

Schliesslich seien noch kurz die Resultate erwähnt, welche ich bei einigen vorläufigen Versuchen über die Oxydation des Campheroxims erhalten habe.

Bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.38, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt war, bildete sich etwas Camphersäure, ferner ein noch nicht genauer untersuchtes stickstoffhaltiges, in verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Product, welches aus Methylalkohol umkrystallisirt, unscharf bei 215—218° schmolz und bei weiterem Erhitzen rothe Dämpfe und Blausäure entwickelte. Als drittes Oxydationsproduct wurden ca. 10 pCt. einer aus Essigäther krystallisirten, stickstofffreien Säure $C_9H_{14}O_6$ erhalten, welche nach Schmp. 166°, Analyse, Verhalten ihres Barytsalzes und Löslichkeit identisch ist mit der »Isocamphoronsäure«.

Analyse: Ber. für $C_9H_{14}O_6$.

Procente: C 49.54, H 6.42.

Gef. » » 49.59, » 6.43.

Diese Säure ist von W. Thiel ¹⁾ im Laboratorium von J. Wislicenus aufgefunden worden unter den Oxydationsproducten der Campholensäure; sie entsteht dabei in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. Eine genauere Untersuchung derselben ist von den HHrn. Wislicenus und Thiel in Aussicht gestellt worden.

Bei Oxydation des Campheroxims in alkalischer Lösung mit Permanganat auf dem Wasserbad liess sich Camphersäure und salpetrige Säure nachweisen.

Bei Ausführung obiger Versuche hatte ich mich der eifrigen Unterstützung des Hrn. K. Bernhart zu erfreuen.

452. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Paracotoïn.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zur Vervollständigung unserer Studien über die verschiedenen in der sogen. Paracotorinde erhaltenen Körper blieb uns schliesslich noch, nachdem wir die Constitution des Hydrocotoïns, $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_5$, des Protocotoïns, $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$, des Methylhydrocotoïns (Benzoylhydrocotons), $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$, und des Methylprotocotoïns (Oxyleucotins), $C_6H_2(OCH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2H_2)$, dargelegt und das Jobst-Hesse'sche Leucotin als Gemisch von Methylhydrocotoïn und Methylprotocotoïn erkannt hatten, das eingehendere Studium des Paracotoïns, für welches Jobst und Hesse die Formel » $C_{13}H_{12}O_6$ « angeben, übrig.

¹⁾ Diese Berichte 26, 926.

Nach unseren mit dem sogenannten Leucotin seinerzeit gemachten Erfahrungen mussten wir selbstverständlich unser Hauptbestreben zunächst darauf richten, uns zu vergewissern, ob das Paracotoïn in der That als chemisches Individuum anzusprechen sei, um sodann mit Sicherheit seine Zusammensetzung und Formel festzustellen.

Die für das Paracotoïn von Jobst-Hesse aufgestellte Formel ist, wie wir zeigen werden, zweifelsohne unrichtig, aber auch die von uns vorgeschlagene besitzt nur einen sehr hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Wie früher bezogen wir auch jetzt das zu unserer Untersuchung dienende Material von der Firma E. Merk; sein Aussehen und seine Eigenschaften entsprachen vollständig den von Jobst und Hesse für das Paracotoïn¹⁾ beschriebenen. Wir reinigten zum Zweck der Analyse das oben erwähnte Product durch Krystallisiren aus Alkohol und Benzol. Im ersteren Falle erhielten wir nach 12 Krystallisationen ein bei 150 — 151° schmelzendes Präparat, im zweiten war nach 7 nach einander folgenden Krystallisationen der Schmelzpunkt 149 bis 151°. Jobst und Hesse geben den Schmelzpunkt ihres Productes bei 152° an.

Die Analysen der so auf verschiedene Weise gereinigten Körper ergaben folgende Zahlen:

C 66.38, 66.77. H 4.08, 3.90;

Zahlen, wie man sieht, die durchaus nicht übereinstimmen mit den von Jobst und Hesse gefundenen und in Folge dessen auch mit der von ihnen aufgestellten Formel »C₁₉H₁₂O₆« nicht in Einklang zu bringen sind.

	Gefunden von Jobst-Hesse				Ber. für »C ₁₉ H ₁₂ O ₆ «
C	67.02	67.42	67.49	67.40	67.85 pCt.
H	3.91	3.87	3.79	3.85	3.57 »

Um uns von der Reinheit unseres Präparates zu überzeugen und gegebenen Falles es von fremden Körpern noch zu befreien, versuchten wir irgend ein Derivat zu erhalten. Unglücklicher Weise giebt das Paracotoïn nun weder Acetyl- noch Benzoylderivate, es enthält keine Methoxylgruppe und scheint auch nicht mit Hydroxylamin sich zu verbinden. Mit wässriger Kalilauge gekocht, löst es sich unter theilweiser Zersetzung, denn wie schon Jobst-Hesse beobachteten und auch wir fanden, bilden sich kleine Mengen eines Körpers, den sie »Paracumarhydrin« nannten, welcher aber, wie wir nachwiesen, als Acetopiperon, »(CH₂O₂)C₆H₃. CO. CH₃« aufzufassen ist.

Der grösste Theil des Paracotoïns verwandelt sich aber beim Kochen mit Kalilauge nach den erwähnten Autoren in Paracotoïnsäure; indessen dieser Körper, den Jobst-Hesse in Form eines

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 31.

gelben amorphen Pulvers analysirten, eignet sich sicher noch weniger als die Muttersubstanz, um daraus mit Sicherheit die Zusammensetzung und eine Formel zu berechnen.

Wir haben nun gefunden, dass das Paracotoïn im Stande ist, Bromwasserstoff zu addiren. Trägt man z. B. 1 g fein gepulverter Substanz in ein Gefäss mit Glasstopfen, das etwa 10 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure enthält, ein und schüttelt stark, so färbt sich die Flüssigkeit nach Braun hin und nach kurzer Zeit geseht der ganze Fläschcheninhalt zu einer halbfesten, aus gelben Nadeln bestehenden Masse. Filtrirt und über Aetzkalk getrocknet, verlieren sie Bromwasserstoffsäure, in Folge dessen das so erhaltene Product nicht analysirbar ist.

Es diente uns indessen gut dazu, um die Zusammensetzung der ursprünglichen Substanz noch ein Mal zu bestätigen. Zu diesem Zweck behandelten wir die Krystalle mit Wasser, welches sie sofort zersetzte und krystallisirten das erhaltene Product aus Alkohol um. Wir erhielten so das Paracotoïn in gelben bei 151—152° schmelzenden Blättchen, die bei der Analyse uns Zahlen lieferten, die wenig verschieden sind von den oben erwähnten beiden ersten Analysen.

Alle diese Analysen führen zur Formel »C₁₂H₈O₄«, die wir auch in Folge weiterer unten noch zu beschreibender Versuche als den wahrscheinlichsten Ausdruck der Zusammensetzung des Paracotoïns ansehen.

Analyse: Ber. für »C₁₂H₈O₄«.

Procenta: C 66.66, H 3.70.

Gef. » » 66.38, 66.77, 66.45, » 4.08, 3.90, 3.65.

1. Aus Alkohol krystallisirt.
2. Aus Benzol krystallisirt.
3. Mit Bromwasserstoff behandelt, wie oben beschrieben.

Obige Formel wurde auch noch weiter durch die Moleculargewichtsbestimmung bestätigt. Das durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Product gab nach der Gefrierpunktmethode in essigsaurer Lösung folgendes Resultat:

Moleculargewicht. Ber. für C₁₂H₈O₄

216

Gefunden 196

Da das Paracotoïn nur wenig löslich in Benzol und Eisessig ist, haben wir noch eine Bestimmung nach der Siedemethode in Aceton ausgeführt:

Moleculargewicht. Ber. für C₁₂H₈O₄

216

Gefunden 250

Das auf die oben beschriebene Weise gereinigte Paracotoïn besitzt alle schon von Jobst-Hesse angegebenen Eigenschaften. Es ist mässig löslich in Aether, Chloroform, heissem Alkohol, Aceton,

Benzol und Eisessig. Auch in heissem Wasser ist es etwas löslich, aber wie bei der Behandlung in der Wärme mit den Alkalien, so hat auch hier durch längeres Kochen eine theilweise Zersetzung statt, denn die kochende Lösung riecht nach Acetopiperon.

Dinitroparacotoïn.

Fast alle in dieser unserer Abhandlung beschriebenen Versuche haben den einzigen Zweck, unsere für das Paracotoïn aufgestellte Formel noch weiter zu bestätigen. Hierzu eignet sich nun besonders gut das durch die Einwirkung von Salpetersäure entstehende Product. Jobst und Hesse beobachteten schon die Bildung eines Nitroderivats, obne es indess näher zu untersuchen.

Man trägt nach und nach vorsichtig das Paracotoïn in conc. Salpetersäure ($d = 1.42$) ein, unter Anwendung von 10 ccm Säure auf je 1 g Paracotoïn, erhitzt die rothbraune entstandene Lösung während einiger Minuten kurz auf dem Wasserbade und erhält dann beim Abkühlen eine gelbe, krystallinische Masse. Die weitere Reinigung derselben ist nicht ohne Schwierigkeiten; man erreicht den Zweck am besten, indem man das Product zuerst aus Aceton, worin es sehr löslich ist, dann aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt. So erhält man schliesslich goldgelbe, schöne, bei 195° schmelzende Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel $C_{12}H_6(NO_2)_2O_4$ entspricht.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_6N_2O_8$.

Procente: C 47.06, H 1.96, N 9.15.

Gef. » » 46.97, 46.70, » 2.11, 2.29, » 9.43.

Dinitroparacotoïn ist leicht löslich in Aether, Aceton, Essigäther und Eisessig, weniger löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

Bromparacotoïn.

Durch Einwirkung von Brom auf in Chloroform gelöstes Paracotoïn erhielten Jobst und Hesse ein scharlachroth gefärbtes Additionsproduct, das unter Bromwasserstoffverlust leicht sich zersetzte. Für die bei 100° getrocknete Substanz, die hierbei eine chromgrüne (!) Farbe angenommen hatte, stellten die beiden Autoren die von vornherein wenig wahrscheinlich erscheinende Formel $C_{38}H_{21}Br_3O_{12}$ auf. Sie beobachteten ferner, dass ihr gebromtes Product, mit Kalihydrat gekocht, genau wie das Paracotoïn Acetopiperon liefert.

Wir haben nun die Versuche der beiden Herren wiederholt, sind dabei aber, wie leicht vorauszusehen war, zu etwas verschiedenen Resultaten gelangt. Behandelt man eine 10procentige Lösung von Paracotoïn in Chloroform, die auf 0° abgekühlt ist, mit überschüssigem Brom, so wird dieses absorbt, indem sogleich ein tiefgelber Niederschlag entsteht. Der so erhaltene Körper ist sicher

ein Additionsproduct, indessen so wenig beständig, dass an ein Analysiren nicht zu denken ist. An der Luft, auch wenn man ihn rasch filtrirt, verliert er freiwillig Bromwasserstoff. Wir haben den vom Chloroform möglichst getrennten Körper daher direct mit Schwefligsäurelösung behandelt und die entstandene weisse Masse aus Alkohol, worin sie nur wenig löslich ist, umkrystallisirt. Das ursprüngliche Additionsproduct verwandelt sich so in ein Monobromparacotoïn, das sich aus Alkohol in dicken, diamantglänzenden, bei 200—201° schmelzenden Krystallen abscheidet.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_7BrO_4$.

Procente: C 48.82, H 2.37, Br 27.11.

Gef. » » 48.58, » 2.76, » 27.76.

Auch unser Product besass die Eigenschaft, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge nach Acetopiperon zu riechen. Das Brom ist also nicht in jenen Theil des Moleküls des Paracotoïns eingetreten, der beim Kochen mit Alkalien obige Verbindung entstehen lässt.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ist ohne Einwirkung auf Paracotoïn; erhitzt man sie indessen ohne weiteres Lösungsmittel direct, so erhält man eine neue Verbindung. Wir erwärmten 2 g Paracotoïn mit überschüssigem Phenylhydrazin in einem Proberöhrchen in einem Metallbad während einiger Minuten. Die durch das Kochen wenig gefärbte Schmelze wurde mit überschüssigem Eisessig versetzt und sodann in Wasser gegossen. Die sich abscheidende, gelbliche flockige Fällung wurde aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielten wir weisse Warzen, die aus feinen Nadelchen bestanden und bei 200—201° schmolzen. Die alkoholische Lösung derselben besass eine schwache blaue Fluorescenz.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_4O_3$.

Procente: C 69.56, H 5.31, N 13.52.

Gef. » » 69.35, » 5.46, » 13.47.

Nimmt man für das Paracotoïn die sehr wahrscheinliche Formel $C_{12}H_8O_4$ an, so liesse sich die Bildung dieses Körpers durch die folgende Gleichung erklären:



Einwirkung von Anilin.

In ähnlicher Weise wie Phenylhydrazin wirkt auch Anilin, nur dass in diesem Fall kein Wasser austritt. In derselben Weise wie oben beschrieben, wurde Anilin mit Paracotoïn erhitzt, nur wurde das Erhitzen etwas länger fortgesetzt. Das schliesslich aus Alkohol umkrystallisirte Product besteht aus weissen, bei 162° schmelzenden Warzen.

Analyse: Ber. für $C_{24}H_{22}N_2O_4$.

Procente: C 71.64, H 5.47, N 6.96.

Gef. » » 71.40, » 5.72, » 7.08, 7.19.

Dieses Anilid würde entstanden sein durch Addition zweier Moleküle Anilin:



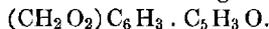
Einwirkung von Kalihydrat.

Schon vorher erwähnten wir, dass das Paracotoïn beim Kochen mit verdünnter Kalilauge zum geringeren Theil in Acetopiperon zerfällt, der weitaus grösste Theil indessen löst sich auf und zwar in Form einer Verbindung, die Jobst und Hesse Paracotoïnsäure nannten, die wir jedoch vergebens uns bemühten, im Zustande genügender Reinheit zu erhalten. Eine analoge Zersetzung findet übrigens noch statt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, nur beobachtet man in diesem Fall nicht das Auftreten von Acetopiperon; aus der alkalischen Lösung lässt sich indessen in gleicher Weise ein saurer Körper, ähnlich dem, den man beim Kochen mit wässriger Kalilauge erhält, gewinnen.

Schmilzt man das Paracotoïn mit Kalihydrat, so hat eine tiefere Zersetzung statt und man erhält als Hauptproduct: Piperonylsäure. Jobst und Hesse, die die Schmelze augenscheinlich zu weit getrieben haben, geben an, Protocatechusäure, Ameisensäure und eine kohlige Masse erhalten zu haben.

Wir erhitzen 5 Th. Stangenkali mit 1 Th. Paracotoïn, bis die geschmolzene Masse sich braun färbte und die Entwicklung von Wasserstoff begann. Beim Beginn der Schmelze beobachteten wir auch hier die Dämpfe von Acetopiperon. Die Producte der Schmelze waren, wie wir schon sagten, hauptsächlich Piperonylsäure, die an ihrem Schmelzpunkt 228^0 und sonstigen Eigenschaften leicht erkennbar war, und in zweiter Linie etwas Protocatechusäure. Kohlige Materie beobachteten wir nicht, dagegen konnten wir ausser Ameisensäure die Gegenwart höherer Fettsäuren (Buttersäure?) constatiren.

Das Paracotoïn enthält also zweifelsohne den Piperonylsäurerest, und seine Formel liesse sich daher in folgender Weise schreiben:



Ob in ihm eine Carbonylgruppe in Ketonform enthalten ist, konnten wir nicht mit Sicherheit feststellen. Es scheint, als ob im Paracotoïn eine Verbindung lactonartiger Natur vorliege, in der, falls die von uns angenommene Formel richtig ist, die Seitenkette — $C_5H_3O_2$ — zwei doppelte Bindungen enthalten müsste. Dies wird wahrscheinlich gemacht auch durch die schon erwähnte Eigenschaft, mit Brom und Bromwasserstoff Additionsproducte zu bilden.

Ohne Zweifel ist das Paracotoïn ein interessanter Körper, der in seinen chemischen Eigenschaften durchaus abweicht von den übrigen

in der Paracotorinde enthaltenen Derivaten: sein hoher Preis gestattet uns indessen vor der Hand nicht, sein Studium weiter fortzusetzen.

Dimethylparacotoïn.

Diesen merkwürdigen Körper erhielten wir durch Einwirkung von Jodmethyl auf Paracotoïn bei Gegenwart von Kalihydrat. Merkwürdig bezeichnen wir ihn insofern, als die beiden Methyle in ihm nicht in Form von Methoxylgruppen enthalten sind, oder wenigstens nach der bekannten Zeisel'schen Methode sich nicht nachweisen lassen, denn das Dimethylparacotoïn giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl ab.

Behufs Darstellung dieser neuen Verbindung fügten wir 10 g Paracotoïn zu einer Lösung von 15 g Kalihydrat in 75 ccm Methylalkohol und gaben zu dieser braunen, stark abgekühlten Flüssigkeit 45 g Jodmethyl. Der dies Gemisch enthaltende Kolben war mit einem langen Kühler verbunden, an welch' letzterem sich seinerseits wieder ein Glasrohr anschloss, das ungefähr 40 cm in Quecksilber tauchte. Die Reaction beginnt langsam von selbst; damit sie nicht zu heftig werde, muss man für gute Kühlung des Kolbens Sorge tragen. Nach einigen Stunden beginnt man vorsichtig im lauen Wasserbad zu erwärmen, um später, wenn die Hauptreaction beendet ist, direct zu kochen. Nach etwa 4 bis 5 Stunden ist die Einwirkung beendet und die über dem ausgeschiedenen Jodkalium stehende alkoholische Lösung ist nahezu farblos geworden. Der Alkohol wird nun abdestillirt und der Kolbenrückstand mit Wasser versetzt. Die harzartige Fällung besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher von einem dicköligem Nebenproduct, das beim späteren Umkrystallisiren in den ersten Mutterlaugen bleibt, herrührt. Das Rohproduct wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und erhält man so hervorragend schöne, glänzende, gelbgefärbte, geruchlose, bei 141° schmelzende Krystalle. Die Ausbeute ist befriedigend. Die Analyse führte zur Formel: $C_{14}H_{12}O_4$.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.66, » 5.02.

und werde auch noch weiter durch die Bestimmung des Moleculargewichts in Eisessig bestätigt.

Moleculargewicht: Ber. 244.

Gef. 249.

Dieser Körper enthält nun, wie aus seiner Zusammensetzung hervorgeht, zwei Methyle mehr als das Paracotoïn, aber augenscheinlich sind diese an Sauerstoff nicht in der Form von Aether gebunden: die Ausführung der bekannten Zeisel'schen Methode ergiebt ein durchaus negatives Resultat.

Dimethylparacotoïn ist löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, hauptsächlich in der Wärme, es ist unlöslich in Wasser. Aus Alkohol erhält man unschwer grosse, schön ausgebildete Krystalle, die unser Freund, Hr. Prof. G. B. Negri in Genua eingehend untersucht hat. Derselbe theilte uns mit¹⁾.

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 2.1771 : 1 : 0.6159.$$

$$\beta = 88^{\circ} 43' \frac{1}{2}.$$

Beobachtete Formen: (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}11$) (321).

Oefters vorkommende Combinationen:

1a. (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}11$) (321).

2a. (101) (210) (111) ($\bar{1}11$) (321).

3a. (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}11$).

Dimethylparacotoïn löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Grünfärbung, diese Färbung schlägt später nach schmutzig-braun um; auf Zusatz von Wasser erhält man eine weissliche Fällung. Mit Salpetersäure liefert es ein Nitroproduct, das indessen nur schwer sich reinigen lässt. Phenylhydrazin reagirt nicht mit Dimethylparacotoïn, weder in essigsaurer Lösung, noch auch beim directen Erhitzen ohne weiteres Lösungsmittel: in beiden Fällen erhält man die Muttersubstanz unverändert wieder.

Mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure erhält man ein sehr unbeständiges Additionsproduct; in gleicher Weise verhält es sich zu Brom. Behandelt man unter Abkühlung eine Chloroformlösung des Dimethylparacotoïns mit Brom, so erhält man eine ziegelrothe sehr unbeständige Fällung; dieselbe wird, mit schwefliger Säurelösung behandelt, sogleich weiss und liefert aus Alkohol umkrystallisirt wieder die ursprünglichen bei 141° schmelzenden Krystalle der Muttersubstanz. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man auf die warme Chloroformlösung Brom einwirken lässt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.91.

Gef. » » 68.77, » 4.97.

In beiden Fällen bildet sich augenscheinlich als Hauptproduct ein Bromür, das aber durch Einwirkung der schwefligen Säure sein ganzes Halogen wieder abgibt und die unveränderte Muttersubstanz liefert.

Sehr interessant ist schliesslich das Verhalten des Dimethylparacotoïns zu Kalilauge. Kocht man z. B. 3 g mit 50 ccm einer 25procentiger Kalilauge, so löst sich das Dimethylparacotoïn in der alkalischen Flüssigkeit, gleichzeitig beobachtet man aber das Auftreten

¹⁾ Für die weiteren krystall. Details siehe Gazz. chim. 23 [2], 194.

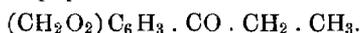
eines Aldehydgeruchs und die Bildung eines schweren Oeles, das sich am Boden des Kolbens abscheidet. Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf geht zuerst ein Oel von Tiglinaldehyd-ähnlichem Geruch über, dann aber sogleich erstarren die übergelassenen Oeltropfen in Form einer weissen krystallinischen Masse. Die Ausbeute an letzterer ist befriedigend: aus 3 g Dimethylparacotoïn erhielten wir ungefähr 2 g. Der so erhaltene Körper lässt sich leicht aus Petroleumäther weiter reinigen und liefert farblose bei 38.5° schmelzende Krystalle. Die Analyse führte zur Formel: »C₁₀H₁₀O₃«,
Analyse: Ber. für »C₁₀H₁₀O₃«.

Procente: C 67.41, H 5.62.

Gef. » » 67.47, » 5.59.

und der Körper besass alle Eigenschaften einer im vorigen Jahre von Angeli durch längeres Kochen des Diisonitrosoisosaftroloperoxyds ¹⁾ mit Zink und Essigsäure erhaltenen Substanz. Dieser, welche ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach ein Keton ist, kann nach Angeli nur eine der beiden Formeln: (CH₂O₂) . C₆H₃ . CH₂ . CO . CH₃ oder (CH₂O₂) . C₆H₃ . CO . CH₂ . CH₃ zukommen.

Angeli giebt der ersteren Formel den Vorzug. Wir glauben, dass die zweite indessen mehr dem in Rede stehenden Product entspräche, weil durch sie leichter seine Entstehung aus dem Dimethylparacotoïn sich erklären lässt. In derselben Weise wie man aus dem Paracotoïn Acetopiperon erhält, gelangt man vom Dimethylparacotoïn zu seinem Homologen, dem Propiopiperon, oder nach Angeli Homoacetopiperon:



Die Bildung dieser interessanten Verbindung stimmt mit der Thatsache überein, dass das Paracotoïn bei der Einwirkung von Jodmethyl zwei Methylreste aufnimmt, die nicht in der Form von Aether in der Molekel vorhanden sind: augenscheinlich sind sie an Kohlenstoff gebunden.

Ausser Homoacetopiperon scheint sich bei der Einwirkung von Kalilauge auf Dimethylparacotoïn der oben erwähnte Aldehyd und eine Säure, die natürlich in der alkalischen Flüssigkeit bleibt, zu bilden. Es war uns indessen nicht möglich, diese weiteren Spaltungsproducte in genügender Menge zu erhalten, um sie weiter zu charakterisiren und ihre Zusammensetzung zu bestimmen.

Unsere schon vor einiger Zeit begonnene Untersuchung über das wahre Cotoïu, mit welcher wir unsere Studien über die verschiedenen Cotorindenkörper zu beendigen gedenken, wird in nächster Zeit erscheinen.

¹⁾ Gaz. chim. 22 (II), 181.