

Notiz über das Cotoin

von

J. Pollak.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

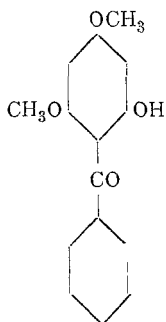
(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Im Verlaufe ihrer schönen Untersuchungen über die Bestandtheile der Cotorinde konnten G. Ciamician und P. Silber¹ die Constitution des Cotoins, Hydrocotoins und Methylhydrocotoins aufklären, indem sie bewiesen, dass dieselben der Mono-, Di- und Trimethyläther des Benzoylphloroglucins sind. Für das Methylhydrocotoin war durch ihre Beobachtungen die Formel vollkommen eindeutig festgestellt, und bestätigten sie diese auch noch durch seine Synthese aus dem Phloroglucintrimethyläther.² Die beiden anderen Derivate des Benzoylphloroglucins jedoch können, wie dies Ciamician und Silber l. c. betonen, in zwei verschiedenen isomeren Formen existieren, die sich durch die Stellung der Methoxyl-, respective Hydroxylgruppe zum Benzoylreste unterscheiden. Es war mir nun vor einiger Zeit möglich, anlässlich der Synthese des Hydrocotoins auch einen Beweis für die Stellung der einzigen freien Hydroxylgruppe in demselben zu erbringen.³ Durch Überführung des Hydrocotoins in das Dimethyl-Phenylcumarin war nämlich für das Hydrocotoin die Formel

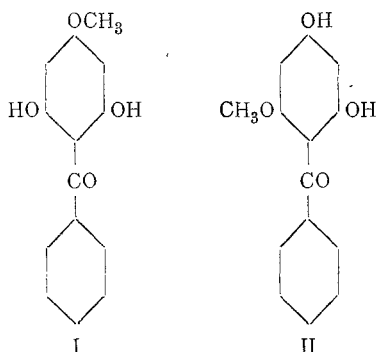
¹ B., 27, 419.

² B., 27, 1497.

³ Monatshefte für Chemie, 18, 742.



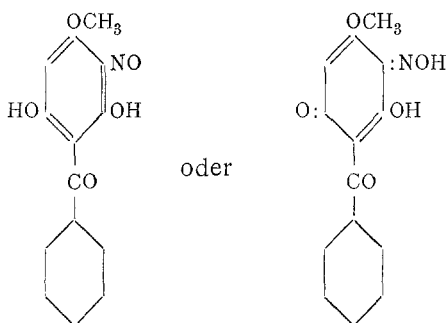
bewiesen. Durch den in diesen Zeilen zu beschreibenden Versuch gelang es nun auch, für das Cotoin zwischen den beiden noch möglichen Formeln



eine Auswahl zu treffen. Die Überführung des Phloroglucins, seiner Homologen, sowie der verschiedenen Äther derselben in Nitrosoderivate wurde in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium vielfach studiert. Die hierbei gesammelten Erfahrungen standen in guter Übereinstimmung mit der Beobachtung von Kostanecki,¹ welcher fand, dass in zweiwertige, metaständige Phenole nur dann zwei Isonitrosogruppen eintreten können, wenn außer der Parastellung zu dem einen Hydroxylreste auch die Stelle zwischen den beiden unbesetzt ist, während zweiwertige, metaständige Phenole, in denen die Parastellung zu beiden Hydroxylen frei, die Stelle zwischen den beiden jedoch besetzt ist, nur ein Mononitrosoderivat

¹ B., 20, 3133.

liefern. Es lag nun nahe, auch das Cotoin der Nitrosierung zu unterwerfen, um zu beobachten, ob dasselbe ein Mono- oder ein Dinitrosoderivat gibt. Falls dem Cotoin die Formel I zukommt, so war die Bildung eines Mono-, falls es die mit II bezeichnete besitzt, diejenige eines Dinitrosoderivates zu erwarten. Der Versuch entschied für die Formel I. Das Cotoin gibt nämlich beim Nitrosieren mit Kaliumnitrit, wobei erfahrungsgemäß das erreichbare Maximum an Nitrosogruppen eintritt, auch bei der Anwendung eines noch so großen Überschusses an Kaliumnitrit stets nur ein Mononitrosoderivat:



was mit der Formel II des Cotoins in Widerspruch steht.

Eine Beobachtung, die mit Rücksicht auf die interessanten Versuche von Henrich¹ ein gewisses Interesse bietet, sei gleich an dieser Stelle erwähnt. Das Nitrosocotoin wurde nämlich beim Umkrystallisieren aus Eisessig in zwei verschiedenen Formen erhalten. Es bildeten sich entweder gelbe, durchsichtige, nadelförmige Krystalle oder rothe durchscheinende Krystallblättchen. Aus einer mäßig concentrirten Lösung schieden sich zumeist die gelben Nadeln ab, während eine nahezu gesättigte, warme Lösung, aus welcher die Verbindung bereits bei höherer Temperatur auszukrystallisieren beginnt, der Hauptmenge nach die rothen Blättchen liefert. Da nun die gelben Nadeln schon beim Liegen an der Luft sehr rasch verwittern und hiebei an Gewicht abnehmen, während die rothen Krystalle auch über Schwefelsäure ihren Glanz behalten und auch keine Gewichtsabnahme zeigen, so ist es nahe-

¹ Monatshefte für Chemie, 18, 142.

liegend, den Unterschied der beiden Formen lediglich im Krystalleisessiggehalte der einen zu suchen. Immerhin können jedoch die beiden Formen, die ineinander überführbar sind und denselben Schmelzpunkt zeigen, vielleicht einen ähnlichen chemischen Unterschied aufweisen, wie ihn Henrich für die beiden Mononitrosoorcine (l. c.) annimmt. Die Vorbedingung für den Erklärungsversuch von Henrich, das Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen, trifft jedenfalls auch beim Nitrosocotoin zu, nicht aber bei den Nitrosoresorcinmonoäthyläthern von Kietaibl.¹ Henrich² glaubt nun bei der Wiederholung der Versuche von Kietaibl beobachtet zu haben, dass einer der beiden structurisomeren *o*-Nitrosoresorcinmonoäthyläther desselben in zwei Formen existiert, die leicht ineinander übergehen, und nimmt an, dass es sich auch hier um ähnliche Modificationen handelt wie beim Mononitrosoorcine. Die Isomerie der beiden Mononitrosoorcine, die beide nach Henrich Isonitrosoderivate sind, beruht nach seiner Annahme auf dem Vorhandensein des zweiten Hydroxyles, welches in der Enol-, beziehungsweise Ketoform enthalten ist; das Nitrosoderivat des Resorcinmonoäthyläthers hat jedoch nur eine Hydroxylgruppe, kann also, da es per Analogie mit Henrich's Mononitrosoorcine als Isonitrosoderivat zu betrachten ist, nicht mehr in zwei (durch Umlagerung des zweiten Hydroxyls bedingten) Formen existieren. Kietaibl betont dies übrigens bereits in seiner Mittheilung ausdrücklich.³ Falls nun Henrich den einen der beiden stellungsisomeren *o*-Nitrosoresorcinmonoäthyläther tatsächlich in zwei isomeren Formen erhalten hat, was er leider in seiner letzten ausführlichen Mittheilung⁴ nicht weiter erwähnt, so wäre dies ein Beweis gegen die Richtigkeit seines Erklärungsversuches.

Nitrosocotoin.

Je 5 g Cotoin werden in 15 cm^3 Alkohol gelöst und mit 10 cm^3 Eisessig versetzt. Zu der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit

¹ Monatshefte für Chemie, 19, 536.

² B., 32, 3423.

³ Monatshefte für Chemie, 19, 547.

⁴ Ebenda, 22, 232.

wird die Lösung von etwa 3 g Kaliumnitrit in 10 cm^3 Wasser hinzugefügt, wobei sich das Nitrosocotoin nach kurzer Zeit krystallinisch abscheidet. Das abgesaugte und mit Wasser gewaschene Product wurde aus Eisessig, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, wiederholt umkrystallisiert. Es scheiden sich hiebei schöne, glänzende, orangegelbe Nadeln und dunkelrothe Blättchen ab, die sich bei der krystallographisch-optischen Untersuchung, für die ich Herrn Prof. Becke zu besonderem Danke verpflichtet bin, als zweifellos verschieden erwiesen. Die beiden Krystallformen, von denen die Nadeln im allgemeinen in weitaus überwiegender Menge sich bildeten, wurden mechanisch getrennt und zeigten hierauf beide denselben constanten Schmelzpunkt von 153 bis 154° C. (uncorr.). Beim Umkrystallisieren aus Eisessig wurden sowohl aus den gelben, als auch aus den rothen Krystallen wiederholt beide Formen erhalten, und zwar zeigte es sich, dass verdünnte Lösungen in weitaus überwiegender Menge die gelben Nadeln abscheiden, während concentrirte Lösungen, aus denen die Verbindung bereits in der Wärme zu krystallisieren beginnt, fast ausschließlich rothe Blättchen liefern. Die gelben Nadeln verwittern an der Luft äußerst rasch, während die rothen Blättchen unverändert bleiben. Die ersteren, zwischen Filtrierpapier getrocknet, zeigen, über Schwefelsäure gestellt, eine Gewichtsabnahme von 13·49%, während einem Molecüle Krystallessigsäure eine solche von 18·01% entspricht. Die Differenz ist nicht auffällig, da die Krystalle bereits beim Trocknen zwischen Filtrierpapier zum Theil verwittern. Die rothen Blättchen zeigen, über Schwefelsäure gestellt, gar keine Gewichtsabnahme. Der Unterschied zwischen beiden Formen dürfte also durch den Gehalt der einen an Krystallessigsäure bedingt sein.

Das Nitrosocotoin ist in Wasser und Äther fast unlöslich, in Alkohol in der Wärme mäßig leicht, in Benzol, Essigäther und Eisessig leicht löslich. Die Analysen und die Methoxylbestimmung der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz gaben Werte, die mit der Formel $C_6H_5CO \cdot C_6H(OH)_2 \cdot (OCH_3) \cdot NO$ in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2407 g Substanz gaben 0·5394 g Kohlensäure und 0·0860 g Wasser.

- II. 0·2320 g Substanz gaben 0·5231 g Kohlensäure und 0·0776 g Wasser.
- III. 0·2556 g Substanz gaben 10·9 cm^3 trockenen Stickstoff bei 15° C. und 741 mm Druck.
- IV. 0·2175 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel 0·1790 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_5$
	I	II	III	IV	
C	61·11	61·49	—	—	61·53
H	3·96	3·72	—	—	4·02
N	—	—	4·95	—	5·12
OCH_3	—	—	—	10·86	11·35
