

Die Abspaltung der einen Acetylgruppe erklärt sich leicht aus dem Umstande, dass hierbei Alkohol als Lösungsmittel angewendet wurde, welcher mit dem zugesetzten Jod die Bildung von Jodwasserstoff veranlasste; letzterer wirkte verseifend auf das Acetylderivat ein. Dass die verseifende Wirkung des Jodwasserstoffes auch noch weiter ging und die zweite Acetylgruppe abspaltete, bewies das in relativ grosser Menge ausgeschiedene Dioxim des Thymochinons.

Vorstehende Untersuchung hat gezeigt, dass das Diacetylthymochinondioxim in zwei von einander verschiedenen Formen aufzutreten vermag, die leicht in einander übergehen.

Es ist jedoch nicht gelungen, einen bindenden Beweis dafür beizubringen, dass dieselben zwei von den von der Theorie verlangten vier stereoisomeren Formen sind.

Genf, Universitäts-Laboratorium, Juni 1895.

323. G. Ciamician und P. Silber: Ueber das Phenylcumalin und das sogenannte Dicotoïn.

(Eingegangen am 27. Juni.)

In einer im verflossenen Jahre von uns veröffentlichten Abhandlung¹⁾ sprachen wir gelegentlich die Meinung aus, dass das von Jobst und Hesse beschriebene Dicotoïn, dem dieselben die Formel $C_{24}H_{34}O_{11}$ zuerkannten, nichts anderes als ein Gemenge von Cotoïn und dem von uns in der wahren Cotorinde entdeckten Phenylcumalin sei. Kurze Zeit nun darauf bestätigte Hr. O. Hesse²⁾, unabhängig von uns, diese Annahme, indem er seine erste Formel als irrig anerkannte und das sogenannte Dicotoïn nicht als Anhydrid des Cotoïns, sondern als eine Verbindung gebildet aus Cotoïn und einem andern Körper, über dessen nähere chemische Constitution er sich noch nicht Rechenschaft zu geben vermochte, auffasste. In dieser oben erwähnten Mittheilung, die von Hrn. Hesse veröffentlicht wurde, bevor derselbe noch Kenntniss von unserer Untersuchung über das Phenylcumalin haben konnte, herrscht nun eine derartige Verwirrung, dass es ziemlich schwer ist, auch nur zu ahnen, was der Verfasser eigentlich gemeint haben könnte. Eins indessen geht mit Sicherheit hervor, dass es nämlich Hrn. Hesse gelungen ist, aus dem sogenannten Dicotoïn mit Hülfe von Petroleumäther eine Verbindung vom Schmp. 61° (reines Phenylcumalin schmilzt bei 68°), welcher er die Formel $C_{15}H_{12}O_4$ zuschreibt, zu isoliren. Alles andere

¹⁾ Diese Berichte 27, 841.

²⁾ Diese Berichte 27, 1182.

ist unverständlich und zum Theile unrichtig. Beim Schmelzen des sogenannten Dicoitöins mit Kali erhielt Hesse einen Körper, den er für identisch hielt mit unserem Dioxymethylphenylcumarin, dessen Acetylverbindung, wie wir dies zeigten, bei der Condensation des Cotoitöins mit Essigsäureanhydrid entsteht. Dieser Irrthum, der wohl hauptsächlich in der zufälligen Uebereinstimmung der Schmelzpunkte beider Körper zu suchen ist, führte ihn nun dahin, alle seine Verbindungen als Derivate des Phenylcumarins aufzufassen. Wahrscheinlich würde Hr. Hesse diese Verwirrung ganz vermieden haben, wenn er sich, wie er dies ja in der Folge gethan hat¹⁾, überzeugt hätte, dass die Acetylverbindung des Dioxymethylphenylcumarins nicht aus einer in dem von uns untersuchten Cotoitöin etwa enthaltenen Substanz, sondern vielmehr aus dem Cotoitöin selbst sich bildet. Nach dieser uns somit zum grössten Theil unverständlichen Mittheilung blieb uns vorläufig nichts weiter übrig, als die von dem Herrn Verfasser in Aussicht gestellte ausführliche Abhandlung abzuwarten.

In dieser Arbeit²⁾ nun bekommen die Sachen mit einemmal ein ganz anderes Aussehen: Die Verbindungen, welche von dem Herrn Verfasser in der oben erwähnten Mittheilung als Derivate des Phenylcumarins angesprochen wurden, verwandeln sich auf einen Schlag in Abkömmlinge des Phenylcumarins. Obwohl es für uns nicht schwierig ist, zu verstehen, wie der Herr Verfasser zu dieser neuen Erklärung seiner Resultate gekommen ist, so glauben wir doch, dass es angezeigt gewesen wäre, dies ausdrücklich anzudeuten.

In der erwähnten letzten Abhandlung nun erkennt Hesse das sogenannte Dicoitöin als eine Verbindung von Cotoitöin und von einem Körper, der die Zusammensetzung und alle sonstigen Eigenschaften des von uns entdeckten Phenylcumarins besitzt; wegen einer geringen Schmelzpunktdifferenz (61°, statt des von uns gefundenen 68°) zweifelt er jedoch an der Identität seines Körpers mit dem unsrigen. Wir zweifeln nun aber durchaus nicht daran, dass der von Hesse erhaltene Körper identisch mit dem unseren ist, glauben vielmehr sicher, dass die Schmelzpunktsverschiedenheit zum Theil auf einen geringeren Grad der Reinheit des Hesse'schen Products, wie das ja sich übrigens auch deutlich aus der Analyse

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_2$.

Procente: C 76.74, H 4.65

Gef. (von Hesse) » » 76.08, » 4.79

ergiebt, zurückzuführen ist.

¹⁾ Wir citiren hier wörtlich: »Diese Verbindung (Acetyldioxymethylphenylcumarin) habe ich auch nicht erhalten, als ich Cotoitöin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelte«. Diese Berichte 27, 1184.

²⁾ Weiter citiren wir: Dieser Körper, Acetyldioxymethylphenylcumarin, bildet sich zwar, wenn man Cotoitöin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat längere Zeit kocht . . . Ann. d. Chem. 282, 191.

Hesse nun fasst das Dicoitin nicht als ein Gemisch von Cotoin und Phenylcumalin auf, wie wir das früher annahmen, sondern glaubt, dass die beiden Körper zu einer Verbindung geeint seien, die indessen schon in essigsaurer Lösung in ihre beiden Componenten zerfalle. Es würde sich also hier um eine moleculare Verbindung handeln, die nur im festen Zustande bestehen kann. So sehr diese Thatsache seltsam erscheinen könnte, ist sie völlig richtig. Phenylcumalin besitzt, wie wir gefunden haben, die Eigenthümlichkeit, sich mit den Phenolen (oder wenigstens mit einigen) zu verbinden, und giebt, wie wir weiter unten zeigen werden, mit den drei Bioxybenzolen im festen Zustande, auch durch ihre Krystallform wohlcharakterisirte Additionsproducte, die jedoch schon beim Lösen in Aether in moleculare Gemische übergehen. Da nun das Cotoin auch ein Phenol ist, kommt auch ihm die Eigenschaft zu, mit dem Phenylcumalin eine ähnliche Verbindung zu geben, und so erhält man in der That, wie dies Hesse beschreibt, nach Lösen gleichmolecularer Mengen beider Körper in Aether beim Verdunsten Krystalle der neuen Verbindung, des sogenannten Dicoitins.

Ausser dem Dicoitin, über dessen Zusammensetzung jetzt also kein Zweifel mehr herrscht, beschreibt nun Hesse in seiner erwähnten letzten Arbeit ein anderes von ihm in der Cotorinde aufgefundenes Product, das er Pseudodicoitin nennt.

Diese neue Verbindung, die in ihren Eigenschaften sehr dem Dicoitin ähnelt, soll nun eine moleculare Verbindung sein von Cotoin und einem neuen Körper von der Formel $C_{11}H_8O_3$, den Hr. Hesse als Oxyphenylcumalin auffasst. Ausser dem von uns entdeckten Phenylcumalin, $C_{11}H_8O_2$, sollte also in der wahren Cotorinde noch ein anderer Körper enthalten sein, dem ebenfalls die Eigenthümlichkeit zukommt, sich mit dem Cotoin zu verbinden. In seinen Eigenschaften soll der neue Körper dem Phenylcumalin sehr nahe kommen, ja vielleicht zu sehr, wenn man bedenkt, dass es sich um zwei Körper handelt, die um ein Atom Sauerstoff von einander verschieden sind. Nach Hesse besitzt das Phenylcumalin und das Oxyphenylcumalin fast denselben Schmelzpunkt ($60-61^\circ$ und 61°), desgleichen ihre entsprechenden Phenylhydrazinverbindungen (194° und 193°), ausserdem habe das Acetat des Oxyphenylcumalins, $[C_{11}H_7(C_2H_5O)O_3]$ einen wenig verschiedenen Schmelzpunkt (65°), aber höher als das Oxyphenylcumalin selbst. Am bemerkenswerthesten ist jedoch das Verhalten des Oxyphenylcumalins bei der Kalischmelze. Hesse erhielt hierbei eine bei 207° schmelzende Verbindung, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt sich in ein bei 221° schmelzendes Anhydrid verwandelt; die erstere soll die Zusammensetzung einer Phenylcumalinsäure, $(C_{11}H_{10}O_3)$ besitzen und letzteres isomer mit Phenylcumalin sein und wurde deshalb von Hrn. Hesse β -Phenylcumalin be-

nannt. Nun ist der Uebergang des Oxyphenylcumalins in Phenylcumalinsäure mit Hilfe von Kali sicherlich von vornherein wenig wahrscheinlich, immerhin jedoch nicht unwahrscheinlicher als die Gleichung: $C_{11}H_8O_3 + H_2O = C_{11}H_{10}O_3 + O$, mit welcher sich Hr. Hesse über diesen Vorgang Rechenschaft zu geben versucht.

Dieses ungewöhnliche Verhalten des Oxyphenylcumalins führte uns dahin, nochmals die Producte der Kalischmelze unseres Phenylcumalins näher zu untersuchen. Vergangenes Jahr erhielten wir bei weitgetriebener Schmelze Benzoësäure. Oxyphenylcumalin giebt nach Hesse gleichfalls diese Säure, aber bei nicht zu weitgetriebener Schmelze soll neben derselben Phenylcumalinsäure, die durch ihr in Wasser wenig lösliches Kalisalz charakterisirt ist, entstehen. Als wir nun nach der Hesse'schen Vorschrift unser Phenylcumalin mit Kali verschmolzen, erhielten wir gleichfalls ein in Wasser wenig lösliches Kalisalz und daraus eine bei 224° schmelzende Säure, die in ihren Eigenschaften manche Aehnlichkeit mit der Hesse'schen Phenylcumalinsäure aufweist. Der von uns erhaltene Körper ist jedoch nichts anderes als *p*-Diphenylcarbonsäure, die sich nach Barth und Schreder auch bei lang fortgesetztem Schmelzen von Benzoësäure und Kali erhalten lässt. Selbstverständlich wollen wir hiermit nicht gesagt haben, dass die Hesse'sche Phenylcumalinsäure nichts anderes sei als *p*-Diphenylcarbonsäure, aber in Anbetracht der Analogie des Verhaltens des Phenylcumalins und des Oxyphenylcumalins und der Leichtigkeit, mit der aus dem ersteren *p*-Diphenylcarbonsäure entsteht, scheint uns die Annahme, dass bei der Hesse'schen Reaction diese Säure sich habe bilden und in Folge dessen seine Phenylcumalinsäure dieselbe habe enthalten können, nicht unberechtigt. So liesse sich vielleicht für die von Hesse beobachteten merkwürdigen Thatsachen zum Theile eine Erklärung finden.

In Anbetracht dieser Verhältnisse erschien uns eine neue Untersuchung der in der wahren Cotorinde enthaltenen Körper wünschenswerth und stellte die Firma E. Merck in Darmstadt in bekannter liebenswürdiger Weise, wofür wir hier nochmals unseren Dank aussprechen möchten, uns das nöthige Material zur Verfügung. In diesem erhaltenen Extract, aus dem vorher das Cotoin entfernt worden war, musste also neben Phenylcumalin der von Hesse beschriebene Körper sich vorfinden. Nach einer langen und mühsamen Untersuchung fanden wir, dass das besagte Product nur aus Phenylcumalin und Paracotoïn (Bioxymethylenphenylcumalin) bestand. Den von Hesse beschriebenen Körper waren wir nicht im Stande aufzufinden. Dieses Resultat beweist natürlich nichts gegen die Existenz eines Oxyphenylcumalins, wir glauben aber, dass es angezeigt wäre, wenn Hr. Hesse jetzt in eingehenderer Weise die Eigenschaften seines Oxyphenylcumalins und seiner Derivate bestimmen würde.

Zur Stunde scheint uns die Zusammensetzung dieser Körper noch nicht genügend bewiesen zu sein.

Verbindungen des Phenylcumalins mit Phenolen.

Oben erwähnten wir, dass das Phenylcumalin mit Körpern phenolartiger Natur Additionsproducte zu bilden im Stande ist, die indessen nur im festen Zustande bestehen können. Wir haben nun einige dieser Körper näher untersucht und geben nachfolgend eine kurze Beschreibung.

Phenylcumalin-Cotoïn (sogen. Dicotoïn).

Dieser Körper wurde jüngst schon von Hesse beschrieben und können wir seine Beobachtungen bestätigen. Dargestellt aus einem molecularen Gemisch von Phenylcumalin und Cotoïn werden beim Umkrystallisiren aus grösseren Mengen Petroläthers schwach gelbgefärbte glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 77° erhaltenen. Hesse giebt für das Dicotoïn den Schmelzpunkt 74° an ¹⁾, er fügt aber hinzu: »bei raschem Erhitzen wird jedoch derselbe bis gegen 2° höher gefunden«.

Wir zweifeln nicht, dass unsere Verbindung identisch ist mit seiner.

Von einer nochmaligen Analyse sahen wir ab, hingegen führten wir eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Aether aus. Die von uns erhaltenen Zahlen waren ähnliche wie Hesse in Eisessiglösung erhielt.

Concentration: 1.079, 2.260.

Erhöhung: 0.112^o, 0.202^o.

Moleculargewicht: Ber. 416. Gef. 213, 236.

Phenylcumalin-Brenzcatechin.

Erhalten durch Lösen gleichmolecularer Mengen von Phenylcumalin und Brenzcatechin in Aether. Beim freiwilligen langsamen Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich grosse, hellgelbe, bei $64-66^{\circ}$ schmelzende Krystalle ab.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$.

Procente: C 72.35, H 4.97.

Gef. » » 72.54, » 5.05.

Auch diese Verbindung gab uns in Aetherlösung ein Moleculargewicht, welches beweist, dass die beiden Körper in Lösung nicht als Verbindung zur Geltung kommen.

¹⁾ Bezüglich der Schmelzpunkte, die Hesse so oft um einige Grade verschieden von den unsern angiebt, möchten wir hier erwähnen, dass wir den Roth'schen Apparat nicht anwenden, da derselbe keinen Vortheil bietet. Unsere Schmelzpunkte bestimmen wir im Schwefelsäurebad mit einem Thermometer, dass wir von Zeit zu Zeit controlliren und dessen Scala bei $+40^{\circ}$ beginnt. Hr. Hesse thäte gut, dieselbe Methode zu befolgen, wenn er seine Schmelzpunkte mit den unsern vergleichen will.

Concentration: 1.4800, 2.6256.

Erhöhung: 0.225°, 0.373°.

Moleculargewicht: Ber. für $C_{17}H_{16}O_4$: 282. Gef.: 139, 148.5.

Der Beweis, dass das Phenylcumalin mit dem Brenzcatechin und den andern Phenolen eine wirkliche Verbindung bildet, geht deutlich aus der Krystallform hervor. Alle diese Verbindungen besitzen eigene Krystallformen, die verschieden sind von denen der einzelnen Componenten. Diese Krystallmessungen wurden in bekannter liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. G. B. Negri in Genua ausgeführt und werden wir dieselben, sowie nähere Details in der *Gazetta Chimica* veröffentlichten.

Phenylcumalin-Resorcin.

In gleicher Weise wie die vorige Verbindung durch Lösen gleichmolecularer Mengen der beiden Componenten erhalten. Die beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels erhaltenen hellgelben Krystalle schmelzen bei 110°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{14}O_4$.

Procente: C 72.35, H 4.97.

Gef. » » 71.86, » 4.96.

Die in Aetherlösung ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung beweist, dass auch das Phenylcumalin-Resorcin hierbei in seine Componenten zerfällt.

Concentration: 1.059, 2.066.

Erhöhung: 0.157°, 0.301°.

Moleculargewicht: Ber. 282. Gef. 142, 145.

Phenylcumalin-Hydrochinon.

In derselben Weise wie die vorigen Verbindungen erhalten. Die schönen prismatischen Krystalle schmelzen bei 108°.

Analyse: Ber. Procente: C 72.35, H 4.97.

Gef. » » 72.18, » 5.11.

In Aetherlösung zerfällt auch diese Verbindung, und das Moleculargewicht ergibt das Mittel der beiden Componenten.

Concentration: 1.224, 2.191.

Erhöhung: 0.176°, 0.303°.

Moleculargewicht: Gef. 146, 152.

Für Körper, die, wie es scheint, nur im festen Zustande existiren können, hat die Krystallform natürlich ein grosses Interesse. Wir haben daher Hrn. Prof. Negri gebeten, auch das Phenylcumalin krystallographisch zu bestimmen, und stellen nun in der folgenden Tabelle die krystallographischen Constanten der drei Additionsproducte und ihrer einzelnen Componenten zusammen. Vor Allem sind, wie man sieht, die drei ersteren krystallographisch verschieden von den letzteren. Die Additionsproducte stehen aber in einer gewissen krystallographischen Beziehung einerseits zum Phenylcumalin, andererseits zu den entsprechenden drei Phenolen.

	Krystallsystem	a	b	c	A	B	C
Phenylcumalin	trimetrisch	1.2865	:1	:0.3679	90°	90°	90°
Phenylcumalin-Brenzcatechin	monoklin	1.3269	:1	:0.6518	90°	99°26'	90°
Phenylcumalin-Resorcin . .	monoklin	0.5332	:1	:0.3808	90°	94°35'	90°
Phenylcumalin-Hydrochinon .	triklin	1.5911	:1		94°45'	100°16'	97°10'
Brenzcatechin	monoklin ¹⁾	1.6133	:1		90°	93°15'	90°
Resorcin	trimetrisch ²⁾	0.5404	:1	:0.9105	90°	90°	90°
Hydrochinon	monoklin	1.558 ³⁾	:1	:2.605	90°	73°00'	90°

Verhalten des Phenylcumalins bei der Kalischmelze.

Schon im vorigen Jahre erwähnten wir kurz, bei der Kalischmelze des Phenylcumalins Benzoësäure erhalten zu haben; wir hatten damals die Schmelze ziemlich weit getrieben, bis sie ein hellgelbes Ansehen angenommen hatte; es handelte sich jetzt darum, zu sehen, ob bei etwa nur mässigem Schmelzen des Phenylcumalins mit Kali man zu Phenylcumalinsäure, die Hesse aus dem Oxyphenylcumalin erhielt, gelangen könnte. Zu dem Zweck verfahren wir genau nach den Hesseschen Angaben. 8 g Phenylcumalin wurden in einem Silbertiegel mit 32 g Kali und der gleichen Menge Wasser so lange unter Umrühren gelinde erhitzt, bis die bräunliche Lösung schliesslich in eine gelbgraue krümlige Masse sich verwandelt hatte. An diesem Punkt löst sich die Schmelze nicht mehr völlig in Wasser, sondern lässt ein weisses Pulver zurück, das durch Filtriren von der Flüssigkeit getrennt wird. Beim Verdampfen des Filtrats im Silbertiegel und wiederholtem Erhitzen gelingt es, beim abermaligen Versetzen der Schmelze mit Wasser weitere Mengen dieses schwer löslichen Kalisalzes zu erhalten. Letzteres wurde nun zunächst in Wasser suspendirt und mit Aether behandelt. Auf diese Weise gelang es uns zunächst, eine geringe Menge einer aus Alkohol schön krystallisirenden und bei 103° schmelzenden Verbindung zu isoliren. Wir haben dieselbe indessen nicht näher untersucht, sondern unser Hauptaugenmerk sogleich auf das erwähnte Kalisalz gerichtet. Mit Schwefelsäure angesäuert, erhielten wir eine bedeutende flockige Fällung, die wiederholt mit Aether behandelt wurde. Beim Eindampfen dieser Lösungen schieden sich, bevor noch der Aether völlig verdampft war, im Kolben weisse, sogleich bei 223—224° schmelzende Nadeln ab. Aus Alkohol noch einige Male

¹⁾ Nach Bestimmungen von Prof. Negri.

²⁾ Siehe Groth, Krystallographie. Um die Beziehung zum Phenylcumalin-Resorcin hervortreten zu lassen, wurden die Coordinaten-Ebenen (100), (001) der Groth'schen Orientirung vertauscht.

³⁾ Unbeständige Modification (siehe Lehmann, Zeitschr. für Kryst. und Min. 1, S. 44). Um die Uebereinstimmung des Verhältnisses a : b im Hydrochinon und Phenylcumalin-Hydrochinon zu zeigen, wurden die Werthe von a und c mit einander vertauscht,

umkrystallisirt, wurden farblose bei 224° schmelzende Prismen erhalten, die bei der Analyse ergaben:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$.

Procente: C 78.78, H 5.05.

Gef. » » 78.36, » 5.08.

Aus dieser Säure stellten wir uns das Kalisalz nochmals dar; wir versetzten eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischem Kali und krystallisirten den sogleich entstandenen Niederschlag nochmals aus Alkohol um. Die farblosen Blättchen ergaben folgenden Kaligehalt:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9O_2K$.

Procente: K 16.52.

Gef. » » 16.68.

Bemerkenswerth ist, dass das von Hesse aus seinem Oxyphenylcumalin erhaltene Kalisalz fast dieselbe Menge Kali — Hesse fand 17.17 pCt K — enthält.

Die erhaltene Säure ist nun, wie wir schon erwähnten, nichts anderes als *p*-Diphenylcarbonsäure; in der That erhielten wir beim Destilliren derselben mit Aetzkalk Diphenyl. Für die *p*-Diphenylcarbonsäure wird nun ein etwas niedrigerer Schmelzpunkt, 218—219°, angegeben; wir haben daher, um jeden Zweifel bezüglich der Identität unseres Productes auszuschliessen, uns von Hrn. F. Severini nach der Döbner'schen Methode¹⁾ diese Säure darstellen lassen und gefunden, dass die aus dem Diphenyl dargestellte Säure in der That bei 224° schmilzt und in allen Eigenschaften mit der aus dem Phenylcumalin erhaltenen identisch ist.

Die Bildung der *p*-Diphenylcarbonsäure aus letzterem Körper bietet wenig Interesse, da Barth und Schreder²⁾ auch bei längerem Schmelzen von Benzoësäure mit Kalihydrat dieselbe erhielten, indessen die von uns beobachtete Thatsache gewinnt eine gewisse Wichtigkeit, insofern Hesse die von ihm Phenylcumalinsäure genannte Säure aus dem Oxyphenylcumalin erhielt, wie wir, genau nach seinen Angaben verfahren, die *p*-Diphenylcarbonsäure aus dem Phenylcumalin erhalten konnten.

Untersuchung der festen Bestandtheile des Extracts der wahren Cotorinde.

Das von dem Hause E. Merck uns gütigst zur Verfügung gestellte Material stellte eine gelbliche krystallinische Masse dar, es erhielt mit Ausnahme des Cotoïns, das vorher daraus entfernt war, alle in der Rinde befindlichen festen Bestandtheile. Die Masse wurde zunächst, um sie von dem stark aromatisch riechenden Cotoöl möglichst zu befreien, nochmals scharf gepresst und sodann in Aether ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. 172, 111.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 3, 808.

löst. So gelingt es, sogleich einen Theil der Bestandtheile, das Paracotoïn, — ca. 4 pCt — als unlöslich in Aether abzuschneiden; aus Alkohol umkrystallisirt zeigte dasselbe sogleich den richtigen Schmp. 152°. Den in Aether löslichen Antheil erhält man bei der Concentration in Gestalt einer gelben, krystallinischen, zwischen 60° bis 63° schmelzenden Masse, in derselben musste also neben dem Phenylcumalin der von Hesse beschriebene Körper enthalten sein.

Die ganze Masse wurde nun zunächst einer fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen, und gelang es uns so, eine Fraction, etwa $\frac{1}{3}$ der ganzen, vom Schmelzpunkt 66—68° zu isoliren, die alle Eigenschaften des Phenylcumalins besass, die anderen $\frac{2}{3}$ zeigten einen niederen Schmelzpunkt, 61—64°, und stellten ein Gemisch dar, das sich durch Alkohol nicht weiter zerlegen liess.

Durch Behandeln dieses letzteren mit warmem Petroleumäther gelang es, neue Mengen Paracotoïn daraus abzuschneiden.

Der aus der warmen Petroleumätherlösung sich abscheidende weitaus grösste Theil, hellgelbe, voluminöse Blättchen, zeigte den Schmelzpunkt 58—63°. Als derselbe jetzt wieder einer fractionirten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde, gelang es wieder eine gewisse Menge von reinem Phenylcumalin daraus abzuschneiden.

In dieser Weise sind wir, die Lösungsmittel abwechselnd und die Krystallisationen mit grosser Geduld oft wiederholend, schliesslich dahin gelangt, einen guten Theil des Ausgangsmaterials auf der einen Seite in Paracotoïn, auf der anderen in Phenylcumalin zu zerlegen, aber ein anderer Theil, wie das in ähnlichen Fällen geschieht, leistete jeden weiteren Trennungsversuchen hartnäckig Widerstand. Diese Fraction schmolz immer bei 60—64°.

In der Voraussetzung, dass in derselben das Hesse'sche Oxypheylcumalin enthalten sein könnte, versuchten wir irgend eins der von ihm beschriebenen Derivate zu erhalten, leider jedoch vergebens. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid z. B. erhielten wir ein Product, das beim Krystallisiren aus Alkohol neben neuen Mengen von Paracotoïn Krystalle vom Schmelzpunkt 62—64° lieferte. Bei der Analyse erwiesen sich die letzteren als unreines Phenylcumalin.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_8O_2$.

Procente: C 76.74, H 4.65.

Gef. » » 75.96, » 4.65.

Aehnliche Resultate erhielten wir auch, als wir die oben erwähnte Fraction 62—64° mit Kali schmolzen. Die Hesse'sche Phenylcumalinsäure waren wir nicht im Stande zu finden, dagegen erhielten wir auch hier ein schwer lösliches Kalisalz und aus letzterem wieder, wie die Analyse zeigt, *p*-Diphenylcarbonsäure.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$.

Procente: C 78.78, H 5.05.

Gef. » » 78.54, » 5.08.

Wir schliessen demnach, dass das Hesse'sche Oxyphenylcumalin in dem von uns untersuchten Product nicht existirte.

Bologna, Juni 1895.

324. W. C. Hancock und O. W. Dahl: Die Chemie der Lignocellulosen. — Ein neuer Typus.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Der markartige Stamm von *Aeschynomene Aspera* bietet ein einzig dastehendes Beispiel von Holzbildung dar¹⁾.

Obleich die erwähnte Pflanzensubstanz ihrer äusseren Erscheinung entsprechend oft als ein Mark beschrieben wird, so sind doch ihre morphologischen Merkmale diejenigen eines wirklichen Holzes²⁾. Die Reactionen dieser Holzsubstanz zeigen auf der anderen Seite wesentliche Abweichungen von denjenigen, welche für die Lignocellulosen charakteristisch sind. Lösungen von Anilinsalzen und von Phloroglucin in Salzsäure geben nämlich mit der Hauptmasse des Zellgewebes nur eine äusserst schwache Färbung, reagiren dagegen energisch mit einigen wenigen Zellen, welche in der Nähe der Mittelaxe gelagert sind, und mit gewissen Gefässen, die in regelmässiger Entfernung und concentrisch in den Radiallinien der Zellen vertheilt sind.

In Betreff dieser vorläufigen mikroskopischen Untersuchung wurden unsere Resultate von hervorragenden Botanikern bestätigt, welche diese Holzart als »in der Hauptsache aus einem Cellulosegewebe bestehend« beschrieben, »vermischt mit einer kleinen Menge verholzter Elemente«, die wie oben beschrieben gelagert seien.

Nachdem wir das Material einer erschöpfenden chemischen Untersuchung gemäss den von Cross und Bevan³⁾ gegebenen Vorschriften unterworfen haben, sprechen wir es als eine Lignocellulose von normaler Constitution an. Diejenigen Reactionen und Zersetzungen, welche von der Constitution abhängen, sind identisch mit denjenigen.

¹⁾ Die Pflanze gehört zu den Leguminosen und ist eine Wasserpflanze. Das Holz ist derartig modificirt, dass es als Schwimmer dient. Das Product findet eine ausgedehnte industrielle Verwendung, so zur Fabrication von Markhelmen. (Vergl. Dictionary of Economic Products of India, Watt, V, 1, 125.)

²⁾ De Bary, »Comparative Anatomy of the Phanerogams«, S. 499.

³⁾ »Cellulose«, S. 94.