

Seideglänzende, farblose, bei 55.5° schmelzende Nadeln — besonders schön aus verdunstendem Benzol oder Ligroin. Eisessig, Aether, Benzol und Toluol lösen leicht, Wasser und Ligroin schwer. Es scheidet sich in der Regel zunächst als Oel aus, erstarrt aber allmählich — besonders schnell beim Reiben — zu wavelartigen Nadelgruppen. Phenylhydrazin erzeugt ein Hydrazon.

521. O. Hesse: Untersuchung von Cotorindenstoffen.

(Eingegangen am 23. November.)

In dem letzten Hefte der Berichte S. 2635 veröffentlichen die Herren Ciamician und Silber eine gegen mich gerichtete Mittheilung, die mich zu den folgenden Bemerkungen veranlasst.

Am 31. Januar 1891 erhielt ich von Hrn. Silber ein Schreiben mit der Anfrage, ob ich gegen die Untersuchung der Cotorindenstoffe, welche Ciamician und Silber erst in neuerer Zeit wieder aufgenommen hätten, nichts einzuwenden hätte. In meinem Antwortschreiben vom 3. Februar 1891 heisst es nun wörtlich:

»Aus Ihrem werthen Schreiben vom 29. v. M. ersehe ich, dass Sie die Untersuchung der Cotorindenstoffe aufgenommen haben, weil Sie die Hoffnung auf meine fernere Untersuchung dieser Stoffe heute für aussichtslos betrachten. Ich erlaube mir dazu zu bemerken, dass diese Hoffnung keineswegs so aussichtslos ist, wie Sie glauben, nur erstreckt sich diese Untersuchung nicht auf die in den fraglichen Rinden enthaltenen Stoffe, sondern nur auf das Hydrocoton und seine Derivate, insbesondere des Cotochinons, von welchem ich eine Probe beilege . . .

Die Untersuchung hat allerdings in Folge dringender Untersuchungen zurückgestellt werden müssen, jedoch sind letztere jetzt erledigt, sodass ich hoffe, die Untersuchung über Hydrocoton im Laufe dieses Jahres zum Abschluss bringen zu können. Solange möchte ich mir die Untersuchung über Hydrocoton in jedem Falle vorbehalten«.

Da schon das nächst ausgegebene Heft der Berichte von Ciamician und Silber eine Abhandlung über Hydrocotoin¹⁾ brachte, welche das Einlaufdatum: »28. Januar« trug, während die Anfrage²⁾

¹⁾ Diese Berichte 24, 299.

²⁾ Zur weiteren Charakteristik dieser Anfrage mag noch angeführt werden, dass Ciamician und Silber zu Anfang des Jahres eine Untersuchung über Cotochinon publicirten (diese Berichte, S. 784), während ich denselben zwei Jahre früher schon mittheilte, dass meine Untersuchung über diesen Körper in der Hauptsache durchgeführt sei.

vom 29. Januar datirte, so bestimmte mich diese Eigenthümlichkeit, die Untersuchung des Hydrocotons so energisch als nur möglich zu betreiben, um für alle Fälle mit den erforderlichen Resultaten ausgerüstet zu sein. Leider gelang es mir nicht, in der angegebenen Zeit über das Verhalten der Salzsäure zu Hydrocoton genügend Aufschluss zu erhalten, sodass die betreffende Publication selbstverständlich bis zur Erledigung dieses Punktes hinausgeschoben werden musste. Uebrigens habe ich mit keiner Silbe den HH. Ciamician und Silber angedeutet, dass die bezügliche Publication bis Ende 1891 zu erwarten sei, wie dieselben jetzt behaupten¹⁾.

Ogleich die erwähnte Untersuchung von Ciamician und Silber über Hydrocotoin es nahe legte, dass die andern festen Stoffe der Paracotorinde, das Leucotin, Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton, ebenfalls von einem Phenol deriviren und dass die frühere von Jobst und mir vertretene Ansicht über die Constitution dieser Körper nicht richtig sei, so glaubte ich doch die bezügliche Revision unterlassen zu sollen, nachdem ich die Untersuchung dieser Körper Ciamician und Silber überliess. Dass nun diese Herren aus dieser Unterlassung mir einen Vorwurf machen, habe ich allerdings nicht erwartet.

Was den ferneren Vorwurf betrifft, dass ich 14 Jahre darüber hingehen liess, ehe ich die nach Ciamician und Silber so »klugen Gedanken« über die Natur des Hydrocotons veröffentlichte, so habe ich zu dieser sonderbaren Bemerkung nur das anzuführen, dass ich zu meinen Untersuchungen, die ich durchgehends selber ausführte, in den Wochentagen nur selten Zeit habe und ich deshalb meist auf den Sonntag angewiesen bin. Dass unter diesen Umständen diese Untersuchungen in der Regel nicht prompt erledigt werden können, bedarf wohl keiner weiteren Erklärung. Aehnlich verhält es sich mit dem Vorwurf, dass ich die Dampfdichtebestimmung vom Hydrocoton durch Hr. J. A. Tod nicht sogleich selber vornahm, indem ich diesen Fachgenossen, den ich als genauen Analytiker kannte, deshalb zu der Ausführung dieser Versuche veranlasste, weil dieselben unter den damaligen Verhältnissen hier unausführbar waren. Bis dahin hatte ich für Hydrocoton die Formel $C_9H_{12}O_3$ gebraucht, die ich erst dann verdoppelte, nachdem Hr. J. A. Tod durchaus die doppelte Dampfdichte fand. Einen Zweifel öffentlich darüber auszusprechen stand mir unter diesen Verhältnissen nicht zu, wohl aber konnte gegen die Erklärung, dass ich das Hydrocoton weiter untersuchen wolle, von keiner Seite ein

¹⁾ Solange die Publication über das Hydrocoton noch zu erwarten war, stand nach meiner Ansicht den HH. Ciamician und Silber nicht das Recht zu, den gleichen Gegenstand öffentlich zu behandeln, wie viele Jahre auch darüber vielleicht noch vergehen mochten.

Einspruch erhoben werden. Durch diese Untersuchung wollte ich selbstverständlich zunächst die Richtigkeit der neuen Formel $C_{18}H_{24}O_6$ kontrolliren¹⁾.

Was nun die erneute Untersuchung des Leucotins betrifft, so wird dieselbe, nachdem die Untersuchung verwandter Cotostoffe vorausgegangen ist, heute allerdings rascher durchgeführt werden können als vordem; gleichwohl bin ich aber nicht in der Lage, anzugeben, bis wann dies meinerseits geschehen sein wird. Bisher hatte dieser Gegenstand für mich ein ganz untergeordnetes Interesse; der Ton, den die HH. Ciamician und Silber in ihrer neulichen Mittheilung anschlugen, dürfte jedoch kaum geeignet sein, dieses Interesse zu vermehren. Dieser Ton scheint mir um so weniger gerechtfertigt, als diese Herren die früher von Jobst und mir gemachten Beobachtungen in der Hauptsache bestätigen konnten. Unter diesen Umständen beschränke ich mich heute auch nur noch auf die folgenden Punkte.

1. Gemische von Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton zeigen, wie schon Ciamician und Silber angaben, wenn aus schwachem Alkohol krystallisirt, grosse Aehnlichkeit mit Leucotin und können selbst dessen Schmelzpunkt besitzen. Allein letzterer ist für diese Gemische keineswegs constant, sondern erhöht sich mehr und mehr bei erneuter Krystallisation. Auch schmelzen verschiedene Partien der gleichen Krystallisation häufig nicht bei gleicher Temperatur, während wiederum in der Schmelze ein gewisser Theil fest bleibt, sodass die Temperatur erhöht werden muss, um auch diese Partie zum Schmelzen zu bringen. Aus allem ist eben ersichtlich, dass ein Gemenge vorliegt. Bei Leucotin habe ich diese Eigenschaft, wie ich meinen früheren Aufzeichnungen entnehme, nicht beobachtet, wenigstens besagen dieselben, dass diese Substanz glatt bei 97° (uncorr.) schmelze.

Da die HH. Ciamician und Silber einen grossen Werth darauf legen, dass sie früher darauf hingewiesen haben, dass krystallisirte Gemenge von Oxyleucotin und Benzoylhydrocoton auch den Schmelzpunkt vom Leucotin (scheinbar!) haben können und ich vergessen haben soll, das in meiner neulichen Mittheilung anzuführen, so hole ich dies gern nach.

2. Das *i*-Benzoylhydrocoton²⁾, obgleich es eine ganz andere Krystallisation zeigt, als das vordem bekannte Benzoylhydrocoton

¹⁾ Leider ist es mir auch jetzt noch nicht möglich, ohne grosse Umständenlichkeiten Dampfdruckbestimmungen hier ausführen zu können, sodass ich davon gerne absehe, indem ich eventuell den Beckmann'schen Apparat zu Hilfe nehme.

²⁾ Nach den bisherigen Anschauungen über das Phloroglucin haben die drei Hydroxylgruppen in demselben den gleichen Werth und würden daher Stellungsisomere von Art der Benzoylhydrocotone, wie Ciamician und

und das Oxyleucotin, bildet mit beiden Substanzen aus verdünntem Alkohol Krystallisationen, welche im Aeussern dem Leucotin gleichen und bei etwa 97° schmelzen, die aber ebenfalls leicht als Gemische erkannt werden können.

3. Paracotoïn. Zu den Analysen wurde nicht, wie früher¹⁾ angegeben, durchaus bei 100° getrocknete Substanz verwendet, sondern nur zu Analyse I, während zu den übrigen geschmolzene, also etwa auf 150° erhitze Substanz diente. Bei I wurde 67.02 C und 3.91 H, bei den übrigen 67.40—67.49 C und 3.79—3.87 H gefunden, und schien diese Differenz dafür zu sprechen, dass die Substanz bei 100° noch nicht ganz wasserfrei war. Eine damals von Hrn. J. A. Tod mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführte Analyse ergab 66.9 C und 4.2 H. Ciamician und Silber geben nicht an, bei welcher Temperatur sie ihre Substanz trockneten; aus dem Obigen folgt, dass die Resultate der bei 100° getrockneten Substanz weit besser zu der von Ciamician und Silber aufgestellten Formel stimmen als zu der von Jobst und mir gebrauchten. Uebrigens wurde die erstere Formel von Jobst und mir früher ebenfalls in Erwägung gezogen, da selbst der Kohlenstoffgehalt der geschmolzenen Substanz erheblich unter dem von der Formel $C_{19}H_{13}O_6$ verlangten gefunden wurde, allein die Zusammensetzung der Paracotoïnsäure gab in diesem Falle den Ausschlag.

4. Bromparacotoïn. Das von Jobst und mir dargestellte Bromparacotoïn war zwar, da leider unterlassen wurde, dasselbe umzukrystallisiren, nicht absolut rein, gleichwohl doch so rein, dass es, was Ciamician und Silber übersehen zu haben scheinen, recht befriedigende und zum Theil besser zu der Formel $C_{12}H_7BrO_4$ stimmende Resultate gab, als diese Chemiker für ihr Material erhielten. Diese Formel verlangt: 48.82 C, 2.37 H, 27.11 Br. Es fanden Jobst und Hesse: 49.64 C, 2.52 H, 27.58 Br; Ciamician und Silber: 48.58 C, 2.76 H, 27.76 Br.

5. Paracotoïnsäure. Dieselbe wurde in den früheren Versuchen in recht gefälliger Form, wenn auch amorph erhalten. Später habe ich mich wiederholt bemüht, dieselbe in gleicher Form darzustellen,

Silber ganz richtig bemerken, hiernach ausgeschlossen sein. Dagegen er giebt sich bei der weiteren Untersuchung des Gegenstandes z. B. aus der Ueberführung des Hydrocotons in Cotochinon, dass das eine Hydroxyl leichter reagirt als die andern und somit eine andere Bedeutung hat, die eben in den beiden Benzoylhydrocotonen zum Ausdruck gelangt. Dass in beiden Substanzen etwa eine physikalische Isomerie vorliege, wie man allenfalls noch annehmen könnte, dafür habe ich bis jetzt keine Anhaltspunkte finden können.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 32.

jedoch vergebens. Die Darstellung der Paracotoïnsäure hängt somit von besonderen Bedingungen ab, die ganz zufällig früher erfüllt wurden.

6. Cotoïn und Dicotoïn. In der anfänglichen Cotorinde war als krystallisirender Bestandtheil fast nur Cotoïn enthalten, während in den Rinden, welche ich später im Grossen verarbeitete, das Dicotoïn prävalirte. Da beide Substanzen die gleichen physiologischen Eigenschaften besitzen, so erscheint eine Trennung der beiden Körper für medicinische Zwecke zunächst überflüssig. Anscheinend kommt in diesen Rinden noch ein dritter krystallisirender Körper vor, der in den betreffenden Mutterlaugen bleibt. Neuerdings kam auch Cotorinde aus Venezuela nach Europa, welche ein Cotoïn lieferte, welches Cohen¹⁾ (1890) nach $C_7H_6O_2$ oder richtiger nach $nC_7H_6O_2$ zusammengesetzt fand. Ob dieses Cotoïn auch in der bolivianischen Cotorinde angetroffen wird, weiss ich nicht.

Soweit die krystallisirbaren Bestandtheile der Cotorinde. Diese Rinden enthalten auch ätherisches Oel und ist das aus der Paracotorinde auch früher von Jobst und mir²⁾ untersucht worden. Dasselbe bestand bekanntlich aus einer geringen Menge einer bei 160° — 175° siedenden Partie und grösseren Mengen von hochsiedendem Oel. Die erstere Partie lieferte das α -Paracoten, welches bei 160° siedete und $(\alpha)_D = +9.8^{\circ}$ zeigte, und das β -Paracoten, welches bei 170° bis 172° destillirte und sehr schwach nach links drehte. Es gab $(\alpha)_D = -0.63^{\circ}$, keineswegs -63° , wie Wallach und Rheindorff³⁾ anführen. Beides sind nun Terpene, also nach $C_{10}H_{16}$ zusammengesetzt, nicht nach $C_{12}H_{18}$, beziehungsweise nach $C_{11}H_{16}$, wie früher in Folge der von Hrn. J. A. Tod ausgeführten Dampfdruckbestimmungen irrtümlich angenommen wurde. Wahrscheinlich sind eben diese Körper mit andern jetzt genau bekannten Terpenen identisch, was durch weitere Untersuchungen noch zu ermitteln wäre.

Für ein hochsiedendes Paracotoöl fanden Wallach und Rheindorff, dass dasselbe nicht durch fractionirte Destillation in seine Bestandtheile zerlegt werden kann; in anderer Weise ermittelten diese Chemiker aber, dass dasselbe aus Methyleugenol und Cadinen bestand.

Inzwischen habe ich einige Versuche mit meinen Originalpräparaten nach den Andeutungen von Wallach und Rheindorff ausgeführt, wobei es mir gelang, in dem β - und γ -Paracotol thatsächlich einen Gehalt von Methyleugenol nachzuweisen. Was aber das Cadinen betrifft, so gelang mir der Nachweis bis jetzt noch nicht. Diese Differenz mag wohl damit in Zusammenhang stehen, dass das Cadinen

¹⁾ Pharmaceutical Journal and Transactions [3], 24, 170.

²⁾ Ann. d. Chem. 199, 75.

³⁾ Ebenda 271, 300.

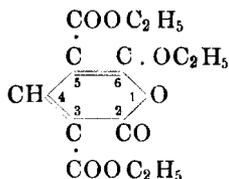
$(\alpha)_D = -98,56^\circ$, also ein starkes Drehungsvermögen besitzt, während das β - und γ -Paracotol in dieser Beziehung sehr schwach reagiren. Wenn irgend möglich, werde ich auf dieses Paracotoöl später zurückkommen.

Feuerbach, den 20. November 1893.

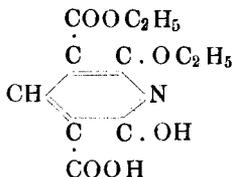
522. M. Guthzeit: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf (6)-Aethoxyl-(α)-pyron- oder 6-Aethoxylcumalin-3.5.-dicarbonsäureäthylester unter Ausschluss von Wasser.

(Eingegangen am 23. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Gemeinsam mit O. Dressel ausgeführte Untersuchungen¹⁾, welche die Einwirkung von verdünnter wässriger Ammoniaklösung auf den von uns früher²⁾ dargestellten (6)-Aethoxyl- α -pyron-(3.5)-dicarbonsäureester³⁾:



zum Gegenstand hatten, lieferten, als Hauptergebniss, die äusserst leichte und glatte Bildung eines Pyridinderivates, dessen Constitution als (6)-Aethoxyl-(2)-oxypyridin-(3.5)-dicarbonestersäure:



sicher festgestellt werden konnte. Es sei hier noch hervorgehoben, dass die violette Färbung, welche Eisenchlorid in der alkoholisch-

¹⁾ Ann. d. Chem. 262, 89.

²⁾ Diese Berichte 22, 1413.

³⁾ v. Pechmann schlägt für den Atomcomplex: $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{CO} \end{array}$, dervon

ihm als wohl charakterisirte Verbindung dargestellt wurde (Ann. d. Chem. 262, 303), den Namen »Cumalin« statt α -Pyron vor, und im Bestreben einheitlicher Namengebung will auch ich mich ferner dieser Nomenclatur bedienen.