das nur zwei Methoxygruppen enthält, aber leicht vollständig mit Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat ätherificirt werden kann, ist dann aufzufassen als Dimethyläther des Benzoylphloroglucins und würde ihm eine der beiden Formeln:

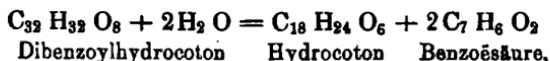


zukommen.

Diese Körper sind also Methyläther des 1-3-5-Trioxybenzophenons, das man auch Benzophloroglucon nennen könnte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 603.

In ihrer mehrfach erwähnten Abhandlung beschreiben Jobst und Hesse beim Dibenzoylhydrocoton¹⁾ eine interessante Zersetzung, der dieser Körper bei der Einwirkung von Kalihydrat unterliegt. Nach ihnen verläuft die entsprechende Zersetzung folgender Gleichung gemäss:



und die Zersetzungsproducte wären: Benzoëssäure und ein Körper unbekannter Zusammensetzung: das Hydrocoton, $\text{C}_{18} \text{H}_{24} \text{O}_6$.

Nach Allem, was wir auseinandergesetzt haben, konnten wir über die Natur dieses Körpers keinen Augenblick weiter in Zweifel sein, es konnte sich nur um den Trimethyläther des Phloroglucins, $\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{O}_3$, handeln, und in der That wurde es uns nicht schwer, die Identität völlig ausser Zweifel zu setzen. Schon die Beschreibung des Hydrocotons, das Jobst und Hesse zum ersten Male aus dem Leucotin²⁾ erhielten, entspricht ziemlich gut der, die W. Will für das Trimethylphloroglucin³⁾ angiebt. Nach Jobst und Hesse schmilzt das Hydrocoton bei 48—49°, es ist unlöslich in den Alkalien und bildet mit Salpetersäure eine Verbindung, deren wässrige Lösung intensiv blau gefärbt ist. Dies ist nun gerade eine der charakteristischen Eigenschaften des Trimethylphloroglucins, das, wie Will angiebt, bei 52.5° schmilzt.

Um auch diese Frage noch zu entscheiden, haben wir genau nach den Vorschriften von Jobst und Hesse unser Methylhydrocoton mit pulverförmigem Kali innig gemischt, aus einer schwer schmelzbaren Retorte im Metallbade destillirt und hierbei »Hydrocoton« in etwa 40 pCt. Ausbeute erhalten; es schmolz jedoch bei 52°, wie das Trimethylphloroglucin, mit dem es in Allem übereinstimmte, und lieferte uns auch bei directem Bromiren das entsprechende, bei 145° schmelzende Tribromderivat.

Um bezüglich der Moleculargrösse jeden Zweifel zu entfernen, führten wir noch eine Bestimmung in Eisessig im Beckmannschen Apparat aus.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $\text{C}_9 \text{H}_{12} \text{O}_3$
2.0770 pCt.	0.49°	165	168

Auffallend ist es, dass Jobst und Hesse auf Grund ihrer Dampfdichte, die nach der Victor Meyer'schen Methode im Diphenyldampf ausgeführt wurde, dem »Hydrocoton« die doppelte Formel zuschreiben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 54.

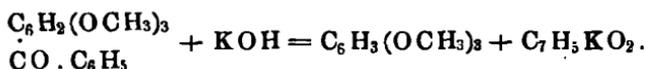
²⁾ Ibid. pag. 46.

³⁾ Diese Berichte XXI, 602.

Es lässt sich dies nur durch eine unvollständige Vergasung erklären, eine Annahme, die sehr gerechtfertigt erscheint, wenn man bedenkt, dass das Diphenyl bei 254° siedet, das Trimethylphloroglucin nach der Angabe von W. Will den Siedepunkt 256° aufweist. — In der That, führt man nun die Dampfdichtebestimmung des Trimethylphloroglucins im Diphenylamindampf (310°) aus, so erhält man eine normale, d. h. dem Moleculargewicht 168 entsprechende Dampfdichte. Der Versuch ergab:

Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₂ O ₆
5.65	5.82

Die Spaltung des Methylhydrocotoins oder Dibenzoylhydrocotons in Trimethylphloroglucin und Benzoëssäure lässt sich leicht durch folgende Formel ausdrücken:



Da die Reaction sehr glatt verläuft, eignet sich diese Methode auch für Darstellung von Trimethylphloroglucin; in analoger Weise werden sich übrigens auch aus dem Mono- und Dibromderivate des Methylhydrocotoins die entsprechenden Bromderivate des Methylphloroglucins darstellen lassen.

Jobst und Hesse geben ausserdem an, bei der Zersetzung des Dibenzoylhydrocotons mit Kalihydrat in geringer Menge Protocatechusäure erhalten zu haben; wir können die Erklärung, die sie für diese Thatsache zu geben versuchen, nicht annehmen, sind vielmehr stark geneigt zu glauben, die von ihnen erhaltene Protocatechusäure verdanke ihren Ursprung irgend einem das Dibenzoylhydrocoton in der Cotorinde begleitenden Körper, der gerade durch die Kalischmelze in Protocatechusäure zerfällt.

II. Methylprotocotoïn oder Oxyleucotin.

Die Uebereinstimmung des von uns dargestellten Methylprotocotoins mit dem Jobst und Hesse'schen Oxyleucotin ergibt sich schon aus den gleichen Schmelzpunkten beider Producte; unser Product schmilzt bei 134—135°, Jobst und Hesse gaben für Oxyleucotin 133.5° an. Die procentische Zusammensetzung ist ferner die gleiche, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich:

	Jobst und Hesse						Ciamician u. Silber	Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₆
C	64.97	64.61	64.79	64.59	64.78	64.58	64.57	64.56 pCt.
H	5.22	5.10	5.02	5.02	4.91	4.88	5.31	5.06 •

Die von den beiden Chemikern für ihr »Oxyleucotin« aufgestellte doppelte Formel steht im Widerspruch mit der von uns im vorigen

Jahre ausgeführten Moleculargewichtsbestimmung des Protocotoïns. Es ist daher unsere einfache Formel anzunehmen.

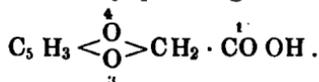
Die für Oxyleucotin von Jobst und Hesse angegebenen Eigenschaften stimmen vollständig mit den von uns für das Methylprotocotoïn gefundenen überein; so unter anderm gibt auch unser Product, in gleicher Weise wie Oxyleucotin, beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure eine blaue Färbung. Augenscheinlich ist diese Reaction vielen Derivaten des Trimethylphloroglucins gemein.

Jobst und Hesse beschreiben zwei Bromderivate des Oxyleucotins¹⁾, denen sie natürlich die doppelte Formel zuschreiben; das erstere, das »Dibromoxyleucotin«, schmilzt bei 190—192°, das andere, das »Tetrabromoxyleucotin«, bei 159°.

Wir stellten uns dies letztere dar durch Behandlung von 2 g Methylprotocotoïn, das in Chloroform gelöst war, mit der nöthigen Menge von Brom (1 ccm). Die nach Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Masse wurde aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt und wurden so bei 159° schmelzende Prismen erhalten. Die Brombestimmung ergab Zahlen, die mit den Jobst-Hesse'schen übereinstimmten:

Ciamician u. Silber	Jobst u. Hesse		Ber. für C ₁₇ H ₁₄ Br ₂ O ₆
Br 33.85	33.49	33.48	33.51
			33.75 pCt.

Giebt man zu Methylprotocotoïn oder Oxyleucotin einen Ueberschuss von Brom, so tritt auch in diesem Fall eine Spaltung der Molekel ein und die sich bildenden Producte sind: Tribromtrimethylphloroglucin: C₆ Br₃ (OCH₃)₃, und Piperonylsäure:



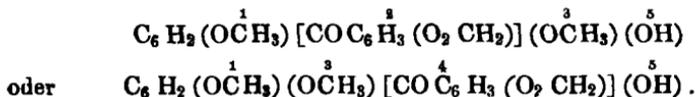
Wir behandelten zu diesem Zweck eine warme Chloroformlösung von Methylprotocotoïn mit überschüssigem Brom. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand bei gelinder Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt. Der in letzterem unlösliche Antheil schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 145° und zeigte auch sonst alle Merkmale des Tribromtrimethylphloroglucins. Interessanter war für uns in diesem Fall die in der kohlen-sauren Natronlösung enthaltene Säure, denn die Gegenwart von Trimethylphloroglucin in der Methylprotocotoïn-Molekel musste man schon nach dem Resultate der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid als bewiesen betrachten. Beim Ansäuern der kohlen-sauren Natronlösung musste man nach der von uns angenommenen Formel eine Fällung von Piperonylsäure erwarten. Diese Voraussicht be-

¹⁾ Loc. cit. 52.

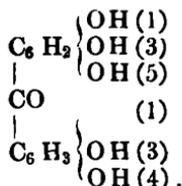
stätigte sich. Die weisse feinpulverige Fällung, die aus siedendem Wasser, worin sie nur schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde, lieferte kleine Krystalle von den charakteristischen Formeln der Piperonylsäure. Die Krystalle schmolzen bei 227—228° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₈ H ₆ O ₄
C	57.87	57.83 pCt.
H	3.81	3.61 „

Die Constitution des Methylprotocotoïns oder Oxyleucotins ist demnach durch folgende Formel auszudrücken: C₆ H₂ (O¹CH₃) (O³CH₃) (O⁵CH₃).
 $\overset{1}{\text{CO}} \cdot \text{C}_6 \text{H}_2 \left\langle \overset{2}{\text{O}} \right\rangle \text{CH}_2$, und würde dasselbe darnach aufzufassen sein als: Trimethyläther des Piperonylphloroglucins. Protocotoïn wäre dann der Dimethyläther des Piperonylphloroglucins und käme ihm eine der beiden Formeln zu:



Die Protocotoïne sind demnach Derivate des sym. Trioxybenzopiperons oder des 1. 3. 5-Trioxybenzoprotocatechons:



Nachdem wir so die Constitution des Methylprotocotoïns und seine Identität mit dem Jobst-Hesse'schen »Oxyleucotin« klargestellt hatten, blieb uns nur noch übrig, die Zersetzung des letzteren mit Kalihydrat¹⁾ zu studiren. Jobst und Hesse erhielten hierbei ausser Hydrocoton (Trimethylphloroglucin), Ameisensäure, Protocatechusäure und Benzoësäure, Protocatechualdehyd und einen phenolartigen Körper, das Cotogenin. Unsere Formel erklärt leicht die Bildung von Protocatechusäure und auch die des Aldehyds; in der That erhielten wir die erstere unschwer beim Schmelzen von Protocotoïn mit Kali; schwer zu erklären wäre jedoch die Bildung von Benzoësäure, und glauben wir, dass dieselbe in dem Versuch von Jobst und Hesse auch nur einem nicht ganz reinen Ausgangsmate-

¹⁾ Loc. cit. pag. 52.

rial ihr Dasein zu verdanken gehabt hat. Was den von ihnen »Cotogenin« genannten Körper betrifft, den sie auch aus dem Leucotin erhielten, so werden wir am Schluss unserer Abhandlung nochmals darauf zurückkommen.

Bevor wir hier jedoch fortfahren, möchten wir noch eine Angabe von Jobst und Hesse, die uns lange Zeit hindurch an der Richtigkeit der von uns schon im vorigen Jahre vorgeschlagenen Formeln etwas zweifeln liess, richtigstellen. Sie bezieht sich auf das Verhalten der Piperonylsäure zu schmelzendem Kali. Jobst und Hesse geben an¹⁾, dass diese Säure bei der Kalischmelze unverändert bleibe. Unter Annahme der Richtigkeit dieser Beobachtung war es unverständlich, wie das Protocotoïn (Piperonyldimethylphloroglucin) statt der Protocatechusäure, die wir wirklich erhielten, obige Säure nicht lieferte. Wir haben nun in der That gefunden, wie wir es voraussahen, dass die Piperonylsäure, und zwar quantitativ, bei der Kalischmelze in Protocatechusäure zerfällt. Man muss die Schmelze nur ziemlich weit treiben; der Punkt, wo die Zersetzung erfolgt, ist indessen sehr leicht zu treffen. Beim Ansäuern und Ausäthern erhielten wir Protocatechusäure vom Schmelzpunkt 194°.

Bei der Oxydation des Protocotoïns fanden wir im vorigen Jahre neben einer Säure, die wir noch nicht genügend studirt haben, einen neutralen Körper, keton- oder aldehydartiger Natur. Dieser Körper ist, wie wir das damals angaben, identisch mit dem Paracumarhydrin²⁾, das Jobst und Hesse beim Kochen von Paracotoïn mit wässriger Kalilauge erhielten. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_8O_3$ und seine Benennung der falschen Annahme, die übrigens als solche von den Verfassern selbst zugestanden wurde, dass der Körper zum Cumarin in sehr naher Beziehung stehe. Wir haben nun gefunden, dass das Paracumarhydrin die Constitution

$C_6H_3 \left\langle \begin{array}{c} \overset{4}{O} \\ \underset{3}{O} \end{array} \right\rangle CH_2 \cdot \overset{1}{CO} \cdot CH_3$ besitzt und demnach Acetopiperon zu benennen ist, analog der jüngst von Tiemann³⁾ unter den Oxydationsproducten des Eugenols entdeckten und von ihm als Acetovanillon, $C_6H_3 \cdot \overset{4}{OH} \cdot \overset{3}{OCH_3} \cdot \overset{1}{CO} \cdot CH_3$, bezeichneten Verbindung.

Um die Constitution des Acetopiperons zu beweisen, oxydirten wir dasselbe in alkalischer Lösung mit übermangansaurem Kali, wir erhielten so ein Gemisch von Piperonylsäure und Piperonylketonsäure.

¹⁾ Loc. cit. pag. 63.

²⁾ Loc. cit. pag. 35.

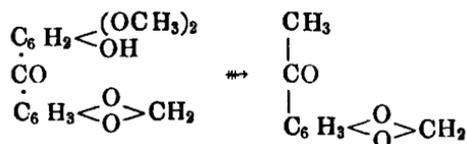
³⁾ Diese Berichte XXIV, 2855.

Die uns zur Verfügung stehende Menge an Acetopiperon betrug 1 g, indessen genügte dieselbe völlig, um über die Constitution Aufschluss zu erhalten. Die Oxydation führten wir aus, indem wir 1 g der Verbindung in 250 ccm heissen Wassers lösten und zu dieser etwas alkalisch gemachten Lösung nach und nach 130 ccm einer 2 proc. heissen Chamäleonlösung zufließen liessen. Die Oxydation ging glatt von Statten. Vom Manganschläm filtrirt, wurde das erhaltene Filtrat stark eingeeengt, dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der pulverförmige, weisse Niederschlag schmolz nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser genau bei 228° und war Piperonylsäure. Das ursprüngliche, stark gelb gefärbte Filtrat von obiger Säure wurde ausgeäthert und hinterliess nach Verdunsten des Lösungsmittels einen öligen, gelben, nach einiger Zeit fest werdenden Rückstand. Derselbe, aus heissem Wasser einige Male umkrystallisirt, lieferte lange, feine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum bei $148-149^{\circ}$ schmolzen und auch sonst alle Merkmale der von uns zum ersten Male unter den Oxydationsproducten des Isafrols aufgefundenen Piperonylketonsäure¹⁾ zeigten. Ihre Zusammensetzung wurde durch die folgende Analyse noch bestätigt:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6O_5$
C	55.56	55.67 pCt.
H	3.32	3.09 »

Das Acetopiperon schmilzt, wie wir früher schon angaben,²⁾ bei $87-88^{\circ}$ und liefert ein Hydrazon von Schmelzpunkt 114° .

Es ist merkwürdig, dass diese Verbindung, die man bisher durch Oxydation des Safrols noch nicht erhalten konnte, sich unter den Oxydationsproducten des Dimethylpiperonylphloroglucins vorfindet. Die Entstehungsweise ist nicht leicht zu deuten:



indessen könnte man sie bis zu einem gewissen Grade mit der Umwandlung des Eugenols in Acetovanillon unter Annahme einer tieferen Spaltung des Phloroglucirings vergleichen. Bemerkenswerth ist ferner, dass Tiemann jüngst noch sich vorgenommen hat, auf das Acetopiperon³⁾ zu »fahnden«, während dieser Körper nun schon seit

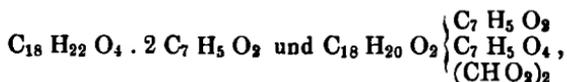
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1161.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2989.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 2886.

13 Jahren bekannt ist. Sicher hätte aber auch Niemand ahnen können, dass es sich unter dem Pseudonym »Paracumarhydrin« versteckte.

Jobst und Hesse, die mit bemerkenswerther Genauigkeit die Zusammensetzung der von ihnen in der Cotorinde angetroffenen verschiedenen Körper bestimmten, waren weniger glücklich in der Deutung der von ihnen beobachteten Thatsachen.¹⁾ Sie erkannten, dass das Dibenzoylhydrocoton, das Oxyleucotin und das Leucotin, mit dessen näherer Untersuchung wir augenblicklich noch beschäftigt sind, als Abkömmlinge des »Hydrocotons« (Trimethylphloroglucin) anzufassen seien; sie irrten sich jedoch, indem sie diesem letzteren die doppelte Formel $C_{18} H_{24} O_6$ zuschrieben und den Charakter eines sechssäurigen Alkohols zuerkannten, eine Annahme, die sie in keiner Weise beweisen konnten, da, wie man leicht einsieht, die Darstellung eines entsprechenden Acetats²⁾ ihnen nicht gelingen konnte. Von diesem falschen Gesichtspunkt ausgehend, ertheilten sie dem Dibenzoylhydrocoton (Methylhydrocotoïn) und dem Oxyleucotin (Methylprotocotoïn) folgende Constitutionsformeln zu:



indem sie diese Körper als ätherartige Verbindungen, statt Ketonverbindungen³⁾ ansprachen. Wir glauben so auch, dass dem Leucotin eine von der Jobst-Hesse'schen Anschauung ganz verschiedene Constitution zukommen wird.

Die chemische Natur der in der Paracotorinde bisher aufgefundenen Körper wäre somit zum guten Theil enthüllt. Von den 8 verschiedenen, namentlich beschriebenen Körpern, dem: Paracotoïn $C_{19} H_{12} O_6$, dem Leucotin, $C_{34} H_{32} O_{10}$, dem Oxyleucotin, $C_{34} H_{32} O_{12}$,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 92.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 91.

³⁾ Vor einem Jahre ungefähr, als wir unsere Untersuchung über die Körper der Cotorinde begannen, wandten wir uns an Hrn. Dr. O. Hesse, um zu hören, ob er die Absicht habe, noch weiter über diese Körper zu arbeiten. Herr Dr. Hesse theilte uns freundlichst mit, dass er sich nur das weitere Studium des Hydrocotoïns und seiner Derivate vorbehalten möchte. Wir würden nun sicher uns nicht mit diesen Körpern beschäftigt haben, wenn wir nicht wider Willen durch die von uns gefundene Identität von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn mit dem beziehungsweise Jobst-Hesse'schen Dibenzoylhydrocoton und Oxyleucotin dazu veranlasst worden wären. Indem wir ferner das Hydrocoton als Trimethylphloroglucin, d. h. als einen schon bekannten Körper, der ein directes weiteres Studium gar nicht mehr bedarf, erkannten, haben wir geglaubt, die Resultate unserer Untersuchungen hier veröffentlichen zu können.

dem Dibenzoylhydrocoton, $C_{32}H_{32}O_8$, dem Hydrocotoïn, $C_{15}H_{14}O_4$, und Methylhydrocotoïn, $C_{16}H_{16}O_4$, dem Protocotoïn, $C_{16}H_{14}O_6$, und Methylprotocotoïn, $C_{17}H_{16}O_6$, bleiben uns nur noch die beiden ersteren zu untersuchen übrig. Diesen Körpern wären dann die in der wahren Cotorinde bisher aufgefundenen, das Cotoïn, $C_{22}H_{18}O_6$, und das Dicotoïn, $\text{>}C_{44}H_{34}O_{11}$, zuzufügen, mit deren Untersuchung wir augenblicklich beschäftigt sind und binnen Kurzem darüber zu berichten hoffen.

III. Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dimethyl- und Trimethylpiperonylphloroglucin.

Die in diesem Kapitel zu beschreibenden Versuche wurden ausgeführt, als wir bezüglich der Piperonylgruppe im Protocotoïn und Methylprotocotoïn noch im Zweifel uns befanden, ihr Hauptzweck war gerade das Vorhandensein der Oxymethylengruppe in diesen beiden Körpern zu beweisen. Wir hielten uns an die Thatsache, dass das alkoholische Kali in gewissen Fällen, ohne die Oxymethylgruppen anzugreifen, auf die Oxymethylengruppe verseifend einwirkt. So war es uns beispielsweise möglich, aus dem Apion¹⁾ das Dimethylapionol zu erhalten, und in ähnlicher Weise konnten wir beobachten, dass sich auch die Piperonylsäure, die beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck in Protocatechusäure zerfällt, in ähnlicher Weise verhalte.

Die Methyläther des Piperonylphloroglucins zeigen nun aber ein etwas verschiedenes Verhalten, und die Reaction, die ursprünglich dazu dienen sollte, um uns über die Constitution dieser Körper Aufschluss zu geben, kann jetzt vielmehr als Beispiel dienen, um die Wirkung des alkoholischen Kalis auf Verbindungen, welche die Oxymethylengruppe enthalten, zu beleuchten. Diese letztere bietet in ihrem Verhalten zu jenem Reagens noch ein weites Feld des Studiums; wir werden in einer späteren Mittheilung zeigen, zu wie verschiedenen Resultaten diese Reaction bei verschiedenen Verbindungen führen kann.

In unserm vorliegenden Fall ist nun die Einwirkung des Kalis durchaus nicht unabhängig von der Natur des angewandten Alkohols, denn der Entfernung der Methylengruppe entspricht immer die Einführung des beziehungsweise angewandten Alkoholradicals. Erhitzt man beispielsweise Protocotoïn mit methylalkoholischem Kali, so erhält man eine Verbindung, der wahrscheinlich die folgende Constitution zukommt: $\text{>}C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_3(OCH_3)(OH)\text{<}$, wendet man indessen als Lösungsmittel Aethylalkohol an, so erhält man die folgende Verbindung: $\text{>}C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_3(OCH_2CH_3)(OH)\text{>}$.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2482.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf
Protocotoïn.

5 g Protocotoïn wurden mit 10 g Kali und 10 ccm Methylalkohol während 6—8 Stunden im Rohr auf 150° C. erhitzt. Der intensiv gelb gefärbte Rohrinhalt löst sich völlig in Wasser und wird nach Entfernung des Alkohols, durch Einengen der Lösung auf dem Wasserbade, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wird in wenig warmem Alkohol gelöst und diese Lösung über Schwefelsäure langsam verdunstet. Auf diese Weise scheidet sich ein grosser Theil der neuen Verbindung krystallinisch und schon leidlich rein ab; ein in der Mutterlauge noch enthaltener Antheil, lässt sich von dem ihn begleitenden Harz, durch Behandlung mit 50 procentiger Essigsäure, trennen. Die so erhaltene Verbindung, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde, schmilzt bei 154—154.5° und besitzt, wie nachstehende Analyse beweist, die Formel: $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$
C	62.84	63.16 pCt.
H	5.36	5.26 »

Die Methoxylbestimmung, nach der bekannten Zeisel'schen Methode ausgeführt, ergab die Anwesenheit dreier Methoxylgruppen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$
OCH_3	30.37	30.59 pCt.

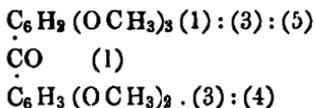
Da das Protocotoïn nur zwei derartige Gruppen enthält, ist dadurch bewiesen, dass der Körper durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis die dritte aufgenommen hat.

Der neue Körper besitzt eine hellgelbe Farbe, ist, im Verhältniss zum Protocotoïn, jedoch dunkler gefärbt. Er löst sich in Alkohol, Aether, in verdünnter Essigsäure beim Erwärmen, ist jedoch unlöslich in kaltem Wasser. Er ist in den Alkalien löslich und wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder herausgefällt. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid rothbraun. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unter Gelbfärbung; Salpetersäure giebt eine grün-schwarze Färbung. Mit Essigsäureanhydrid, unter Zusatz von entwässertem essigsauren Natron erhitzt, erhält man das Diacetat, ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$), dasselbe, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, stellt weisse Nadeln, warzenförmig vereint, dar und besitzt den Schmelzpunkt 126—127°. Vortheilhafter als die Elementaranalyse, erwies sich auch in diesem Fall wieder die Methoxylbestimmung, um die Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln. Dieselbe ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O} \left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \end{array} \right.$
$3 \cdot \text{OCH}_3$	23.69	23.97 pCt.

Das Diacetat, löslich in Aether, Alkohol, warmer Essigsäure, ist unlöslich in Wasser und den Alkalien. Kocht man es mit letzteren, so findet sehr bald Verseifung unter Gelbfärbung der Lösung statt. Eisenchlorid erzeugt in seiner wässrig-alkoholischen Lösung keine Färbung; concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung.

Beim Behandeln der ursprünglichen aus dem Protocotoin erhaltenen Verbindung mit Jodmethyl und Kalihydrat bildet sich das Pentamethylderivat, dem nur die folgende Constitution:



zukommen kann, und das demnach als Trimethyläther des Veratroylphloroglucins aufgefasst werden muss.

2 g der aus Protocotoin erhaltenen, bei 154—154.5° schmelzenden Verbindung wurden mit 2 g Jodmethyl und einer Lösung von 0.4 g Kalihydrat in 10 ccm Methylalkohol bei 100° behandelt. Der Reactionsrückstand wurde mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und sodann mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden farblose, bei 157° schmelzende Blättchen erhalten, die bei der Methoxylbestimmung ergaben:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{O}(\text{OCH}_3)_5$
OCH_3	46.30	46.69 pCt.

Veratroyltrimethylphloroglucin löst sich in Aether, in warmem Alkohol und Eisessig, es ist unlöslich in den Alkalien. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt; Salpetersäure löst es mit grün-blauer Farbe; concentrirte Schwefelsäure erzeugt eine gelbe Lösung.

Die Constitution dieser interessanten Verbindung wurde noch durch ihr Verhalten zu Brom bestätigt. Behandelt man Veratroyltrimethylphloroglucin in Chloroformlösung mit Brom, bis dieses nicht mehr sogleich absorbirt wird, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels einen schleimigen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, bei 144° schmelzende Prismen liefert. Der so erhaltene Körper stellt das Monobromveratroyltrimethylphloroglucin, $\text{C}_{13}\text{H}_4\text{BrO}(\text{OCH}_3)_5$, dar. — Wie die Bromderivate des Benzoyltrimethylphloroglucins und des Piperonyltrimethylphloroglucins erzeugt er mit Salpetersäure keine Blaufärbung, sondern löst sich darin ohne besondere Farberscheinung.

Bei Einwirkung eines Ueberschusses von Brom auf eine warme Chloroformlösung des Veratroyltrimethylphloroglucins findet in ähnlicher Weise wie beim Benzoyltrimethylphloroglucin und Piperonyltrimethylphloroglucin eine vollständige Spaltung der Molekel statt; es

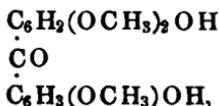
bildet sich Tribromtrimethylphloroglucin und Monobromveratrumsäure. In diesem Falle hat also auch eine theilweise Bromirung des Säureradicals statt.

Veratroyltrimethylphloroglucin, in Chloroform gelöst, wurde warm mit überschüssigem Brom versetzt und diese Lösung bei gelinder Wärme verdunstet. Der krystallinische Rückstand wurde mit kohlen-saurem Natron in der Wärme behandelt; der unlöslich gebliebene Antheil, aus Alkohol umkrystallisirt, stellte weisse, bei 145° schmelzende Nadeln dar, die auch sonst alle Merkmale des Tri-bromtrimethylphloroglucins aufwiesen. Die alkalische Lösung, mit Schwefelsäure gefällt, gab eine weisse Fällung, die aus heissem Wasser, worin sie nur schwierig löslich ist, umkrystallisirt wurde. Beim Abkühlen der Lösung schieden sich bei 181—182° schmelzende weisse Nadeln ab. Die Verbindung, die auch in ihrem Schmelzpunkt sehr der Veratrumsäure (Schmp. 179—181°) gleicht, enthielt Brom und gab bei der Analyse Zahlen, die mit denen der, von Matsmoto ¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Veratrumsäurelösung erhaltenen, bei 183—184° schmelzenden Monobromveratrumsäure übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ Br O ₄
C	41.48	41.38 pCt.
H	3.49	3.44 »

Beim Erhitzen mit Kali in einer Retorte zerfällt das Veratroyl-trimethylphloroglucin in ähnlicher Weise wie die beiden schon er-wähnten Verbindungen. Das übergehende Destillat schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 51—52° und besitzt alle Eigenschaften des Trimethylphloroglucins; das aus demselben durch directes Einwirken von Brom erhaltene Tribromproduct schmolz bei 145°. Als Rückstand in der Retorte befand sich an Kali gebunden Proto-catechusäure, die augenscheinlich durch Verseifung aus der Veratrumsäure ²⁾ entstanden war.

Die Constitution des bei 154.5° schmelzenden, aus dem Protoco-tin erhaltenen Körpers ist, wie wir schon erwähnten, wahrscheinlich die folgende:



weil, wie man später sehen wird, in Folge des Verhaltens des Me-thylprotocotoins zu methylalkoholischem Kali, es ziemlich unwahr-

¹⁾ Diese Berichte XI, 136.

²⁾ Körner, Gazetta chim. 6, 144.

scheinlich ist, dass eine Substitution des Wasserstoffs im Phloroglucinhydroxyl durch Methyl statt hat. Nehmen wir nun diese Formel an, so müsste die in Rede stehende Verbindung als Dimethyläther des Vanilloylphloroglucins bezeichnet werden, ohne dabei Rücksicht zu nehmen, ob sie von der Vanillin- oder Isovanillinsäure sich ableite.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf Methylprotocotoïn.

In diesem Falle bewirkt das methylalkoholische Kali die Bildung zweier verschiedener Verbindungen, deren Trennung keine leichte ist; die eine dieser Verbindungen ist identisch mit dem schon beschriebenen Vanilloyldimethylphloroglucin, die andere, die vier Methoxygruppen enthält, ist hingegen als Vanilloyltrimethylphloroglucin aufzufassen.

10 g Methylprotocotoïn wurden mit 20 g Kali und 20 ccm Methylalkohol während 6 Stunden auf 130—140° unter Druck erhitzt. Das gelbgefärbte Reactionsproduct wurde in Wasser gelöst, etwas zur Entfernung des Methylalkohols erhitzt, dann mit Schwefelsäure gefällt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand wurde in wenig warmem Alkohol gelöst und diese Lösung langsam über Schwefelsäure verdunstet. So scheiden sich allmählich gelbgefärbte Krystalle ab, während ein anderer sehr beträchtlicher Theil in der flüssigen harzartigen Mutterlauge bleibt. Durch Behandeln der zur Trockne verdunsteten Mutterlauge mit 50procentiger Essigsäure gelingt es jedoch, noch eine gewisse Menge von Krystallen von dem unerquicklichen harzartigen Rückstand zu trennen. Die so theils durch die Behandlung mit Alkohol, wie durch die mit Essigsäure erhaltene Krystallmenge besteht aus einem Gemisch zweier verschiedener Körper, die sich durch ein lang fortgesetztes fractionirtes Krystallisiren aus Alkohol trennen lassen. Der in Alkohol weniger lösliche Körper besteht aus weissen krystallinischen, bei 180° schmelzenden Krusten, während der andere in gelben bei 154.5° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Der erstere, bei 180° schmelzend, ist, wie wir schon erwähnten, als Trimethyläther des Vanilloylphloroglucins aufzufassen und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₇ H ₁₈ O ₆
C	64.06	64.15 pCt.
H	5.68	5.66 „

Die Methoxybestimmung erwies das Vorhandensein von vier Methoxygruppen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C ₁₃ H ₆ O ₂ (OCH ₃) ₄
>OCH ₃ •	38.16	38.18	38.99 pCt.

Die geringe Differenz im Methoxylgehalt ist wohl einer nicht ganz vollständigen Trennung beider Körper, die, wie wir schon erwähnt, nur sehr schwierig gelingt, zuzuschreiben. Vanilloyltrimethylphloroglucin löst sich leicht in Aether, in heissem Alkohol und Eisessig. Es ist unlöslich in Wasser; in den Alkalien löst es sich mit gelber Farbe. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid schwach gelb. In Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, in Salpetersäure entsteht eine grün-gelbe Färbung.

Die Zusammensetzung dieser Tetramethylverbindung wurde noch durch die Analyse des entsprechenden Acetats bewiesen.

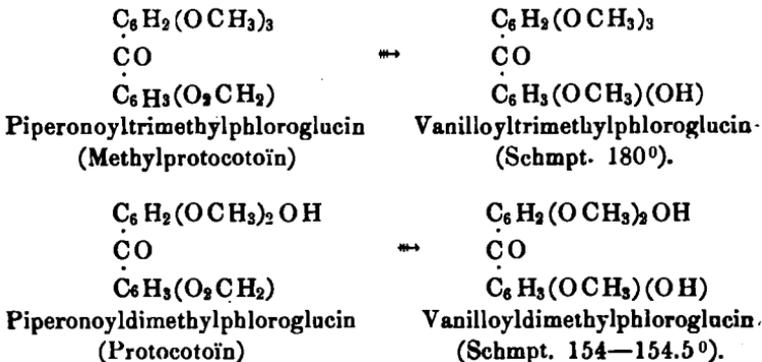
Das Acetylvanilloyltrimethylphloroglucin erhält man beim Kochen des Vanilloyltrimethylphloroglucins mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem essigsäurem Kali. Es schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert bei 170° und ergab bei der Methoxylbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}O(C_2H_3O)(OCH_3)_4$
OCH_3	33.43	34.44 pCt.,

Zahlen, die ebenfalls auf eine geringe Verunreinigung der verwandten Ausgangssubstanz hinweisen.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich, zeigt es Schwefelsäure und Salpetersäure gegenüber dasselbe Verhalten wie die Muttersubstanz. In verdünnter Kalilauge unlöslich, löst es sich beim Kochen darin unter Gelbfärbung. Mit Eisenchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung giebt es keine Färbung.

Die Verwandlung des Piperonyltrimethylphloroglucins (Methylprotocotoïn) in Vanilloyltrimethylphloroglucin beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali macht die Annahme sehr wahrscheinlich, dass auch unter denselben Umständen im Piperonyldimethylphloroglucin (Protocotoïn) das Methyl im Protocatechusäureradical eintritt, dass demnach die der bei $154-154.5^{\circ}$ schmelzenden Verbindung von uns zugesprochene Formel richtig sei.



Das Vanilloyltrimethylphloroglucin ist eine Verbindung, die auch schon deshalb ein gewisses Interesse verdient, weil sie dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie der Körper von phenolartiger Natur, den Jobst und Hesse ¹⁾ beim Schmelzen des Leucotins und Oxyleucotins (Methylprotocotoïn) mit Kalihydrat erhielten. Diese Verbindung, die wir schon weiter oben einmal erwähnt haben, wurde von diesen beiden Chemikern »Cotogenin« getauft und ihr die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$ zugeschrieben.

Wie man aus der nachstehenden Zusammenstellung der procentischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen ersieht, könnte man ihr ebenso gut die Formel des Vanilloyltrimethylphloroglucins $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$ zuschreiben.

	Giamician u. Silber	Jobst u. Hesse	Berechnet	
	Gefunden	Gefunden	für $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_5$	für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$
C	64.06	64.17	64.12	64.15 pCt.
H	5.68	5.54	5.34	5.66 »

Sicher sind die beiden Verbindungen nicht identisch, denn das Cotogenin schmilzt nach den beiden Autoren bei 210° und färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün, während unser Körper bei 180° schmilzt und mit Eisenchlorid in wässrig-alkoholischer Lösung nur eine geringe Gelbfärbung verursacht; da jedoch die Theorie die Existenz zweier isomeren Vanilloyltrimethylphloroglucine voraussieht, so ist vielleicht die Annahme nicht ganz unwahrscheinlich, dass dem »Cotogenin« eine ähnliche Constitution zukomme. Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die nöthigen Versuche zur Entscheidung dieser Frage anzustellen.

Ausser diesem bei 180° schmelzenden Körper, mit dem wir uns zunächst beschäftigt haben, liefert das Methylprotocotoïn bei der Einwirkung von methylalkoholischem Kali einen andern, der, wie wir schon erwähnten, den Schmelzpunkt 154.5° aufweist. Dieser ist identisch mit dem auch aus dem Protocotoïn erhaltenen Vanilloyldimethylphloroglucin. Er besitzt den gleichen Schmelzpunkt, die gleiche Krystallform und sonstige Eigenschaften. Die Methoxylbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3(\text{OCH}_3)_3$
» OCH_3 «	29.82	30.59 pCt.

Wir hatten noch, um jeden Zweifels enthoben zu sein, das entsprechende Acetat dargestellt; dasselbe schmolz bei $126\text{--}127^\circ$.

Man muss also annehmen, dass bei der Einwirkung des methylalkoholischen Kalis auf das Piperonyltrimethylphloroglucin, ausser

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 199, 44.

der Substitution des Methylens durch ein Methyl im Piperonylradical, auch eine theilweise Verseifung eines der drei Oxymethyle im Phloroglucinrest statthabe.

Zum Schluss erwähnen wir noch, dass sowohl das reine Vanilloyltrimethylphloroglucin (Schmp. 180°), wie auch das Gemisch beider Körper (vom Schmp. 180° und 154.5°) beim Behandeln mit Jodmethyl und Kali in die fünffach methyilirte Verbindung, das Veratroyltrimethylphloroglucin, das, wie wir oben beschrieben, bei 157° schmilzt, übergeführt wird.

Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf Protocotoïn.

Dem bei der Einwirkung von äthylalkoholischem Kali auf Protocotoïn entstehenden Product kommt, wie wir schon oben erwähnten, aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Constitution zu:

$C_6H_2(OCH_3)_2(OH).CO.C_6H_3(O C_2H_5)OH$. Wir verzichten jedoch darauf, den Körper seiner chemischen Natur entsprechend zu benennen, da dieser Name nothwendiger Weise etwas schwerfällig ausfallen würde. Der Körper ist insofern von Interesse, als er zeigt, dass das Methylen durch Aethyl ersetzt werden kann.

Wir erhitzen zur Darstellung des Körpers 5 g Protocotoïn 10 g Kali und 10 ccm Aethylalkohol unter Druck bei 155° während 6 Stunden. Das Reactionsproduct wurde in bekannter Weise verarbeitet, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt und wurden so gelbe, bei 150—151° schmelzende Prismen erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}O_6$
C	64.39	64.15 pCt.
H	5.75	5.66 »

Die Zeisel'sche Methode diente uns auch in diesem Falle, um die Zahl der in Aetherform vorhandenen Alkoholradicale zu bestimmen; es war nur nöthig, das gefundene Jodsilber auf 2 Oxymethyl- und 1 Oxyäthylgruppe umzurechnen. In dieser Weise ergab die Bestimmung:

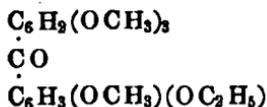
	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5O(OH)_2(OCH_3)_2(OC_2H_5)$
$\text{>OC}_2\text{H}_5 + 2\text{OCH}_3$	33.39	33.64 pCt.

Die neue Verbindung gleicht im sonstigen Verhalten durchaus dem Vanilloyldimethylphloroglucin.

Das Diacetat, $C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)_2$, bildet hexagonale bei 118° schmelzende Tafeln und ergab die Alkoholradicalbestimmung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)_2$
$[2\text{OCH}_3 + \text{O C}_2\text{H}_5]$	26.63	26.61 pCt.

Durch Einwirkung von Jodmethyl und Kali gelingt die vollständige Aetherificirung leicht; dem bei 162° schmelzenden Product kommt ohne Zweifel die Constitution



zu.

Bologna, den 14. März 1892.

Laboratorio di chimica generale della Università.

166. Eug. Bamberger und M. Kitschelt: Ueberführung von Naphtalin in Isochinolin.

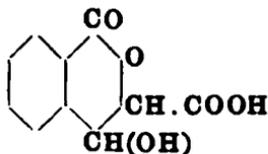
(III. Mittheilung über β -Naphtochinon.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

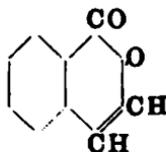
(Eingegangen am 24. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben kürzlich nachgewiesen, dass β -Naphtochinon durch unterchlorige Säure je nach den Bedingungen, unter welchen sich die Einwirkung derselben vollzieht, entweder in Farbstoffe (Mono- und Dioxynaphtochinon) oder aber in farblose Säuren übergeführt wird, von welchen bisher nur eine, die in Aether am schwersten lösliche, untersucht werden konnte.

Aus den Betrachtungen der letzten Mittheilung geht hervor, dass diese Säure (Schmp. 204.5°) als δ -Lacton der Orthocarbonphenylglycerinsäure



aufzufassen ist. Wir bezeichnen dieselbe in Zukunft als Oxydihydroisocumarincarbonsäure, indem wir für das ihr zu Grunde liegende Ringgebilde



den Namen Isocumarin in Vorschlag bringen.