

Das 1-Phenyl-5-pyrazolon unterscheidet sich durch sein Verhalten gegen Eisenchlorid (Bildung von Pyrazolblau), gegen salpetrige Säure (Bildung von Isonitrosopyrazolon), gegen Diazobenzol (Bildung von Benzolazophenylpyrazolon) charakteristisch von dem 1-Phenyl-3-pyrazolon, welches alle diese Reactionen nicht giebt.

Danach kann also auch 1-Phenylpyrazolon-4-azobenzol nicht aus dem Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155° entstanden sein und die betreffende Angabe von v. Rothenburg muss auf einem Irrthum beruhen.

Ich glaube folgende Erklärung für die nicht in Uebereinstimmung zu bringenden Angaben v. Rothenburg geben zu können. Wahrscheinlich entstehen bei der Umsetzung des Phenylhydrazins mit Acrylsäure beide Phenylpyrazolidone und durch Oxydation derselben beide Phenylpyrazolone; nur das 1-Phenyl-3-pyrazolon (Schmp. 153°) wurde isolirt und die Umsetzungen mit salpetriger Säure und Diazobenzol wurden mit einem Gemenge der Pyrazolone ausgeführt, dann ist die Bildung des Isonitroso- und Benzolazo-Phenylpyrazolons zu verstehen.

Dass Acrylsäure in zweierlei Weise mit Phenylhydrazin reagirt, wäre nicht auffallend, da ja nahe verwandte Verbindungen wie Crotonsäure und Zimmtsäure die Reactionsfähigkeit in beiden Richtungen zeigen: Zimmtsäure giebt 1,5-Diphenyl-3-pyrazolon (Knorr, diese Berichte 20, 1107), Crotonsäure dagegen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon (Knorr und Duden, diese Berichte 25, 759). Ebenso giebt ja auch Acetylendicarbonsäure die 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure (Buchner, diese Berichte 22, 2929), Propiolsäure dagegen nach v. Rothenburg (diese Berichte 26, 2974) Phenylpyrazolon vom Schmp. 154—155°, also 1-Phenyl-3-pyrazolon.

Höchst a. M. Versuchslaboratorium der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

75. Giacomo Ciamician und P. Silber:

Ueber die Constitution des Cotoïns.

(Eingegangen am 13. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nach Beendigung unserer Studien über die in der Paracotorinde vorkommenden krystallinischen Bestandtheile haben wir die Untersuchung der in der wahren Cotorinde enthaltenen Körper, die nach Jobst und Hesse aus Coton: $C_{22}H_{18}O_6$ und Dicotoin: $C_{44}H_{34}O_{11}$, bestehen, aufgenommen. Indem wir in einer künftigen Mittheilung noch eingehend auf dies sogenannte »Dicotoin« zurückzukommen denken, wollen wir heute nur über das erstere berichten.

Wir bemerken hier gleich zu Anfang, dass die von Jobst und Hesse vorgeschlagene Formel unrichtig ist; dem reinen Cotoïn kommt nicht die Formel » $C_{22}H_{18}O_6$ «, sondern » $C_{14}H_{12}O_4$ «¹⁾ zu.

Das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung stammte auch diesmal von der Firma E. Merck in Darmstadt. Das uns übersandte Cotoïn bestand aus einem gelben, krystallinischen Pulver und zeigte den Schmelzpunkt 129—130°. Seine Eigenschaften entsprechen genau der Beschreibung, die die beiden oben erwähnten Chemiker davon geben. Zur vorläufigen Bestätigung der Zusammensetzung unterwarfen wir drei Proben, auf verschiedene Weise gereinigt, der Analyse.

I. 2 g obigen Products wurden aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt: das erhaltene Präparat schmolz bei 129—130°.

II. 2 g wurden in heissem Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Operation erhielten wir Krystalle von durchaus gleichmässigem Aussehen, die bei 130—131° schmolzen.

III. 15 g des erwähnten Merck'schen Präparats wurde 7 Mal aus Benzol umkrystallisirt. Das anfangs bei 129—130° schmelzende Product zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 130—131°. Sein Aussehen war jedoch kein einheitliches. Neben gelben kleinen Warzen beobachteten wir einzelne nadelförmige, gelbe Krystalle. Beide Formen hatten indess denselben Schmelzpunkt.

Nach den Beobachtungen von Jobst und Hesse schmilzt das Cotoïn 130°. Trotz dieser Uebereinstimmung und der aller übrigen Eigenschaften, die jeden Zweifel bezüglich eines möglichen wesentlichen Unterschieds zwischen unserem und dem von den erwähnten Autoren untersuchten Product ausschliesst, waren wir nicht im Stande, durch unsere Analysen die von ihnen aufgestellte Formel zu bestätigen. Die von uns gefundenen Zahlen unterscheiden sich vielmehr merklich von ihren und führten uns zu der von uns vorgeschlagenen 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, 68.97, 68.58, » 5.06, 5.07, 4.97.

Jobst und Hesse fanden hingegen nachstehende Zahlen, aus denen sie ihre unrichtige Formel » $C_{22}H_{18}O_6$ « ableiteten.

Gefunden von Jobst und Hesse Ber. für » $C_{22}H_{18}O_6$ «

C 69.26, 69.83, 69.34, 69.57, 69.00. 69.84 pCt.

H 4.99, 4.92, 4.92, 5.04, 4.83. 4.76 »

¹⁾ Nach der jüngsten Mittheilung des Hrn. Hesse (Diese Berichte 26, 2794) soll ein gewisser Hr. Cohen 1890 für das Cotoïn die Formel $C_7H_6O_2$, aufgestellt haben. Ueber die Arbeiten dieses Herrn haben wir leider nichts erfahren können, da das »Pharmaceutical Journal and Transactions«, worin dieselben erschienen sind, uns hier nicht zur Verfügung steht.

Es ist nun sonderbar, dass gerade die Analyse 5, die sie als die weniger gute hielten, indem sie sagen, »die unter 5 verzeichnete Substanz war übrigens noch nicht ganz rein«, gerade die ist, die sich am meisten unseren Zahlen nähert.

Da nun die Jobst-Hesse'sche Cotoïnformel anscheinend durch die eines Tribrom- und Triacetylderivats, welchen beiden Verbindungen sie die beiden Formeln $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{Br}_3\text{O}_6$ und $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ zuschreiben, bestätigt wurde, so hatten wir eine eingehendere Untersuchung auch dieser beiden Körper, deren Zusammensetzung, wie man sehen wird, ebenfalls eine andere ist, als ihnen die beiden erwähnten Chemiker zuschreiben, für nöthig gehalten.

Diacetylcotoïn.

Cotoïn liefert, wie schon Jobst und Hesse fanden, mit Leichtigkeit ein Acetylderivat; wir stellten uns dasselbe dar, um nochmals seine Zusammensetzung festzustellen und mit Hülfe desselben zum reinen Cotoïn zurück zu gelangen. Beim Erhitzen des Cotoïns mit Essigsäureanhydrid und frisch geschmolzenem essigsauerm Natron bildet sich aber ausser dem entsprechenden Acetylderivat in geringer Menge ein anderer Körper, dessen jedesmalige Bildungsweise uns längere Zeit zur Annahme verleitete, dass in dem Cotoïn des Handels noch eine andere Verbindung enthalten sei, deren Trennung auf dem einfachen Wege der Krystallisation nicht gut durchzuführen sei. Diese unsere, wie sich später herausstellte, irrige Annahme erschien uns anfänglich um so wahrscheinlicher, als wir hierin eine Erklärung für die ungenauen Resultate der Jobst-Hesse'schen Analysen zu finden glaubten, indem wir annahmen, den beiden Chemikern wäre die Trennung des Cotoïns von dem es vermeintlich begleitenden Körper nicht gelungen. Wie wir uns jedoch überzeugen konnten, war unsere lange Zeit gehegte Annahme eine irrige; denn das Cotoïn liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron ausser dem entsprechenden Acetylderivat ein Condensationsproduct, auf welchen interessanten Körper wir weiter unten zu sprechen kommen werden, und auch das authentisch reine, aus dem Acetat dargestellte Cotoïn liefert bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natron diese beiden verschiedenen Körper.

Zum Zweck der Acetylierung des Cotoïns verfahren wir in folgender Weise: 50 g Merck'sches Cotoïn kochten wir mit 150 g Essigsäureanhydrid und 50 g geschmolzenem essigsauerm Natron während 5 Stunden im Oelbad am Rückflusskühler. Nach Entfernen des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Destilliren im Vacuum und Aufnahme und Auswaschen des Destillationsrückstandes mit Wasser wurde derselbe einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man, wie wir schon oben erwähnten, zwei verschiedene

Körper; die Trennung dieser beiden gelingt indessen nur leicht für das in grösserer Menge vorhandene Diacetylcotoïn. Bei Anwendung einer genügenden Menge Alkohols, etwa $\frac{1}{2}$ L, scheiden sich beim Abkühlen der Lösung die grossen farblosen Krystalle des bei $91-92^{\circ}$ schmelzenden Diacetats ab, während die andere Verbindung in der Mutterlauge gelöst bleibt. Durch weitere Concentration dieser letzteren erscheinen neben obigen Krystallen schwach gelb gefärbte, bei 142° schmelzende Prismen. Die weitere völlige Trennung dieser letzteren von den farblosen Krystallen des Diacetats ist nicht leicht und gelingt nur durch mechanische Auslese. Die so getrennten gelben, bei 142° schmelzenden Prismen wurden zur weiteren Reinigung dann für sich mehrere Male noch aus Alkohol umkrystallisirt; sie stellen ebenfalls ein Acetat dar, wie wir schon erwähnten, ein Condensationsproduct, entstanden durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Cotoïn.

Das Diacetylcotoïn, das der Menge nach bedeutend vorherrscht, besitzt, wie die nachstehenden Analysen erweisen, die Formel: » $C_{18}H_{16}O_6$ «.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$.

Procente: C 65.85, H 4.88.

Gef. » » 66.05, 65.85, 65.94, » 5.12, 4.95, 5.03.

Diese unsere Formel wurde ferner noch durch die Moleculargewichtsbestimmung mit Hülfe des Beckmann'schen Apparats in Eisessiglösung bestätigt.

Moleculargewicht: Ber. für $C_{18}H_{16}O_6$: 328.

Gef. 327, 333.

Die Jobst-Hesse'sche Formel entspricht also auch in diesem Falle wieder einmal nicht dem Befund unserer Analysen. Der von ihnen für das Acetylproduct angegebene Schmelzpunkt, 94° , ist wenig von dem unseren Product verschieden; hingegen unterscheiden sich ihre bei den Analysen gefundenen Zahlen, die gut auf die von ihnen aufgestellte Formel passen, merklich von den unseren:

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}O_3(C_2H_3O_2)_3$.

Procente: C 66.66, H 4.76.

Gef. (Jobst u. Hesse) » » 66.53, » 5.02.

Einen Grund für diesen Unterschied zu finden, wird uns schwer; wir verzichten aber um so leichter auf die Erklärung, als dies wahrlich nicht das erste Mal ist, dass unsere Resultate mit den Jobst-Hesse'schen Angaben in Widerspruch stehen.

Diacetylcotoïn schmilzt, wie wir schon erwähnten, bei $91-92^{\circ}$; es löst sich nicht in Wasser, ist hingegen löslich in Essigsäure, Aether, Chloroform und warmem Alkohol. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, auch nicht mit Salpetersäure. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung.

Die wohlausgebildeten Krystalle, die sich leicht erhalten lassen, wurden von Hrn. Prof. G. Negri in Genua gemessen, und theilte uns derselbe Folgendes mit ¹⁾:

Krystallsystem: triklin.

a : b : c = 1.57020 : 1 : 0.70751.

A = 83° 11'	α = 97° 34'
B = 108° 26'	β = 71° 17'
C = 88° 54'	γ = 93° 28'

Diacetylcotoïn enthält nur eine Methoxylgruppe, wie aus folgender Bestimmung hervorgeht:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}O_5(OCH_3)$.

Procente: OCH_3 9.45.

Gef. » » 9.47.

Cotoïn.

Die Verseifung des Diacetats erfordert einige Vorsicht, denn durch längere Einwirkung wirkt Alkali zersetzend auf das Cotoïn. Man arbeitet am besten unter starker Verdünnung und setzt, sobald Lösung erfolgt ist, unverzüglich das Cotoïn in Freiheit.

Zu einem Liter siedenden Wassers, welches die nöthige Menge Kali enthielt, fügten wir 10 g Acetat. Die Lauge färbt sich sogleich gelb und nimmt bei weiterem Kochen eine immer dunklere Farbe an. Die entweichenden Dämpfe besitzen einen an Acetophenon erinnernden Geruch. Diese Färbung und dieser Geruch ist um so stärker, je concentrirter die angewandte Kalilauge ist. Nach etwa 15 Minuten lebhaften Kochens ist völlige Lösung eingetreten, die Flüssigkeit wird jetzt rasch abgekühlt und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die anfangs ölige Fällung verwandelt sich sogleich beim Rühren in eine schmutzig gelbrothe flockige Masse, die nach dem Absaugen auf dem Wasserbade getrocknet und in ätherischer Lösung mit Thierkohle behandelt wird. Der ätherische Verdunstungsrückstand wird zum Schluss noch einmal aus Benzol umkrystallisirt.

So erhält man das reine Cotoïn in Gestalt von kleinen, gelbfärbten, bei 130—131° schmelzenden Krystallen. Dieser Schmelzpunkt stimmt, wie man sieht, mit dem anfangs erwähnten überein, und die Analyse des aus dem Acetat erhaltenen Products bestätigt unsere erstere Formel, die wir aus der Verbrennung des durch mehrfache Krystallisationen gereinigten Merck'schen Materials ableiteten:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}O_4$.

Procente: C 68.85, H 4.92.

Gef. » » 68.68, » 5.02

¹⁾ Die ausführliche krystallographische Beschreibung werden wir in der Gazz. chim. veröffentlichen.

Eine Methoxylbestimmung nach der bekannten Zeisel'schen Methode bestätigte das Vorhandensein einer Methoxylgruppe, wie das übrigens schon aus der vorher angeführten Analyse des Acetats hervorging.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9O_3(OCH_3)$.

Procente: OCH_3 12.70.

Gef. » » 12.41.

Das von dem Hause Merck in Darmstadt uns gelieferte Cotoïn war also schon relativ reiner als jenes, mit dem Jobst und Hesse ihrer Zeit ihre Untersuchungen ausführten. Die Firma Merck hat es jetzt übernommen, reines Cotoïn in den Handel zu bringen.

Die Eigenschaften des von uns aus dem Diacetat erhaltenen Cotoïns stimmen vollständig mit den von Jobst und Hesse an ihrem Product gemachten Beobachtungen überein.

Reines Cotoïn löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Essigäther, Aceton und in heissem Benzol; es ist hingegen wenig löslich in Wasser, auch in der Wärme, und unlöslich in Petroleumäther. Die kaustischen Alkalien und deren Carbonate lösen es leicht mit gelber Farbe. Diese Lösungen nehmen beim Stehen an der Luft eine mehr und mehr dunkel werdende Färbung an. Beim Ansäuern scheidet sich aus diesen Lösungen das Cotoïn unverändert wieder aus. Eine wässrige Cotoïnlösung reducirt langsam Silbernitrat. Fehling'sche Lösung wird ebenfalls, wie schon Jobst und Hesse bemerken, namentlich beim Erwärmen, reducirt. Essigsäures Blei bewirkt in einer wässrigen Cotoïnlösung keine Fällung, basisch essigsäures Blei hingegen einen gelben Niederschlag. Eisenchlorid giebt eine braune, nach schmutzig-violet hingehende Färbung. Salpetersäure löst das Cotoïn langsam unter schmutzig-rother Farbe; beim gelinden Erwärmen erfolgt diese Lösung schneller und tritt intensiver hervor.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cotoïn in der Kälte unter Gelbfärbung, erwärmt man, so wird diese Färbung intensiver und geht schliesslich nach Braungelb hin; man bemerkt hierbei den Geruch nach Benzoësäure. Giesst man diese Lösung in Wasser, so erhält man eine rothbraune Fällung, die zum grössten Theil aus Benzoësäure besteht. Beim Sättigen mit kohlen-saurem Natron und Ausziehen der rothbraunen Lösung mit Aether erhält man einen Rückstand, der den Geruch nach Benzoëäther besitzt (herrührend von dem bei der Reaction gebildeten Benzoësäuremethyläther) und der nach Entfernung des öligen Antheils durch Filtriren alle Reactionen des Phloroglucins giebt. Wir haben sowohl die mit dem in Salzsäure getauchten Fichtenspan, als auch die mit Vanillin¹⁾ direct erhalten;

¹⁾ Lindt, Zeitschr. für analyt. Chem. 26, 260.

ebenso ergab uns die Weselsky'sche¹⁾ Reaction mit salpetersaurem Anilin und salpetrigsaurem Natron gute Resultate. Indessen entstehen bei dieser Zersetzung nur immer kleine Mengen von Phloroglucin; ausser Benzoësäure erhält man hauptsächlich einen schmutzig-rothen Farbstoff.

In Rücksicht auf die Zusammensetzung des Cotoïns und der eben beschriebenen Thatsache, in Anbetracht, dass Jobst und Hesse ebenfalls Benzoësäure bei der Zersetzung des Cotoïns mit Salzsäure und bei der Kalischmelze erhielten, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit einen Schluss auf die Constitution des Hauptproducts der Cotorinde ziehen.

In seinem chemischen Verhalten erinnert das Cotoïn sehr an das sogenannte Hydrocotoïn, das nach unseren früheren Untersuchungen²⁾ als Benzoyldimethylphloroglucin erkannt wurde. Vergleicht man die Formel des Cotoïns mit der des sogenannten Hydrocotoïns: $C_{14}H_{12}O_4$ (Cotoïn) und $C_{15}H_{14}O_4$ (Hydrocotoïn), so sieht man sogleich, dass das Cotoïn eine Methylgruppe weniger enthält, eine Thatsache, die gut damit übereinstimmt, dass wir im Cotoïn nur eine Methoxylgruppe nachweisen konnten. Das Cotoïn ist daher als Monomethyläther des Benzoylphloroglucins aufzufassen, und käme demselben die folgende Constitution zu: $\text{»}C_6H_2(OH)_2(OCH_3).CO.C_6H_5\text{«}$. In dieser Formel würde selbstverständlich die Stellung der Oxymethylgruppe zu den beiden freien Hydroxylen noch zu bestimmen sein.

Bibromcotoïn.

Die von uns für das Cotoïn gefundene Formel liess die Existenz eines Mono- oder Bibromderivats voraussehen, und in der That erhielten wir die letztere Verbindung leicht auf folgende Weise.

Nach den Angaben von Jobst-Hesse fügten wir zu einer kalten Lösung von 2 g Cotoïn in 15 ccm Chloroform 0.9 ccm (2.7 g) Brom. Es tritt reichliche Bromwasserstoffentwicklung auf und nach freiwilliger Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbgefärbter krystallinischer Rückstand, der aus Alkohol weiter umkrystallisirt wird. Wir erhielten so grosse, prismatische, farblose Krystalle, die beim Stehen über Schwefelsäure und auch schon beim Pressen zwischen Fliesspapier zu einem gelben, bei 116° schmelzenden Pulver zerfielen. Jobst und Hesse beschreiben nur die gelbe Verbindung, für welche sie den Schmelzpunkt 114° fanden.

Die Brombestimmung bestätigte uns, dass wir es mit dem Bibromcotoïn, $\text{»}C_{14}H_{10}Br_2O_4\text{«}$ zu thun hatten:

1) Diese Berichte 8, 967 und 9, 216, s. a. Beilstein, Handbuch d. organ. Chem., 2. Ausgabe, II, 649.

2) Diese Berichte 24, 299.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{10}Br_3O_4$.

Procente: Br 39.80.

Gef. » » 39.80.

Auch bei der Aufstellung der Formel für ihr »Tribromcotoïn« sieht man, wie Jobst und Hesse, von unreinem Material ausgehend, sich durch den Befund ihrer Analyse täuschen liessen; denn ihre gefundenen Zahlen stimmten ganz gut mit der Formel » $C_{22}H_{15}Br_3O_6$ « überein.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{15}Br_3O_6$.

Procente: C 42.92, H 2.43, Br 39.02.

Gef. (Jobst-Hesse) » » 42.54, » 2.50, » 39.07.

Bibromcotoïn löst sich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol. Mit Wasser gekocht erhält man eine rothbraune Lösung. Eisenchlorid erzeugt mit der alkoholischen Lösung eine dunkelbraune Färbung. Salpetersäure löst das Bibromcotoïn nicht in der Kälte; beim Erwärmen erhält man ein röthlich-gelbes Harz, das bei weiterem Erhitzen verschwindet. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Gelbfärbung, beim Erhitzen wird die Lösung braun und man beobachtet den Geruch nach Benzoësäure.

Cotoïnoxim.

Zum Unterschiede vom Hydrocotoïn, welches sich nicht mit Hydroxylamin zu verbinden scheint, verwandelt sich das Cotoïn mit der grössten Leichtigkeit schon in der Kälte in ein Monoxim.

Behufs Darstellung der neuen Verbindung versetzten wir eine Lösung von 1 g Cotoïn in einem Ueberschuss von kohlen-saurem Natron mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin. Die gelbe Lösung trübt sich sogleich und nach kurzer Zeit scheidet sich eine gelbe harzige Masse ab, die sogleich beim Aufkochen sich in eine schwach gelbgefärbte krystallinische Fällung verwandelt. Dieselbe wird anfangs aus Alkohol umkrystallisirt, dann in Essigäther gelöst und mit Petroleumäther gefällt. So erhält man glänzende, schwach bläulich schimmernde Blättchen.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$.

Procente: N 5.41.

Gef. » » 5.71.

Das Cotoïnoxim ist löslich in Alkohol, Aether und Essigäther, unlöslich in Petroleumäther. In Wasser ist es wenig löslich, auch in der Wärme. Kaustische Alkalien lösen es leicht.

Dimethylcotoïn.

Während das Hydrocotoïn, das ist der Dimethyläther des Benzoylphloroglucins, mit Leichtigkeit mit Jodmethyl sich ätherificiren lässt, um das sogenannte Hesse'sche »Dibenzoylhydrocoton«, d. h. das

Trimethylbenzoylphloroglucin zu liefern, war es uns nicht möglich, vom Cotoïn ausgehend, diese letztere Verbindung, noch auch das sogenannte »Hydrocotoïn« zu erhalten. Das von uns durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Cotoïn erhaltene Dimethylcotoïn ist ein Isomeres des Trimethylbenzoylphloroglucins. Diese Thatsache ist indessen nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, auf was für Schwierigkeiten man bei Darstellung der Aether des Phloroglucins¹⁾ und Resorcins²⁾ bei Anwendung von Alkyljodüren stösst. Behufs Darstellung des Trimethylphloroglucins ging W. Will³⁾ bekanntlich vom Dimethyläther aus, den er seinerseits durch Einwirken von Salzsäuregas auf eine methylalkoholische Phloroglucinlösung erhielt. Aus dem Dimethyläther liess sich dann mit Leichtigkeit das vollständig methylierte Derivat erhalten. Ebenso verhält sich nun das Hydrocotoïn; da es sich von einem dimethylirten Phloroglucin ableitet, so liefert es ohne Schwierigkeit bei der Einwirkung von Jodmethyl das Trimethylbenzoylphloroglucin. Das Cotoïn hingegen enthält zwei freie Hydroxyle, nothwendigerweise in der Meta-Stellung, und infolgedessen bieten sich bei der Aetherificirung ähnliche Schwierigkeiten, wie Herzig und Zeisel dies bei dem Resorcin zu beobachten in der Lage waren.

Zunächst versuchten wir nun, die Aetherification des Cotoïns in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure auszuführen, leider indessen ohne Erfolg, weil die Salzsäure tief zersetzend einwirkte.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl in Gegenwart von Kalihydrat erhielten wir, wie dies vorauszusehen war, ein Gemenge von verschiedenen Körpern. Wendet man ersteres im Verhältniss von zwei Molekeln zu einer Molekel Cotoïn an, so entsteht ein nur zum geringen Theil vollständig ätherificirtes Product, die Hauptmenge ist in Alkali löslich und nur theilweise krystallinisch.

10 g Cotoïn wurden in eine Lösung von 5 g Kalihydrat in 40 ccM Methylalkohol eingetragen; zu dieser Lösung, die sich in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben befand, wurden 15 g Jodmethyl zugefügt und unter Absperrung mit Quecksilber zuerst sehr gelinde, dann stärker bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaction erhält man eine stark braun gefärbte Lösung. Man destillirt den Methylalkohol ab und digerirt den bleibenden Rückstand mit verdünnter Kalilauge bei etwa 50°. So erhält man, bis auf einen geringen, in der verdünnten Kalilauge unlöslichen Rest, der aus Alkohol in rhombischen, bei 132° schmelzenden Tafeln krystallisirt, die jedoch nichts mit dem Trimethylbenzoylphloroglucin gemein haben, hauptsächlich eine gefärbte Lösung, die beim Ansäuern mit verdünnter

1) Herzig und Zeisel, Monatsh. f. Chem. 9, 217 und 882.

2) Herzig und Zeisel, Monatsh. f. Chem. 10, 147.

3) Diese Berichte 21, 603.

Schwefelsäure eine braune, harzige Fällung liefert. Ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt erhielten wir schliesslich, freilich nur in kleiner Menge (1 — 1.5 g), bei 138° schmelzende Krystalle. Die Hauptmenge des Reactionsproducts befand sich in den stark gefärbten Mutterlaugen in Form von unerquicklichen harzigen Massen, die jedem weiteren Reinigungsversuche Widerstand leisteten. Die bei 138° schmelzenden, leicht gelb gefärbten Blättchen ergaben bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel »C₁₆H₁₆O₄« gut übereinstimmen.

Analyse: Ber. für C₁₆H₁₆O₄.

Procente: C 70.59, H 5.88.

Gef. » » 70.83, » 5.93.

Die neue Verbindung enthält, wie wir dies voraussahen, nur zwei Methoxygruppen.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₀O₂(OCH₃)₂.

Procente: 2 OCH₃ 22.83.

Gef. » » 22.24.

Die Formel dieses Dimethylcotoins kann daher nur die folgende sein: C₆H(CH₃).OH(OCH₃)₂.CO.C₆H₅, und ist dasselbe als Dimethyläther des Methylbenzoylphloroglucins anzusprechen.

Der neue Körper ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Alkalien lösen ihn mit gelber Farbe. Seine wässrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid gelbbraun. Salpetersäure löst ihn bei gelinder Wärme unter Gelbfärbung; Schwefelsäure erzeugt eine intensive gelbrothe Lösung, die beim Erhitzen sich mehr und mehr entfärbt und den Geruch nach Benzoësäure aufweist.

Das entsprechende Acetat erhält man beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsäuren Natron. Aus Alkohol krystallisirt es in weissen, bei 150° schmelzenden Nadelchen.

Die Bestimmung der Methoxygruppen nach der bekannten Zeisel'schen Methode gab auch in diesem Fall, ungleich besser als eine Elementaranalyse, Aufschluss über die Anzahl der vorhandenen Acetyle.

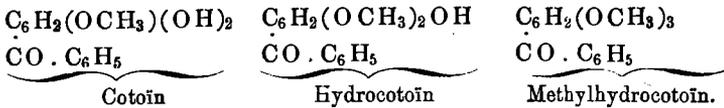
Analyse: Ber. für C₁₄H₉O(OCH₃)₂(OC₂H₃O).

Procente: OCH₃ 19.74.

Gef. » » 20.07.

Die Verbindung löst sich in Alkohol und Aether; in Wasser und den Alkalien ist sie unlöslich; beim Kochen mit letzteren tritt Verseifung ein und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Die wässrig-alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Salpetersäure und Schwefelsäure geben gleiche Reactionen wie die, welche man mit der Muttersubstanz erhält.

Das Cotoïn vervollständigt somit, wie man sieht, die Reihe der in den Cotorinden vorkommenden Methylderivate des Benzoylphloroglucins:



Die beiden ersteren Körper können beide in zwei verschiedenen isomeren Formen existiren, und in Folge dessen können wir über die Stellung der Oxymethylgruppe zur Benzoylgruppe nichts Genaueres mit Bestimmtheit angeben; der letztere Körper hingegen gestattet keine ähnlichen Isomeren und demnach ist seine Constitution vorgeschrieben. Ungeachtet dessen entdeckte Hr. Hesse in der Cotorinde eine Substanz, die dem gewöhnlichen Trimethylbenzoylphloroglucin gleich, aber anstatt bei 113° bei 115° schmolz und auch ausserdem ein etwas verschiedenes Aussehen hatte. Um dieser Frage auf den Grund zu gehen, haben wir uns nun das Trimethylbenzoylphloroglucin aus Benzoylchlorid und Trimethylphloroglucin synthetisch dargestellt, und erhielten wir in der That einen mit dem natürlichen Methylhydrocotoïn vollständig identischen Körper; der Schmelzpunkt dieses künstlichen Products lag indessen bei 115°. Diese Krystalle haben wir nun von unserem Freunde, Hrn. Prof. Negri in Genua, untersuchen lassen und fand derselbe, dass sie aus zwei Arten bestanden: die eine monoklin und identisch mit dem gewöhnlichen Methylhydrocotoïn, die andere trimetrisch, die seltener in dem natürlichen Product sich vorfindet. Dies lässt darauf schliessen, dass das Trimethylbenzoylphloroglucin dimorph ist: es liesse sich sonst schwierig eine andere Erklärung für diese Thatsache geben. Wir möchten uns indessen noch nicht endgiltig hierüber aussprechen, sondern hoffen dies erst zu thun, sobald die Untersuchungen des Hrn. Negri und unsere über diesen Punkt abgeschlossen sind.

Untersuchung des bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cotoïn entstehenden Condensationsproducts.

(Monomethyldioxyphenyleumarin.)

Oben haben wir eines Körpers kurz erwähnt, den wir bei der Verarbeitung des Rohcotoïnacetats in gelben Nadeln krystallisirend erhielten. Diese Verbindung ist nun ebenfalls ein Acetat, und zwar eines Condensationsproducts von Cotoïn und Essigsäure. Um sie möglichst rein zu erhalten, haben wir diese gelben Krystalle von den farblosen des Cotoïnacetats durch eine sorgsame Lese getrennt. Aus wenig Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, erhielten wir diese neue Verbindung in Gestalt langer gelber, glänzender Nadeln oder Prismen, die bei 142° schmolzen.

Die Analyse führte zur Formel: $C_{18}H_{14}O_5$.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}O_5$.

Procente: C 69.68, H 4.51.
Gef. » » 69.16, 69.19, » 4.62, 4.61.

Die Uebereinstimmung zwischen den gefundenen Zahlen und den für die Formel $C_{18}H_{14}O_5$ berechneten ist, wie man sieht, keine sonderlich gute; ungeachtet dessen glauben wir jedoch aus Gründen, die wir weiter unten auseinandersetzen werden, dass der Verbindung wirklich die in Rede stehende Formel zukommt. Aller Wahrscheinlichkeit nach war, trotz vielfacher Reinigungsversuche, der Körper noch nicht genügend rein und die Trennung von Cotoïnacetat nicht absolut vollständig gelungen.

In gutem Einvernehmen mit obiger Formel steht, unter Annahme einer einzigen Oxymethylgruppe, der Methoxylbefund in der analysirten Verbindung:

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{11}O_4(OCH_3)$.

Procente: OCH_3 10.00.
Gef. » » 10.00.

Die neue Verbindung ist löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser und den kohlsauren Alkalien. Mit Alkali gekocht tritt Verseifung ein. Eisenchlorid färbt die wässrig-alkoholische Lösung gelbbraun, hauptsächlich in der Wärme; auf Zusatz eines Tropfens Salzsäure verschwindet diese Färbung. Salpetersäure löst die Verbindung unter Braunfärbung; auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine braune, harzige Masse ab. Schwefelsäure erzeugt eine intensiv gelbe Lösung, die beim Erwärmen sich nicht verändert; auf Zusatz von Wasser bleibt die Flüssigkeit klar.

Unter der Voraussetzung, dass die bei 142° schmelzenden Krystalle das Acetat einer neuen Verbindung darstellen, haben wir den vorliegenden Körper verseift, um so zur Muttersubstanz zu gelangen. Die Reaction geht in der That gut von Statten, wenn man die Verbindung mit Kalilauge einige Zeit kocht. Die gelbbraun gefärbte Lösung, die beim Kochen an Acetophenon erinnernde Dämpfe ausstösst, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Abscheidung eines flockigen Niederschlages erfolgte. Derselbe aus verdünntem Alkohol zu wiederholten Malen umkrystallisirt, lieferte bei 207° schmelzende Krystalle. Auch dieser Körper lieferte bei der Analyse keine ganz gut stimmenden Zahlen; indessen glauben wir ebenfalls, dass die ihm von uns zugeschriebene Formel die richtige sei.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$.

Procente: C 71.64, H 4.48.
Gef. » » 72.17, » 4.60.

Die Bestimmung der Oxymethylgruppen ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9O_3 \cdot OCH_3$.

Procente: OCH_3 11.57.

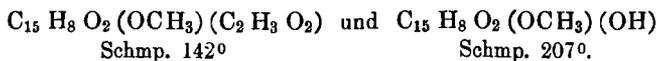
Gef. » » 11.61.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol, Aether und den Alkalien, beim Erwärmen auch in deren kohlen sauren Verbindungen. Diese letzteren Lösungen sind gelb gefärbt. Mit Eisenchlorid erhält man in der wässrig-alkoholischen Lösung eine gelbbraune Färbung. Schwefelsäure und Salpetersäure geben dieselben Erscheinungen wie mit dem oben erwähnten Acetat.

Bei der Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode, sowohl in dem oben erwähnten Acetat, als auch bei der bei 207° schmelzenden Verbindung, beobachteten wir nach Ausführung der jedesmaligen Bestimmung die Abscheidung eines in Nadeln krystallisirenden Körpers. Diese Krystalle sind in beiden Fällen dieselben und schmelzen nach genügender Reinigung bei $233-234^{\circ}$. Dieses Verhalten, welches wir bei keinem der in der Cotorinde enthaltenen Körper, die alle durch die Jodwasserstoffsäure beim Kochen tief zersetzt werden, bisher beobachten konnten, gestattete uns, die den beiden vorher beschriebenen Körpern zu Grunde liegende Verbindung in völliger Reinheit zu erhalten. In der That ist es sehr wahrscheinlich, dass die geringe Menge von Verunreinigungen der beiden erwähnten Körper, die in der Analyse ihren Ausdruck fand, durch die siedende Jodwasserstoffsäure zerstört wird. Diese Art der Verseifung würde also direct zu der wahren Muttersubstanz führen.

Die neue Verbindung stellten wir auf folgende Weise dar. 2 g des oben erwähnten, bei 142° schmelzenden Acetats kochten wir mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) am Rückflusskühler.

Nach kurzer Zeit bemerkt man gleichzeitig neben Jodmethyl den Geruch nach Essigsäure und Acetophenon. Nach einer halben Stunde etwa, sowie die Reaction beendigt ist, schüttet man den Kolbeinhalt in Wasser. Der sich in Nadeln abscheidende Körper wird mit einer Lösung von schwefliger Säure gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. So erhält man weisse, feine, bei $233-234^{\circ}$ schmelzende Nadelchen. Die Ausbeute ist eine gute. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_4$ und kommt daher den beiden oben erwähnten Verbindungen sicher folgende Zusammensetzung zu:



Analyse: Ber. für $C_{15}H_{10}O_4$.

Procente: C 70.86, H 3.94.

Gef. » » 70.70, » 4.22.

Der Körper ist löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme, und in Aether, unlöslich in Wasser. Er löst sich leicht in den Alkalien und deren kohlen-sauren Verbindungen. Aus diesen intensiv gelb gefärbten Lösungen fällen Säuren den unveränderten Körper wieder heraus. Eisenchlorid erzeugt in der wässrig-alkoholischen Lösung eine gelbbraune Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich der neue Körper wie das bei 142° schmelzende Acetat.

Dass derselbe zwei freie Hydroxyle $C_{15}H_8O_2(OH)_2$ enthält, wurde ferner noch bestätigt durch das Diacetat, $C_{15}H_8O_2(C_2H_3O_2)_2$, welches wir leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigsäurem Natron erhielten. Aus Alkohol krystallisiert dasselbe in weissen, bei 183° schmelzenden Nadeln.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für $C_{19}H_{14}O_6$.

Procente: C 67.45, H 4.14.

Gef. » » 67.45, » 4.24.

die noch weiter durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Methode in Eisessiglösung bestätigt wurden:

Moleculargewicht: Ber. für: $C_{19}H_{14}O_6$: 338.

Gefunden: 328.

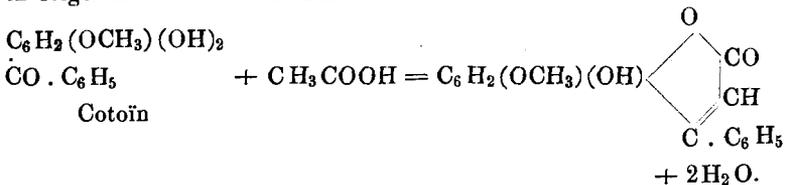
Das Acetat ist unlöslich in den Alkalien in der Kälte, beim Kochen damit wird es verseift. Seine Reactionen sind dieselben wie die der Muttersubstanz.

Lange Zeit, wie wir schon erwähnten, liessen wir uns von der irrthümlichen Meinung leiten, der Körper von der Formel $\text{»}C_{15}H_8O_2(OCH_3)(OH)\text{«}$ und dem Schmelzpunkt 207° sei ein natürliches, in der wahren Coto-rinde vorkommendes Product. St. von Kostanecki und Weber¹⁾ haben nun jüngst in der Absicht, Aufschluss über die Constitution des in den Knospen verschiedener Pappelarten vorkommenden Chrysin's zu erhalten, aus Phloroglucin und Benzoylessigäther das *m*-Dioxyphenylcumarin dargestellt und erweist sich diese Verbindung als identisch mit jener, die wir durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das bei 207° schmelzende Product erhalten haben. Wir fanden für unsere Verbindung den Schmp. 233—234°, während von Kostanecki und Weber für ihr synthetisches Product 234—235° angaben. Unser Diacetat schmilzt bei 183°, das aus dem synthetischen Dioxyphenylcumarin bei 181°.

Der von uns aus dem Cotoïn gewonnene, bei 207° schmelzende Körper ist also nichts anderes, als der Monomethyläther des *m*-Dioxy- β -Phenylcumarins, in dem natürlich noch die Stellung der Methoxylgruppe zu bestimmen wäre.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2906.

Dieses unerwartete Uebereinstimmen führte uns sofort auf den Gedanken, dass das von uns aus dem Cotoïn mit Hilfe von Essigsäureanhydrid erhaltene Cumarinderivat nicht als solches natürlich in dem Cotoïn des Handels enthalten sei, sondern sich erst durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids und essigsäuren Natrons auf das Cotoïn, d. h. den Monomethyläther des Benzoylphloroglucins, gebildet habe. Da das Dioxyphenylcumarin durch Condensation des Phloroglucins mit dem Benzoylessigäther entsteht, war die Annahme, ein analoger Process könne beim Erhitzen von Monomethylbenzoylphloroglucin (Cotoïn) mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron stattfinden, sehr naheliegend. Die Reaction könnte sich in unserem Fall in folgender Weise vollziehen:



Und in der That muss die Bildung des Monomethyldioxyphenylcumarins so gedeutet werden, denn dieser Körper ist in dem Merck'schen Cotoïn nicht vorhanden. Um uns davon bestimmt zu überzeugen, haben wir dieses Cotoïn mit Jodwasserstoffsäure, welche dasselbe tief unter Bildung von Benzoësäure zersetzt, noch gekocht. Wäre der bei 207° schmelzende Cumarinäther darin enthalten gewesen, so hätten wir das bei 235° schmelzende Cumarin vorfinden müssen. Wir fanden jedoch nur Benzoësäure. Die Gegenprobe erhielten wir dann noch in dem Verhalten des reinsten, das heisst aus dem reinen Acetat durch Verseifung erhaltenen Cotoïns. Auch aus diesem Product erhielten wir, genau wie aus dem Merck'schen Rohmaterial, bei der Acetylirung ausser dem bei 91—92° schmelzenden Diacetat, die bei 142° schmelzenden gelben Nadeln der anderen Verbindung.

Diese Versuche beweisen also nochmals die Richtigkeit unserer für das Cotoïn aufgestellten Constitutionsformel und geben andererseits ein Mittel an die Hand, um über die Structur anderer, in der Natur vorkommender Producte Aufschluss zu erhalten.

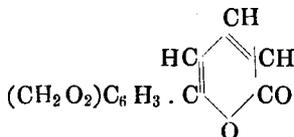
So glauben wir z. B., dass auch im Maclurin ein Benzophenonderivat vorliege, denn beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron erhält man ein ähnliches Condensationsproduct.

Zum Schluss bemerken wir noch, dass wir uns das Studium des sogenannten Hesse'schen Dicotoïns, mit welchem die ganze Reihe der in der Cotorinde bisher aufgefundenen krystallinischen Bestandtheile beendet wäre, vorbehalten, und fügen hinzu, dass wir auf Grund gewisser Untersuchungen, deren wir bei anderer Gelegenheit

erwähnen werden, die Formel des Paracotoïns, über die wir jüngst mit Vorbehalt uns äusserten, bestätigen konnten. Dieser interessanten Verbindung kommt in der That die von uns veröffentlichte Formel: »C₁₂H₈O₄« zu, und wäre ihre Constitution die folgende: CH₂O₂: C₆H₃ . C : CH . CH : CH : CO.

O

Das ist die eines Bioxymethylenphenylcumalins:



Diese Formel, die wir natürlich mit Vorbehalt noch geben, würde allen bisher bekannten Thatsachen, deren Besprechung wir indessen zur Stunde noch für verfrüht erachten, Rechnung tragen.

Wir benutzen hier die Gelegenheit, um einige Worte auf die in diesen Berichten (26, 2790) neuerlichst erschienene an uns gerichtete Antwort des Herrn O. Hesse zu erwidern. Da diese Antwort hauptsächlich kaum etwas Neues bietet, so hätten wir sie gern mit Still-schweigen übergangen, wenn Hr. O. Hesse darin unser Vorgehen ihm gegenüber nicht in unrichtiger Weise dargestellt hätte.

Nach seinen Bemerkungen würde es so aussehen, als ob wir ihm geschrieben hätten, um seine Erlaubniss, über Cotorindenstoffe arbeiten zu dürfen, einzuholen, gleichzeitig aber schon an diese Berichte eine diesbezügliche Arbeit eingeschickt hätten. Er sagt wenigstens:

»Da schon das nächstausgegebene Heft der Berichte von Ciamician und Silber eine Abhandlung über Hydrocotoïn brachte, welche das Einlaufdatum 28. Januar (1891) trug, während die Anfrage vom 29. Januar datirte, so bestimmte mich diese Eigen-thümlichkeit«

Herr Hesse hat nun unsere Absicht offenbar ganz falsch aufgefasst, denn wie aus unserm Briefe, den wir nun hier zu veröffentlichen gezwungen sind, hervorgeht, galt unsere Anfrage nur dem Herrn Fabrikdirector Hesse, und zwar nicht um eine Einwilligung zu erhalten, deren wir eigentlich nicht bedurften, sondern hauptsächlich, um zu erfahren, ob er in der Lage wäre, uns das Material zur Fortsetzung einer schon begonnenen Untersuchung zu liefern.

Unser Brief an Herrn O. Hesse lautete:

»Hochgeehrter Herr Director!

Ihre gemeinschaftlich mit Herrn J. Jobst im Jahre 1879 veröffentlichten grundlegenden Untersuchungen über die Bestandtheile der Cotorinden haben schon seit einiger Zeit unsere Aufmerksamkeit auf diese von Ihnen meisterhaft charakterisirten¹⁾ Körper gelenkt, doch sind wir bisher durch anderweitige Arbeiten von dem Vorhaben, uns damit zu beschäftigen, abgehalten worden.

In diesem Jahre ist es uns endlich möglich gewesen, diese geplanten Untersuchungen zu beginnen, und haben wir unsere ersten Versuche bereits zu einer kleinen für die »Berichte« bestimmten Mittheilung zusammengefasst. Dass wir darüber nicht erst Ihr Einverständniss eingeholt haben, möchten wir damit rechtfertigen, dass wir die Hoffnung an Ihrer ferneren Bethheiligung an diesen Untersuchungen nach so langer Frist für aussichtslos betrachten mussten. Durch diese Zeilen möchten wir nun die ergebene Bitte an Sie richten, uns, falls Sie in der Lage sein sollten, durch Ueberlassung von Material unsere Aufgabe zu erleichtern. Die Körper der Cotorinden sind nicht leicht zugängliche Stoffe; Ihr Beistand in dieser Hinsicht könnte uns daher zu grossem Vortheil gereichen und würde uns Ihnen zum grössten Danke verpflichtet. . . .«

Die Antwort, die uns Hr. Hesse zukommen liess, hat er zum Theil bereits veröffentlicht; zum Schluss bedauert er darin, aus verschiedenen Gründen auf unsere Bitte nicht eingehen zu können.

Das gewünschte Material erhielten wir also nicht, dagegen die Nachricht, dass Hr. Hesse sich die Untersuchung des »Hydrocotons« vorbehalte. Uns blieb daher nichts übrig, als diesen Stoff zunächst bei Seite zu lassen, was auch keine Schwierigkeiten zu bieten schien, da wir natürlich glaubten, dass das »Hydrocoton« ein eigenthümlicher, neuer Körper sei, dessen Dibenzoyläther eben das »Dibenzoylhydrocoton« darstelle. Die Sache nahm aber alsbald einen sehr überraschenden Verlauf, da wir das »Dibenzoylhydrocoton« mit dem Methylhydrocotoïn, das wir inzwischen dargestellt hatten, identisch erkannten und sich ferner herausstellte, dass im sogenannten »Hydrocoton« nichts Anderes als der längst bekannte (1888) Trimethyläther des Phloroglucins vorliege.

Durch diese Entdeckung wären wir im Fortschritt unserer ganzen Arbeit gehemmt gewesen, wenn wir erst Jahre lang die

¹⁾ Diese etwas zu optimistisch ausgedrückte Voraussetzung hat sich leider ja nicht bestätigt.

Publication des Hrn. Hesse hätten abwarten sollen, und dies um so mehr, da sich auch die meisten anderen Cotostoffe als Phloroglucin-derivate erwiesen. Trotzdem haben wir unsere Befunde erst nach einem vollen Jahre (28. März 1892) veröffentlicht.

Hr. Hesse hatte sich nicht die Untersuchung der Cotorindenkörper, sondern nur jene des »Hydrocotons«, also des Trimethylphloroglucins vorbehalten, und Niemand kann uns einen Vorwurf daraus machen, wenn wir, ohne erst seine Erlaubniss einzuholen, gefunden und veröffentlicht haben, dass die meisten Cotostoffe Derivate der Methyläther des Phloroglucins sind.

Auf alle anderen Punkte der Antwort des Hrn. Hesse brauchen wir nicht näher einzugehen, namentlich ist es für uns sehr gleichgültig, ob er nur an Sonntagen oder auch an Wochentagen arbeiten kann; ein jeder hat natürlich seine Berufspflichten und muss seine Studien dementsprechend wählen und sich einzurichten wissen. Jedemfalls glauben wir nicht, dass anderweitige Beschäftigungen einem Chemiker das Recht verleihen, die Untersuchung eines allgemein bekannten, jedermann zugänglichen Körpers Jahre lang für sich allein in Anspruch zu nehmen. Wir können wenigstens ein solches Recht Hrn. Hesse nicht zuerkennen.

Zum Schlusse möchten wir den Hrn. Hesse bitten, sich durch den Ton unserer letzten Antwort ihm gegenüber von der weiteren Beschäftigung mit dem sogenannten »Leucotin« durchaus nicht abhalten zu lassen. Dass wir uns in dem erwähnten Aufsatz etwas lebhafter ausgedrückt haben, als wir sonst in polemischen Schriften für üblich und passend halten, hat sich Hr. Hesse nur selber zuzuschreiben. Er möge nur seine Mittheilung in den Annalen nochmals durchlesen und wird darin, und namentlich in dem letzten, cursiv gedruckten Satze, die Berechtigung unseres »Tones« leicht erkennen.

Bologna, den 10. Januar 1894.

76. Christoph Hartmann und Victor Meyer: Ueber eine neue Klasse jodhaltiger, stickstoffreier organischer Basen.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Die merkwürdige Thatsache, dass die Jodosobenzoësäure den sauren Charakter der Jodbenzoësäure fast ganz verloren und etwa den Charakter eines Phenols angenommen hat, deutete an, dass der Gruppe .J:O statt der zu erwartenden sauren vielmehr basische Eigenschaften zukommen. In der That besitzt das carboxylfreie Jodosobenzol, $C_6H_5 \cdot JO$, in sofern basischen Charakter, als es nach Willgerodt's Beobachtung wohl charakterisirte Salze mit Säuren bildet.