

155. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber einen neuen Bestandtheil der wahren Cotorinde.

(Eingegangen am 19. März.)

Vor einiger Zeit erhielten wir von dem Hause E. Merck in Darmstadt einen neuen Körper zugesandt, der in der wahren Cotorinde aufgefunden und gelegentlich der Reindarstellung des Cotoïns erhalten worden war. Der in Rede stehende Körper von krystallinischem Habitus war sehr schwach gelblich gefärbt und zeigte den Schmp. 66—68°. Sehr bald erkannten wir, dass wir es mit einer neuen chemischen Verbindung von hinreichender Reinheit zu thun hatten; trotzdem analysirten wir die Verbindung nicht eher, bevor wir sie noch einige Mal aus Petroleumäther umkrystallisirt hatten. Aus diesem Lösungsmittel schied sie sich beim Erkalten in langen, glänzenden, farblosen oder ganz licht-gelblichen Nadeln ab, die bei 68° schmolzen. Die Analyse führte zur Formel $C_{11}H_5O_2$, die, wie man später sehen wird auch durch das Studium aller von uns untersuchten Abkömmlinge bestätigt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_5O_2$.

Procente: C 76,74, H 4,65.

Gef. » » 76,96, » 4,80.

Sehr bald waren wir nach einigen vorläufigen Versuchen in der Lage uns zu überzeugen, dass der neue Körper in seinem Verhalten grosse Analogie mit dem im vorigen Jahre von uns eingehender untersuchten Paracotoïn, dem wir die Formel $(CH_2O_2)C_6H_3 \cdot C_5H_3O_2$ zuschrieben, aufwies. Von letzterem unterscheidet sich die für den neuen Körper gefundene Formel durch die fehlende Bioxymethylen-gruppe CH_2O_2 , und in der That bestätigten alle unsere Versuche diese Annahme, so dass die Formel $C_6H_3 \cdot C_5H_3O_2$ als wahrer Ausdruck dieses neuen Cotokörpers angesehen werden muss. Der für die Untersuchung des neuen Körpers einzuschlagende Weg war uns somit sogleich vorgezeichnet, denn wir hatten nun alle Reactionen, die wir im vergangenen Jahr mit dem Paracotoïn¹⁾ ausgeführt hatten, auch auf diesen neuen Körper zu übertragen.

Bevor wir jedoch weiter vorgingen, wollten wir die von uns gefundene Formel nochmals auf anderem Wege bestätigen. Wie das Paracotoïn mit Bromwasserstoffsäure ein wenig beständiges Additionsproduct liefert, das sich nicht analysiren lässt, aus dem man jedoch leicht wieder zum ursprünglichen Körper zurückgelangt: so auch unser neuer Körper. Schüttelt man 1 g feingepulverter Substanz mit 10 ccm, bei 0° gesättigter, rauchender Bromwasserstoffsäure in einem Stöpselglas, so erfolgt momentan Lösung; nach einigen Augenblicken scheidet

¹⁾ Diese Berichte 26, 2340.

sich indessen eine krystallinische, schwach gelb gefärbte Verbindung ab, die abfiltrirt und über Aetznatron getrocknet wurde. Die Verbindung giebt hierbei freiwillig Bromwasserstoff ab und verwandelt sich nach und nach in ein weisses Pulver. Um die letzten Spuren der Säure zu entfernen, lösten wir dasselbe in Alkohol und fällten mit Wasser. Die so erhaltene krystallinische Substanz wurde nach dem Trocknen aus Petroleumäther umkrystallisirt und erhielten wir auf diese Weise lange weisse, einen Stich ins Gelbliche zeigende, bei 68° schmelzende Nadeln.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_2$.

Procente: C 76.74, H 4.65.

Gef. » » 76.56, » 4.66.

Dasselbe Verhalten zeigt übrigens der neue Körper auch zu concentrirter Salzsäure; nur bleibt der Körper in der Salzsäure gelöst und fällt erst unverändert wieder auf Zugabe von Wasser zu der Lösung heraus. Diese Eigenthümlichkeit kann sehr gut dazu dienen um den Körper von anderen Substanzen, z. B. dem Cotoïn, das in Salzsäure unlöslich ist, zu trennen.

Unsere obige Formel konnten wir weiter noch durch die Moleculargewichtsbestimmung (in Eisessig im Beckmann'schen Apparat) bestätigen.

Moleculargewicht: Ber. 172, Gef. 169, 179.

Die Eigenschaften der neuen Verbindung sind folgende: Sie löst sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Chloroform; auch Methylalkohol löst sie leicht bei gewöhnlicher Temperatur, bei 0° indessen krystallisirt die Verbindung aus dieser Lösung wieder heraus; in Petroleumäther ist sie mässig löslich in der Wärme; unter siedendem Wasser schmilzt sie und löst sich darin nur schwierig, beim Erkalten scheiden sich aus der wässrigen Lösung Blättchen ab. Kaustische Alkalien lösen die Verbindung schon in der Kälte unter Gelbfärbung, dasselbe, indessen langsamer, bewirken auch die kohlen sauren Alkalien: die so erhaltenen Lösungen weisen alle den Geruch nach Acetophenon auf. In beiden Fällen erfolgen diese Lösungen rasch beim Erwärmen; die Entwicklung der Acetonphenondämpfe ist in diesem Falle eine reichlichere. Beim Ansäuern dieser Lösungen erhält man eine amorphe, gelbe Fällung, die durchaus ähnlich sich mit der Paracotoïnsäure verhält. Schwefelsäure verändert die Verbindung nicht; sie löst sich in der concentrirten Säure unter Gelbfärbung in der Kälte; erwärmt man, so färbt sich die Lösung wohl etwas stärker, indessen auf Zugabe von Wasser scheidet sich die Verbindung von Neuem unverändert ab. Essigsäureanhydrid ist ebenfalls ohne Einwirkung. Ein gleichfalls negatives Resultat erhielten wir, als wir den Körper mit Jodwasserstoffsäure im Zeisel'schen Apparat erhitzen. Er enthält also, wie das Paracotoïn, weder freie Hydroxyle, noch Methoxylgruppen.

Bromverbindung.

Diese Verbindung, wie auch das weiter unten erwähnte Nitroderivat stellten wir dar, um die Formel des neuen neben dem Cotoïn in der wahren Cotorinde enthaltenen Körpers nochmals zu bestätigen. Löst man dieselben (1 g) in Chloroform (6 ccm), und giebt zu der kalten Lösung langsam Brom hinzu, bis dieses nicht mehr aufgenommen wird, so erfolgt keine Abscheidung; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung hinterbleibt jedoch ein braunrother krystallinischer Rückstand. Derselbe wurde mit schwefliger Säurelösung behandelt und aus Alkohol einige Male umkrystallisirt. So wurden schwach gelb gefärbte, bei 138—139° schmelzende Krystalle erhalten, deren Zusammensetzung der Formel $C_{11}H_7BrO_2$ entsprach.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_7BrO_2$.

Procente: Br 31.87.

Gef. » » 31.75.

Nitroverbindung.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure erhält man aus dem Paracotoïn ein Dinitroderivat; eine dieser Nitrogruppen ist zweifelsohne im aromatischen Kern enthalten, denn es ist bekannt, dass im Piperonylradical die Nitrogruppe leicht ein Atom Wasserstoff ersetzt. Die zweite Nitrogruppe ist dann aller Wahrscheinlichkeit nach in dem anderen Rest $\text{>}C_2H_3O_2\text{<}$ enthalten. Bei unserer neuen Verbindung war nun, da das Benzoylradical weniger leicht Nitroverbindungen liefert, nur die Bildung einer Mononitroverbindung $C_6H_5 \cdot C_5H_2(NO_2)O_2$ von vornherein zu erwarten. Der Versuch bestätigte unsere Voraussetzung, denn wir erhielten in der That nur eine Mononitroverbindung.

Trägt man 2 g der neuen Verbindung in 20 ccm Salpetersäure (C: 1.4) ein, so bildet sich in der Kälte ein gelbliches, über der Säure schwimmendes Oel. Erwärmt man, so tritt Anfangs völlige Lösung ein, später findet jedoch eine sehr heftige Reaction unter Entwicklung von rothen Dämpfen statt. Setzt man jetzt diese Erwärmung weiter fort, so bildet sich viel Benzoësäure. Sobald daher die Entwicklung der rothen Dämpfe stattgehabt hat, thut man gut, die Lösung in Wasser zu giessen. Aber auch so kann man die Bildung der Benzoësäure, die im Wasser gelöst bleibt, nicht ganz verhindern. Die aus dem Wasser abgeschiedene flockige, gelbe Fällung krystallisirten wir wiederholt aus Eisessig um. So erhielten wir rhombische, bei 161° schmelzende Täfelchen, welche die Formel $C_{11}H_7(NO_2)O_2$ besaßen.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_7(NO_2)O_2$.

Procente: N 6.45.

Gef. » » 6.48.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

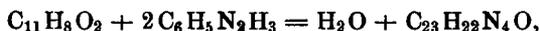
In vollständig analoger Weise, wie auf das Paracotoïn wirkt Phenylhydrazin auf die neue Verbindung ein. Wir erhitzen dieselbe mit einem Ueberschuss von Phenylhydrazin in einem Proberöhrchen während einiger Minuten im Metallbad. Hierbei bemerkt man, während die Schmelze sich heller färbt, das Auftreten von Wasser. Der Rohrinhalt wurde in Essigsäure gelöst, in Wasser gegossen und die flockig sich abscheidende Fällung aus Alkohol einige Mal umkrystallisirt. Die aus der Lösung langsam sich abscheidenden weissen, feinen Nadelchen schmolzen bei 198° und gaben bei der Analyse Zahlen, die mit der Formel $C_{23}H_{22}N_4O$ übereinstimmten.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{22}N_4O$.

Procente: C 74.06, H 5.65, N 15.13.

Gef. » » 74.26, » 6.43, » 15.13.

Die Bildung dieses Körpers lässt sich durch folgende Gleichung darstellen:



und entspricht seine Zusammensetzung der der Paracotoïnverbindung von der Formel $C_{24}H_{22}N_4O_3$.

Auch Anilin wirkt in der Wärme auf den neuen Körper ein. Die entsprechende Verbindung krystallisirt in bei 143° schmelzenden Nadelchen.

Einwirkung von Kalihydrat.

Kocht man Paracotoïn mit Aetzalkalien, so bildet sich das Salz einer amorphen Säure; gleichzeitig entwickeln sich aber in Folge theilweiser Zersetzung Dämpfe einer flüchtigen Ketonverbindung, die wir als Acetopiperon, $(CH_2O_2)C_6H_5.CO.CH_3$, seiner Zeit beschrieben haben. Bei der Kalischmelze hingegen erhält man Piperonylsäure, $(CH_2O_2)C_6H_5.COOH$. Aus unserem neuen Körper waren nun, wenn unsere für denselben aufgestellte Formel richtig war, analoge Zersetzungsproducte, und zwar Acetophenon und Benzoëssäure zu erwarten. Wir erhielten dieselben in der That. Destillirt man eine Lösung von 2 g unserer neuen Verbindung in 20 ccm einer 20procentigen Kalilösung mit Wasserdampf, so geht gleichzeitig mit dem Wasser in geringer Menge ein Oel von ausgesprochenem Acetophenongeruch über. Zieht man das Destillat mit Aether aus, so bleibt ein öliges Rückstand, der mit essigsauerm Phenylhydrazin eine krystalinische Verbindung liefert, die aus Alkohol gereinigt, bei 105° schmilzt. Der Schmelzpunkt des Hydrazons des Acetophenons wird bei dieser Temperatur angegeben.

Die bei der Destillation zurückbleibende alkalische Lösung, enthält, wie wir schon sagten, das Salz einer Säure, die in ihren Eigenschaften sehr an die seinerzeit von Jobst und Hesse beschriebene

Paracotoïnsäure erinnert. Leider bietet sie dieselben Schwierigkeiten bei der Reinigung wie jene. Beim Ansäuern der rothbraun gefärbten Salzlösung scheidet sich sogleich eine amorphe flockige, gelbe Fällung ab, die allen unseren Versuchen, sie im krystallinischen Zustande zu erhalten, hartnäckig Widerstand leistete.

Bei der Kalischmelze des neuen in der Cotorinde gefundenen Körpers erhielten wir Benzoësäure.

Aus dem Verhalten des neuen Körpers zur Kalilauge geht hervor, dass derselbe ebenso wie das Paracotoïn, wie ein Lacton sich verhält. Die aus der alkalischen Lösung sich abscheidende Säure ist wahrscheinlich polymerisirt, wenigstens liessen sich so ihre Eigenschaften erklären.

Die Möglichkeit sich zu polymerisiren besitzt übrigens auch der ursprüngliche Körper, wie dies hervorgeht aus der

Einwirkung von Salzsäure.

Beim Erhitzen von 4 g des neuen Körpers mit 20 ccm rauchender Salzsäure im Rohr auf 110° beobachteten wir, dass nach dem Abkühlen des Rohres aus der ursprünglichen Lösung ein an den Wänden haftendes braunrothes Harz, von Krystallen reichlich durchsetzt, sich abgeschieden hatte. Die Salzsäure enthält einen grossen Theil des ursprünglichen Körpers gelöst und scheidet sich derselbe auf Zusatz von Wasser daraus ab; die in der harzigen, an den Wänden haftenden Ausscheidung enthaltenen Krystalle stellen jedoch eine neue Verbindung dar, die indessen dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Muttersubstanz besitzt.

Nach Abgiessen der salzsauren Lösung behandelten wir die harzige Ausscheidung mit kaltem Alkohol, welch' letzterer das Harz nach einiger Zeit völlig löste, den krystallinischen Körper jedoch ungelöst zurückliess. Von der braunen Lauge durch Filtration getrennt, werden die Krystalle sodann aus heissem Alkohol einige Male und zuletzt noch aus Eisessig umkrystallisirt. Das vollständig weisse Product schmolz bei 214° und wies bei der Analyse dieselbe Zusammensetzung wie die Muttersubstanz auf.

Berechnet für: $C_{11}H_8O_2$.

Procente: C 76.74, H 4.65.

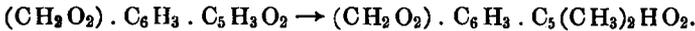
Gef. » » 76.92, « 4.86.

In Anbetracht des hohen Schmelzpunktes und der geringen Löslichkeit in den Mitteln, in denen die Muttersubstanz sich mit Leichtigkeit löst, ist die Annahme, dass hier ein Polymeres der einfachen Formel $\text{>}C_{11}H_8O_2\text{<}$ vorliegt, wohl berechtigt. Ein weiteres eingehenderes Studium dieses Körpers erschien uns ohne Interesse.

Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Alkali.

Die grosse Analogie des neuen, in der wahren Cotorinde aufgefundenen Körpers mit dem Paracotoïn erweist sich hauptsächlich in seinem Verhalten zu Jodmethyl, denn hier erhält man eine Verbindung, die genau dem Dimethylparacotoïn, hauptsächlich was den $\frac{1}{2}$ Zerfall mit Alkalien betrifft, entspricht.

Im vergangenen Jahre zeigten wir, dass das Paracotoïn, obwohl es keine freien Hydroxyle enthält, bei Einwirkung von Jodmethyl in Gegenwart von Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung Dimethylparacotoïn, in dem die beiden Methyle direct an Kohlenstoff gebunden sind, liefert:



Letztere Verbindung aber giebt nun beim Kochen mit wässrigem Kali einen flüchtigen Körper, das Homoacetopiperon, dem aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Formel zukommt:



In vollständig gleicher Weise verhält sich nun unser neuer Cotokörper. Auch er giebt eine Dimethylverbindung:



und erhält man aus derselben, wie das vorauszusehen war, bei der Zersetzung mit Alkalien das zuerst von Freund und W. Kalle beschriebene Acetylphenylketon $\text{>C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{<}$.

Die Formel von Angeli für das Homoacetopiperon erhält so indirect eine neue Bestätigung.

Behufs Darstellung der Dimethylverbindung erhitzen wir im Wasserbad in einem mit Quecksilbersverschluss versehenen Rückflusskühler 5 g des neuen Körpers in einer Lösung von 10 g Kalihydrat in 25 ccm Methylalkohol mit 25 g Jodmethyl. Die anfangs stark gelb gefärbte Lösung ist nach dem Erhitzen nahezu farblos geworden. Nach Abdestilliren des Alkohols bleibt im Kölbchen ein harziger Rückstand, der mit Wasser gewaschen und später zur Entfernung einer öligen, in geringer Menge vorhandenen Substanz zwischen Leinwand abgepresst wird. Der so erhaltene, noch über Schwefelsäure getrocknete Presskuchen krystallisirt leicht aus Petroleumäther in langen, schwach gelb gefärbten, bei 100—101° schmelzenden Nadeln, welche bei der Analyse Zahlen lieferten, die mit der Formel $\text{>C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{<}$ übereinstimmen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

	Procenle: C 78.00,	H 6.00.
Gef.	» » 78.10, 77.78,	» 6.01, 6.16.

Die neue Verbindung, die in reichlicher Menge entsteht, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, wenig in Eisessig und Petroleumäther in der Wärme. In Wasser, auch in warmem, ist sie nur sehr

wenig löslich, Schwefelsäure löst sie unter Gelbfärbung; verdünnt man mit Wasser, so fällt sie unverändert wieder heraus.

Die Alkalien bewirken in der Wärme, wie wir schon erwähnten, eine Spaltung in Aethylphenylketon. 4 g der Dimethylverbindung kochten wir mit 100 ccm einer 20procentigen Kalilösung einige Zeit in einem Kölbchen am Rückflusskühler. Die Verbindung schmilzt und es entwickeln sich, während sich die Lösung gelb färbt, Dämpfe, die Aldehydreaction geben. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf geht ein Oel von aromatischem Geruch über. Zieht man das Destillat mit Aether aus, so erhält man eine Flüssigkeit, die nach genügendem Trocknen fast vollständig zwischen 212—216° übergeht. Der Siedepunkt dieser Flüssigkeit liegt bei 215.5°; stellt man dieselbe in Eis, so bilden sich farblose bei 20—22° schmelzende Täfelchen. Es sind dies die Eigenschaften des Aethylphenylketons¹⁾. Die Analyse der bei 215.5° siedenden Fraction gab Zahlen, die mit der Formel »C₆H₅CO . C₂H₅« übereinstimmen.

Analyse: Ber. für C₉H₁₀O.

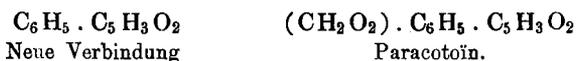
Procente: C 80.59, H 7.46.

Gef. » » 80.49, » 7.55.

In der alkalischen Flüssigkeit waren geringe Spuren eines sauren Körpers enthalten, den wir beim Ansäuern und Ausäthern erhalten konnten. Von einem weiteren Verfolgen dieses Productes nahmen wir jedoch der geringen Menge wegen Abstand.

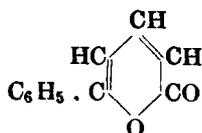
Aus dieser Untersuchung des neuen, in der wahren Cotorinde sich vorfindenden Körpers geht hervor, dass derselbe ein dem Paracotoïn durchaus ähnliches Verhalten aufweist; unsere den beiden Körpern zugeschriebenen Formeln bestätigen sich somit gegenseitig.

Das Paracotoïn, wie der neue Körper, dem, um Verirrungen vorzubeugen, wir keinen besonderen empirischen Namen beilegen, enthalten, wie wir gesehen haben, den gemeinschaftlichen Rest »C₅H₃O₂« unbekannter Constitution:

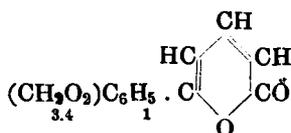


Für den andern Theil der beiden Molekeln ist die Structur ohne Zweifel festgestellt. Wenn man nun erwägt, dass der erstere Rest augenscheinlich die Lactonbindung enthält, dass er, obwohl ungesättigt, sehr unbeständige Additionsproducte liefert und sowohl mit Brom wie auch mit Salpetersäure Substitutionsproducte giebt, so liesse sich an nehmen, dass diese Gruppe »C₅H₃O₂« ringförmig nach Art des Cumalins gestaltet sei. Die beiden Verbindungen wären somit als Cumalinderivate aufzufassen und käme ihnen folgende Constitution zu:

¹⁾ Beilstein, Handbuch, 2. Auflage, Bd. III, 79.



Neue Verbindung



Paracotoïn.

Die neue Verbindung wäre demnach zu benennen: Phenylcumalin und das Paracotoïn, wie wir das schon in einer früheren Mittheilung ausgesprochen haben, wäre als Bioxymethylenphenylcumalin aufzufassen.

Die Eigenschaften der Körper, die den Cumalinring enthalten, sind hauptsächlich von Pechmann¹⁾, von Hantzsch²⁾ und von Anschütz³⁾ in Gemeinschaft mit P. Bendix und W. Kerp beschrieben worden; leider konnte indessen die Hauptreaction der Cumalinderivate, ihre Umwandlung in Verbindungen der Pyridinreihe, in unserm Fall nicht ausgeführt werden. Von unserm Körper, dem Phenylcumalin ausgehend, hätten wir zum Phenylpyridon gelangen sollen, aber alle unsere angestellten Versuche ergaben uns ein negatives Resultat. Indessen auch nicht alle Cumalinderivate lassen sich mit gleicher Leichtigkeit in Pyridone verwandeln: das Cumarin, das gewissermaassen sich mit dem Phenylcumarin vergleichen lässt, lässt sich nicht in die entsprechende Chinolinverbindung, das Carbostyryl überführen.

Auch die Umwandlung unseres Körpers in den Aether der entsprechenden Oxyssäure, wie dies Pechmann⁴⁾ bei der Cumalinsäure gelang, haben wir vergebens versucht. Ueberlässt man eine Lösung des Phenylcumalin in Methylalkohol, die bei 0° mit Salzsäure gesättigt wurde, während längerer Zeit sich selbst, so erhält man bei der darauffolgenden Verarbeitung nur die unveränderte Muttersubstanz.

Die Verseifung des Lactons geht, wie wir schon oben erwähnten, leicht mit Alkalien von Statten, indessen die entsprechende Säure, die wahrscheinlich polymerisirt ist, ist amorph und wenig zu weiterer Untersuchung einladend.

Da wir somit weder mit unserm vorliegenden Körper, noch auch mit dem Paracotoïn, einen directen Beweis für die Cumalinatur beider zu erbringen im Stande waren, versuchten wir umgekehrt, ob vielleicht irgend ein Cumalinderivat ein unseren beiden Substanzen ähnliches Verhalten aufweise. Diese letzteren besitzen, wie wir gezeigt haben, die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit durch Einwirkung von Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat in Verbindungen überzugehen, die zwei Methyle an Stelle zweier Wasserstoffatome erhalten.

1) Ann. d. Chem. 261, 190; 264, 261; 273, 164.

2) Ann. d. Chem. 222, 1.

3) Ann. d. Chem. 259, 148.

4) Ann. d. Chem. 273, 171.

Ein analoges Verhalten waren wir nun in der Lage beim sogen. Mesitenlacton, oder richtiger Dimethylcumalin zu beobachten, während hingegen der Methyläther der Cumalinsäure, und auch das Cumalin, nicht das erhoffte Resultat lieferten. Das Mesitenlacton giebt eine Methylverbindung, die als Trimethylcumalin anzusprechen ist, in dem natürlich die Stellung der dritten Methylgruppe noch zu bestimmen wäre.

Wir stellten uns das Mesitenlacton nach den Angaben von Anschütz, Bendix und Kerp ¹⁾ durch Destillation der Isodehydracet-säure dar; 8 g dieser interessanten Verbindung erhitzen wir in einer Lösung von 14 g wasserfreiem Kalihydrat in 14 ccm Methylalkohol mit 45 g Jodmethyl in gleicher Weise, wie wir dies oben beim Phenylcumalin beschrieben haben. Die anfangs gelb gefärbte Lösung wird gegen Ende der Reaction farblos. Nach Abdunsten des Lösungsmittels erhält man einen in Wasser löslichen Rückstand, aus dem Aether einen öligen, zum Theil festwerdenden Körper aufnimmt. Die von dem Oel durch Filtration getrennten Krystalle, werden nach vorhergegangenem scharfen Abpressen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung lange, weisse, das ganze Gefäss erfüllende, Nadeln ab. Sie enthalten Krystallwasser und schmelzen bei 45 — 46°; wasserfrei zeigen sie hingegen den Schmelzpunkt 74°.

Die Krystallwasserbestimmung führte zur Formel: $C_8H_{10}O_2 + 3H_2O$.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}O_2 + 3H_2O$.

Procente: H_2O 23.12.

Gef. » » 27.74.

Die Verbrennung der wasserfreien Substanz ergab:

Ber. für $C_8H_{10}O_2$.

Procente: C 69.57, H 7.25.

Gef. » » 69.61, » 7.27.

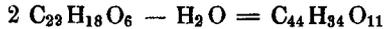
Die neue Verbindung besitzt einen charakteristischen, aromatischen Geruch und löst sich in Wasser mit neutraler Reaction. Sie ist als Trimethylcumalin aufzufassen von der Formel: $\text{»}C_5H(CH_3)_3O_2\text{«}$. Dimethylcumalin würde also ein analoges Verhalten zeigen, wie die oben erwähnten Cotokörper; mit Jodmethyl bei Gegenwart von Kalihydrat liefert es ein Methylderivat, während letztere Dimethyl-derivate ergeben.

In Anbetracht der von uns angeführten Thatsachen erscheint uns die von uns dem Paracotoïn und dem neuen, in der wahren Cortorinde enthaltenen Körper zugeschriebene Constitution sehr wahrscheinlich.

¹⁾ Ann. d. Chem. 259, 154.

Zum Schluss möchten wir uns noch einige Bemerkungen über das Dicotoïn von Jobst und Hesse erlauben, das nach den Angaben dieser Herren das Cotoïn in der wahren Cotorinde begleiten soll.

Dicotoïn soll nach Jobst und Hesse als ein Anhydrid des Cotoïns aufzufassen sein:



und soll sich beim Kochen mit Wasser in Letzteres verwandeln.

Nach alle dem, was wir gefunden haben, erscheint uns dies nicht sehr wahrscheinlich und lässt in uns den Zweifel offen, ob die Existenz dieses Dicotoïns wirklich genügend bewiesen sei.

Die von Jobst und Hesse Dicotoïn genannte Substanz war sowohl nach der Art der Reinigung, als auch nach den Eigenschaften zu urtheilen, nicht rein, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass dasselbe nichts anderes als ein Gemenge von Cotoïn und dem von uns jetzt genauer beschriebenen Körper — Phenylcumalin — darstellte. Mit dieser Annahme liesse sich die Zusammensetzung des Dicotoïns, und auch der Schmelzpunkt — Jobst und Hesse geben $74 - 77^\circ$ an — erklären.

Ein endgültiges Urtheil hierüber, möchten wir heute indessen noch nicht aussprechen, wir betonen dies noch namentlich, um Hr. Hesse keinen Vorwand zu einer abermaligen Antwort oder Rechtfertigung, die nicht von wirklich neuen und beweisenden Thatsachen begleitet wäre, zu geben.

Bologna, den 14. März 1894.

156. Lothar Meyer: Elektrolyse der Salzsäure als Vorlesungsversuch.

(Eingegangen am 23. März.)

Unter den sinnreich ausgedachten Vorlesungsapparaten A. W. Hofmann's ist einer, der wohl schon manchen Lehrer der Experimentalchemie in Verlegenheit gebracht hat, nämlich der, welcher die Abscheidung gleicher Volumina von Wasserstoff und Chlor durch die Elektrolyse der Salzsäure zeigen soll¹⁾. Hofmann selbst war von den Leistungen desselben nicht recht befriedigt und sprach bei seiner Beschreibung den Wunsch nach künftiger Verbesserung des Apparates aus.

Obschon concentrirte Salzsäure durch den elektrischen Strom unzweifelhaft in gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff zerlegt

¹⁾ Diese Berichte 2, 241.