

Bei der Kalischmelze verliert das Oxyleucotin eher das Methylen als die Methylgruppen, eine Thatsache, die in guter Beziehung zu unser öfter gemachten Beobachtung steht, dass die Bioxymethylen-gruppe leichter verseifbar ist als die Oxymethylgruppe.

Jobst und Hesse erhielten bei der Kalischmelze des Leucotins, oder Oxyleucotins, ausser Cotogenin und einigen Säuren (Protocatechusäure, Benzoësäure) noch eine andere Verbindung phenolartiger Natur, die sie als Protocatechualdehyd auffassen zu müssen glaubten. Sicher ist, dass in den Producten der Kalischmelze, nach vorhergehender Entfernung der Säuren durch kohlen-saures Natron, ausser dem Cotogenin noch mehrere andere harzartige, schwer krystallisirbare Substanzen enthalten sind. So erhielten wir aus dem in Wasser löslichen Theil des oben erwähnten zweiten Aetheraus-zuges eine in gelblichen grossen Blättern krystallisirende und bei 97—99° schmelende Substanz, die allem Anschein nach indessen noch nicht in genügender Reinheit vorlag.

Protocatechualdehyd aber, dessen Bildung übrigens von vorn herein wenig wahrscheinlich erscheint, haben wir unter diesen Producten nicht auffinden können.

Im Uebrigen schien uns das weitere Studium der Spaltungsproducte des Piperonyltrimethylphloroglucins durch schmelzendes Kali ohne besonderes Interesse und haben wir von einer weiteren Verfolgung dieser Untersuchung Abstand genommen.

Unsere Versuche über die Bestandtheile der wahren Cotorinde und namentlich über das Cotoïn sind abgeschlossen, und gehen auch die über das Paracotoïn ihrem Ende entgegen; über beide Gegenstände hoffen wir sehr bald Bericht erstatten zu können.

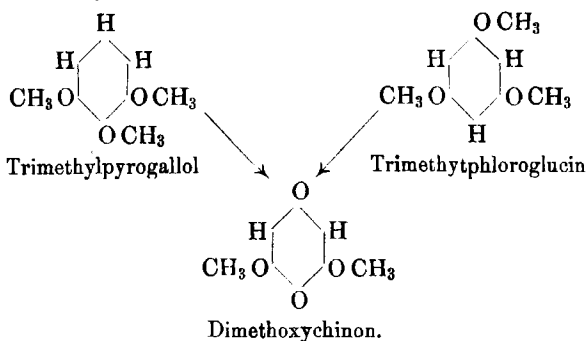
Bologna. Universität. 15. März 1893.

148. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das symmetrische Dimethoxychinon.

(Eingegangen am 23. März; mitgeth. in der Sitzaug von Hrn. W. Will.)

Der Trimethyläther des Phloroglucins ist bisher wenig eingehend untersucht worden, weil seine Darstellung aus dem Phloroglucin durchaus keine einfache ist. Da wir über eine gewisse Menge dieser Verbindung, die als Zersetzungsproduct gewisser Cotoïne unschwer erhalten werden kann, verfügten, schien uns ein Studium seines Verhaltens nicht interesselos: Wir berichten heute kurz über ein aus demselben entstehendes Oxydationsproduct.

Es ist bekannt, dass der Trimethyläther des Pyrogallols¹⁾ bei der Oxydation mit Salpetersäure das von Hofmann²⁾ zuerst entdeckte symmetrische Dimethoxychinon liefert. Unter Zugrundelegung dieser Constitution schien es uns wahrscheinlich, dass sich dasselbe auch bei der Oxydation des Trimethylphloroglucins erhalten lasse:



Wie man sieht, wäre die Umwandlung in beiden Fällen wesentlich dieselbe, und würde dazu dienen, um nochmals die Constitution des aus dem Pyrogallol erhaltenen Chinons zu bestätigen.

In der That verläuft nun die Reaction ganz in dem von uns angedeuteten Sinne, und somit ist das »Chinon«, welches Hesse in seinem Artikel über das »Leucotin« im Fehling'schen Handwörterbuch³⁾ erwähnt, und dessen näheres Studium er sich vorbehält, nichts anderes als das symmetrische Dimethoxychinon, demnach ein schon längst bekannter Körper.

Die Darstellung von Trimethylphloroglucin gelingt leicht beim Erhitzen von Methylhydrocotoïn oder Methylprotocotoïn oder des Gemisches beider, des sogenannten »Leucotins«, mit Kali. Das erstere spaltet sich sehr leicht und es genügt, dasselbe im Tiegel mit Kali bis zum Aufschäumen zu erhitzen; das Methylprotocotoïn zeigt sich hingegen etwas widerstandsfähiger, vielleicht weil es sich zuerst unter Abspaltung des Methylens in Cotogenin verwandelt. Verwendet man das sogen. »Leucotin« zur Darstellung, so empfiehlt es sich, zur Erzielung einer guten Ausbeute die Kalischmelze im Tiegel nicht zu weit zu treiben, und dann das nach Zusatz von Wasser zur Schmelze durch Filtration erhaltene Rohproduct nochmals unter Zusatz von pulverigem Kali aus einer Retorte zu destilliren.

Die Oxydation des Trimethylphloroglucins führten wir in der Weise aus, dass wir 2 g in 40 ccm Eisessig lösten und in diese sie-

¹⁾ W. Will, diese Berichte 21, 602 und 2020.

²⁾ Diese Berichte 11, 332.

³⁾ Fehling, Handwörterbuch der Chemie, Bd. IV, S. 78.

dende Lösung nach und nach 5 g Chromsäure eintrugen. Die Reaction vollzieht sich glatt unter Aufschäumen, und aus der grünen Lösung scheidet sich beim Abkühlen die gewünschte Verbindung ab. Die lauwarme Lösung in Wasser gegossen lässt ein gelbes krystallinisches Product fallen, das sich ohne Schwierigkeit aus Alkohol umkrystallisiren lässt und das zu weiterer Reinigung noch zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt wird. Man erhält so gelbe, bei 249° schmelzende Nadeln, wie dies auch schon Hofmann und W. Will angeben.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_8O_4$ Proc.: C 57.14, H 4.76.

Gefunden » » 57.02, » 4.88.

und wurde weiter noch bestätigt durch die Bestimmung der Methoxye nach der bekannten Zeisel'schen Methode:

Ber. für $C_8H_8O_2(OCH_3)_2$ Proc.: OCH₃ 36.90.

Gefunden » » 36.66.

In ihren sonstigen Eigenschaften entspricht die Verbindung genau den Angaben von W. Will.

Bologna, den 15. März 1893.

149. S. Cannizzaro: Ueber eine Mittheilung von J. Klein betreffend Derivate des Santonins.

(Eingegangen am 25. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In der letzten in diesen Berichten 26, 411 veröffentlichten Mittheilung zeigt J. Klein an, endlich von G. Grassi-Cristaldi's Arbeit¹⁾ »Ueber einige Reductionsproducte des Santonins, Santonon und Isosantonon«, Kenntniss gehabt zu haben, aber er vergisst zu bemerken, dass diese letztere am 21. Juni 1892 veröffentlicht wurde, also vor dem Tage der Ueberweisung seines Manuscriptes (8. August 1892) an das Archiv der Pharmacie; es erregt dies unser Erstaunen, da wir Herrn Klein in Darmstadt sofort nach Empfang seiner ersten Mittheilung in eingeschriebenem Brief alle neueren in Italien veröffentlichten Abhandlungen über das Santonin geschickt haben, einschliesslich derjenigen von Grassi-Cristaldi, der sich vorbehalten seiner Zeit die Versuche und Muthmaassungen Klein's zu discutiren.

Ueberdies scheint es nicht, dass er die im September veröffentlichte Notiz²⁾ »über einige Derivate der Photosantonsäure« gelesen

¹⁾ R. Acc. d. Lincei Rndct., vol. I, ser. 5, S. 62. — Gazz. chim. ital. 22, 1892, S. 123.

²⁾ S. Cannizzaro und P. Gucci, R. Acc. d. Lincei Rndct., vol. I, ser. 5, S. 149, 1892.