

weisen Schwefelsäurezusatz vorübergehend sauer geworden; etwa gebildetes Isodiazobenzol musste daher in Diazobenzol verwandelt sein. Letzteres konnte thatsächlich nachgewiesen werden<sup>1)</sup>.

Hrn. Dr. Berlé danke ich für seine werthvolle Hülfe.

Zürich. Chem.-analyt. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

---

**221. Eug. Bamberger: Notiz über eine neue Bildungsweise des Nitrosobenzols.**

(Eingegangen am 26. April.)

Den bisherigen Angaben gemäss entsteht beim Erhitzen von Azoxybenzol Anilin und Azobenzol. Eine zufällige Beobachtung meines Assistenten Hrn. Dr. Berlé zeigte, dass dabei auch der Geruch des Nitrosobenzols auftritt; um dasselbe nachzuweisen, muss man allmählich erhitzen, damit die Zersetzung des Azoxybenzols ohne Verpuffung erfolgt:

10 g werden im Kohlensäurestrom in einem im Oelbad befindlichen Fractionskölbchen langsam erhitzt; bei einer bestimmten Temperatur beginnt Nitrosobenzol überzugehen, kenntlich am Geruch und der grünen Farbe der condensirten Tröpfchen. Es setzt sich im Ableitungsrohr zum Theil in glänzenden, vollkommen farblosen Täfelchen ab und kann aus dem Destillat in bekannter Weise durch fractionirte Dampfdestillation rein isolirt werden. Es wurde durch Lösungsfarbe, Schmelzpunkt etc. identificirt.

Die Ausbeute ist sehr gering.

Zürich. Chem.-anal. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

---

**222. O. Hesse: Zur Kenntniss der in der echten Cotorinde enthaltenen krystallisirbaren Stoffe.**

(Eingegangen am 19. März.)

Der eigenartige Ton<sup>2)</sup>, den die Herren Ciamician und Silber in ihren Mittheilungen über Cotostoffe gegen Andere zum Besten geben, welche früher darüber gearbeitet haben und der gradatim mit der Zahl ihrer Mittheilungen an Animosität zuzunehmen scheint, bestimmte mich,

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 365.

<sup>2)</sup> Dieser Ton soll angeblich durch meine in cursiver Schrift gedruckte Bitte, die Fachgenossen möchten das von Ciamician und Silber über das

als den am meisten davon betroffenen, sofort nach der Mittheilung der Herren Ciamician und Silber über Cotoïn<sup>1)</sup> die Untersuchung desselben und der anderen aus der eigentlichen Cotorinde erhaltlichen Stoffe wieder aufzunehmen, ganz gleich, ob sich die Genannten die Untersuchung des einen dieser Körper, des Dicotöins, vorbehalten oder nicht. Ich gebe im Folgenden einen kurzen Auszug über die betreffende Untersuchung und werde an einem andern Orte demnächst ausführlich darauf zurückkommen.

### 1. Cotoïn.

Das Cotoïn wurde von Jobst in der echten, aus Bolivia zu uns gelangten Cotorinde aufgefunden und dafür die Formel  $C_{21}H_{20}O_6$  auf Grund der von J. A. Tod ausgeführten Analysen aufgestellt, welche ergaben

Procente: C 68.54, 68.36, 68.68, H 5.47, 5.12, 5.50.

Meine Verbrennungen mit dem in verschiedener Weise gereinigten Cotoïn ergaben:

Procente: C 69.26, 69.83, 69.34, 69.57, 69.00.

» H 4.99, 4.92, 4.92, 5.04, 4.83.

Das Mittel aller dieser Resultate ergibt sich zu C 68.94 und H 5.09 und stimmt vollkommen zu der auch inzwischen von Cohen gefundenen Formel  $nC_7H_6O_2$ , welche C 68.85 und H 4.92 verlangt. Wir, Jobst und ich, haben uns bei der Berechnung der Formel nur an die Werthe der von mir ausgeführten vier ersten Analysen gehalten, weil wir der Meinung waren, dass das von Tod analysirte Material wegen des Schmelzpunkts von  $124^{\circ}$  und das zur fünften Analyse dienende Cotoïn wegen des Schmelzpunkts von  $128^{\circ}$  nicht rein sei. Inzwischen habe ich aber gefunden, dass diese Vermuthungen ungerechtfertigt sind, denn wird reines Cotoïn im Rothschen Apparat rasch erhitzt, so schmilzt es bei  $130-131^{\circ}$ , erfolgt das Erhitzen aber langsamer, so schmilzt es bei  $128^{\circ}$  und selbst noch etwas darunter. Es theilt also das Cotoïn diese Eigenschaft mit vielen anderen organischen Substanzen, so namentlich mit dem Phloroglucin, zu welchem es ja in naher Beziehung steht.

---

Leucotin ausgesprochene Urtheil bis auf Weiteres auf sich beruhen lassen (Ann. d. Chem. 276, 342), veranlasst sein. Indess bestand dieser Ton schon vor der Veröffentlichung dieser Mittheilung und finden sich die ersten Anklänge dafür in dem angeblich an den Fabrikdirector Hesse gerichteten Schreiben (dat. 29. Januar 1891) der genannten Herren. Die langjährige Beschäftigung mit der Verarbeitung der Cotorinden und die dabei gemachten Beobachtungen berechtigen mich, wie ich glaube, vollkommen zu der obigen Bitte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 409.

Da ich von der früheren Untersuchung noch etwas Cotoïn besass, das rasch erhitzt bei 130—131°, langsam erhitzt aber bei 128 bis 129° schmolz, so habe ich dasselbe nachträglich nochmals, wie es vorlag, analysirt. Dabei ergab sich C 68.93 und H 4.84, also die für  $nC_7H_6O_2$  verlangten Werthe. Die weitere Untersuchung desselben ergab, dass es vollkommen rein war, was sich übrigens schon zur Genüge auch daraus ergibt, dass die Herren Ciamician und Silber an ihrem »reinen« Cotoïn die von Jobst und mir angegebenen Eigenschaften von Neuem constatiren konnten.

Von den originalen Präparaten lag noch das gebromte und acetylrte Cotoïn vor. Das erstere Präparat, welches inzwischen ein unansehnliches gelbes Pulver geworden ist, habe ich nicht weiter beachtet, dagegen das Acetylat, welches in seiner Beschaffenheit keine Aenderung erlitten hat. Es bildet weisse, schöne Prismen und besitzt genau die Eigenschaften, die früher von Jobst und mir davon angegeben wurden. Dagegen ergab die neue Analyse C 65.59, H 4.84, also im Kohlenstoffgehalt nahezu 1 pCt. weniger als früher. Es hat sich unerklärlicher Weise damals ein Fehler eingeschlichen, der ohne Zweifel bei der Wiederholung der Analyse entdeckt worden wäre. Die Herren Ciamician und Silber lassen von Jobst und Hesse zwar »mehrere Analysen« vom Cotoïnacetat ausgeführt sein, allein von dieser Thätigkeit ist mir selber bis jetzt nichts bekannt. Obgleich das neue Resultat sehr gut zu der von den Herren Ciamician und Silber aufgestellten Formel  $C_{14}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$  stimmt, so habe ich doch geglaubt, mich durch die kryoskopische Bestimmung nach dem Verfahren von Beckmann von der wirklichen Grösse des Moleculargewichts dieser Verbindung zu überzeugen. Diese Bestimmung ergab nun für M 312, während die Berechnung nach der angeführten Formel 328 ergibt. Damit ist erwiesen, dass das Cotoïn, wie es von Jobst und mir untersucht wurde, thatsächlich nach  $C_{14}H_{12}O_4$  zusammengesetzt und absolut rein war und dass die gegentheilige Behauptung der Herren Ciamician und Silber bezüglich der Reinheit unseres Cotoïns unzutreffend ist. Ob dies in vollem Umfange auch von dem von den Herren Ciamician und Silber angewandten Cotoïn gesagt werden kann, bleibt jedoch eine noch offene Frage, da wir, Jobst und ich, bei der Acetylrung des Cotoïns die Bildung von Acetylmethyldioxyphenylcumarin nicht beobachtet haben<sup>1)</sup>.

Das Cotoïn tritt bei seiner Darstellung im Grossen ausser in der prismatischen Form noch in einer andern auf, nämlich in prächtig schwefelgelben Tafeln. Diese Tafeln können zwar aus Benzin umkrystallisirt werden, allein wenn man versucht, sie aus kochendem

<sup>1)</sup> Diese Verbindung habe ich auch nicht erhalten, als ich Cotoïn mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelte.

Wasser umzukrystallisiren, so erhält man das prismatische Cotoïn. Da bei der Acetylirung ferner das gewöhnliche Diacetylcotoïn resultirt und der Schmelzpunkt der Tafeln bei 130° liegt, so berechtigt alles dies zu der Annahme, dass das Cotoïn dimorph ist.

## 2. Dicotoïn.

Das von Jobst und mir untersuchte Dicotoïn wurde bekanntlich nur mechanisch vom Cotoïn getrennt und zwar eine Probe davon aus einem von J. A. Tod erhaltenen Cotoïnnachproduct gewonnen, welche fast nur zu den Analysen Verwendung fand, während die andere, grössere Probe, aus einem von mir erhaltenen Rohcotoïn gewonnen, zu den übrigen Versuchen diente. Beide Proben schmolzen bei 74 bis 77° und stimmten auch sonst in ihrem Verhalten, soweit eine Vergleichung beider möglich war, mit einander überein. Der Umstand, dass aus dem letzteren Präparate sehr leicht Coteïn darstellbar war, in Verbindung mit der Thatsache, dass die procentische Zusammensetzung gut zu der Formel  $2 C_{22} H_{18} O_6 - H_2 O$  stimmte, bestimmte Jobst und mich, diese Substanz als Dicotoïn anzusprechen. Wäre damals es möglich gewesen, diese Formel auf ihre Richtigkeit kryoskopisch zu prüfen, wie jetzt, so würden wir wohl diesen Irrthum sofort erkannt haben.

Indess führten mich schon spätere Beobachtungen zu Zweifeln über die Richtigkeit der früheren Beobachtungen, sodass damit eine Revision dieser Untersuchung, wie ich auch den Herren Ciamician und Silber 1891 brieflich andeutete, für mich angezeigt war.

Unter mehreren älteren Proben von Dicotoïn traf ich nun eine an, welche thatsächlich bei der Analyse die früher erzielten Resultate wieder gewinnen liess. Es wurden gefunden.

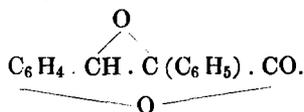
Procente:	früher:	C 71.29, 71.73,	H 4.95, 5.46.
	»	jetzt: » 71.58,	» 4.72.

Dieses Dicotoïn bildete schöne schwefelgelbe, concentrisch gruppirte Prismen, welche zwischen 74 und 76° schmolzen, und zeigte überhaupt das Verhalten zu den verschiedenen Reagentien, wie es früher vom Dicotoïn beobachtet wurde. Bei der Acetylirung wurde indess neben einem amorphen Product Diacetylcotoïn gewonnen und zwar in einer Menge von gegen 80 Proc. der angewandten Substanz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstand als Hauptproduct Benzoësäure; ferner wurde ein aus Alkohol krystallisirendes Phenol erhalten, welches sich mit Eisenchlorid violett färbte und endlich in geringer Menge zwei Substanzen, welche mit Eisenchlorid keine Färbung gaben, wenigstens keine deutlich bemerkbare. Von den letzteren Körpern bildet der eine farblose, bei 207° schmelzende Prismen und scheint nichts anderes zu sein, als Dioxymethylphenylcumarin, dessen Acetat die Herren Ciamician und Silber bei der Acetylirung ihres

Cotoïns bemerkten. Nur in einem Punkte weicht mein Präparat von dem der genannten Chemiker ab, dass es sich nämlich in Alkalien farblos löst, während sich jenes der Herren Ciamician und Silber mit gelber Farbe löst. Diese Differenz wird aber wohl nur durch die verschiedene Reinheit bedingt sein.

Den zweiten Körper spreche ich vorerst als Oxymethylphenylcumarin an, nur wird dieser das Methyl in einer anderen Bindung als der erstere Körper, nämlich am Kohlenstoff gelagert, enthalten, weil derselbe mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl entwickelt.

Es wird dieser Körper daher wohl so constituirt sein:



Diese Substanz krystallisirt aus heissem Alkohol in langen weissen, bei 221° schmelzenden Prismen, löst sich leicht in Aether, wenig in Wasser, nicht in Petroläther. Beim Erwärmen mit Alkalien löst sie sich und Säuren scheiden daraus anscheinend die unveränderte Substanz als weissen flockigen Niederschlag ab. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht keine Acetylverbindung und mit Jodwasserstoffsäure, wie erwähnt, kein Jodmethyl. Der Körper enthält somit weder eine Hydroxyl- noch eine Methoxylgruppe.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_3$ .

Procente: C 76.28, H 5.12.

Gef. » » 76.19, » 4.76.

Beide Körper sind nicht in dem sogenannten Dicoïin enthalten, sondern entstehen erst; ob aber diese Bildung beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat erfolgt oder erst später beim Ansäuern der betreffenden Schmelze, das konnte noch nicht entschieden werden. Das Cotoïin liefert nach meinen bisherigen Versuchen beim Schmelzen mit Kalihydrat nicht diese Körper und so wird man annehmen müssen, dass dieselben von Begleitern des Cotoïns deriviren. Diese Annahme findet eine Stütze darin, dass es mir gelang, aus einer Probe Dicoïin durch fractionirte Behandlung derselben mit Petroläther einen Körper abzuschneiden, welcher in farblosen Blättchen krystallisirt, bei 61° schmilzt und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung giebt. Dieser Körper entwickelt mit Jodwasserstoffsäure kein Jodmethyl, enthält somit kein Methoxyl und scheint isomer zu Oxymethylphenylcumarinsäure,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  zu sein.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich zur Genüge, dass das Dicoïin kein einheitlicher Körper ist; ob das hieraus erhaltliche Cotoïin darin frei oder in Verbindung mit dem Körper  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4$  enthalten ist, darüber werden hoffentlich die weiteren Versuche entscheiden.