

Ueber die Cotorinden und ihre charakteristischen Bestandtheile;

von *Jul. Jobst* und *O. Hesse*.

(Eingelaufen den 9. Juni 1879.)

Der Eine von uns erhielt im Frühjahr 1873 von einem Londoner Importhause eine Probe einer aus Bolivien stammenden Rinde zugesandt, welche China Coto genannt wurde, in-
deßs durchaus keine Aehnlichkeit mit den echten Chinارينden besaß. Etwa ein Jahr später erhielt Prof. Wittstein die gleiche Rinde von dem Handlungshause R. Martens in Hamburg mit dem Bemerkens, daß dieselbe in der sogenannten Missiones im Innern Boliviens gesammelt werde, wo auch die echte Chinarinde gewonnen wird, und daß sie innerlich als Pulver oder in alkoholischem Auszuge gegen Diarrhöe und Kolik, auch gegen neuralgische Zahnschmerzen, äußerlich als Tinctur gegen Rheumatismus und Gicht empfohlen werde.

Nach Martens stammt diese Rinde von einer Cinchone. Diese Angabe dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die fragliche Rinde ursprünglich China Coto genannt wurde. Wittstein ist der Meinung, daß mehrere Eigenschaften dieser Rinde weit eher auf eine Laurinee oder Terebinthinacee, als auf eine Rubiacee hinweisen.

Der Name Coto-Rinde oder Coto-Coto wird übrigens auch in Brasilien angetroffen und bezeichnet dort thatsächlich die Rinde einer Rubiacee, der *Palicourea densiflora* (Martius). Ob jedoch diese Pflanze unsere Cotorinde oder eine damit verwandte Rinde liefert, das ist uns unbekannt.

Unsere Cotorinde nun, welche wir zum Unterschiede von einer später im Handel gangbaren Cotorinde „echte Cotorinde“

nennen wollen, wurde von C. Hartz *) anatomisch näher untersucht, dessen Angaben wir in der Hauptsache bestätigen können. Die bezüglichen Differenzen dürften dadurch bedingt sein, daß wir diese Rinde anhaltend und sicherlich in größerer Menge beobachten konnten, als Prof. Hartz. Wir glauben daher, daß die folgende Beschreibung der Rinde am besten der Sache entsprechen werde.

Die echte Cotorinde besteht aus bis zu 0,6 M. langen, zum Theil unregelmäßig gebrochenen, flachen, schwach gewölbten Stücken, welche bis zu 60 MM. breit und 8 bis 14 MM. dick sind. Die Farbe der Rinde ist röthlich-zimmtbraun, auf der inneren Seite meist etwas dunkler. Auf der äußeren Seite fehlt in der Regel die Borke, welche anscheinend absichtlich entfernt wurde; nur selten finden sich einige Rudimente davon vor. Der Geruch der Rinde ist anfänglich angenehm, etwas an Zimmt erinnernd; derselbe entwickelt sich namentlich beim Zerkleinern der Rinde und verursacht schließlich heftiges Niesen. Der Geschmack ist beissend, nicht bitter, noch schleimig oder restringirend.

Die fragliche Rinde besitzt derart eine ungleiche Beschaffenheit in der Textur, daß, als zu äußerst, eine körnige, ziemlich eben brechende Masse anliegt an eine grobfaserige, splitterig und uneben brechende Zellenpartie, welche die Innenrinde ausmacht.

Hartz fand, daß die Membranen aller Zellen, mit Ausnahme der Sclerenchym- und Bastzellen, durch Jodchlorzink, sowie durch Jod und Schwefelsäure gebläut werden und demnach aus reiner Cellulose bestehen. Sie sind nach ihm alle dünnwandig und enthalten mehr oder weniger braun gefärbte Substanzen, welche zur Classe der Phlobaphene gehören und daher durch Ammoniak oder Kalilauge entfernt werden können.

*) Archiv für Pharmacie [3] 7, 214 (1875).

Die Sclerenchym- und Bastzellen dagegen sind goldgelb gefärbt und werden nach monatelangem Eintauchen in Jod- oder Rosanilinlösung und sofortigem Auswaschen mit Glycerin nicht gefärbt. Sie sind meist englumig und enthalten ausser Plasma keine geformten Bestandtheile. Ihre Membranen sind, wie Hartz anführt, sehr deutlich aus zahlreichen concentrischen Schichten zusammengesetzt, von vielen Porenkanälen durchbrochen, verholzt, sehr hart und werden ohne besondere vorangegangene Behandlung durch Jodchlorzink oder durch Jod und Schwefelsäure nicht gebläut.

Außen- und Innenrinde enthalten in den nicht verdickten Parenchymzellen kleine Mengen eines eisengrünenden Gerbstoffs, der ursprünglich nur im gelösten Zustande vorhanden sein konnte. Derselbe findet sich gleichzeitig mit Phlobaphenen vor. Er ist in den Zellen, welche reicher an Phlobaphenen sind, in gröfserer Menge als in denjenigen, welche weniger von letzterem enthalten. Stärkemehl ist in geringer Menge fast in allen Parenchymzellen enthalten; die Stärkemehlkörner sind einfach oder halbzusammengesetzt, klein, gewöhnlich in gröfserer Zahl innerhalb einer Zelle. Ausser dem Amylum fand Hartz in den gleichen Zellenformen grofse, oft ganze Zellen ausfüllende Tropfen oder talgartige Körner eines aus Harzen und ätherischen Oelen bestehenden farblosen oder schwach gelblich gefärbten Gemenges, welches durch Aether extrahirbar war, nach dem Verdunsten des Aethers dickflüssig erschien und nicht selten zu farblosen, campherartig aussehenden prismatischen Nadeln von durchdringendem campherartigen Geruch erstarrte. Die in den Zellen eingeschlossenen und mit dem Namen Fettkugeln bezeichneten Partikelchen zeigen häufig eine concentrische Schichtung und im Innern einen Kern.

Die chemische Untersuchung, welche Wittstein *) nach

*) Archiv für Pharmacie [3] 7, 219.

seiner „Anleitung zur chemischen Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen auf ihre organischen Bestandtheile“ ausführte, ergab ein ätherisches Oel, das bläsiggelb gefärbt und leichter als Wasser war, sowie einen beissend pfefferartigen aromatischen Geschmack besaß, ein flüchtiges, an Trimethylamin erinnerndes Alkaloid, ein gelbbraunes Weichharz und ein dunkelbraunes Hartharz, ferner Stärkemehl, Gummi, Zucker, Oxalsäure (als Kalksalz), eisengrünende Gerbsäure, Ameisen-, Essig- und Buttersäure.

Der Eine *) von uns fand in der fraglichen Rinde einen hübsch krystallisirenden Körper, das Cotoïn, auf, welcher Substanz wir im weiteren Verlaufe der Untersuchung noch zwei andere krystallisirbare Stoffe, das Dicotoïn und die Piperonylsäure, als Bestandtheile dieser Rinde anreihen konnten.

Was die therapeutischen Wirkungen dieser Rinde anbelangt, so machte darüber Dr. v. Gietl**) äusserst schätzenswerthe Beobachtungen. In seinen Versuchen verwandte v. Gietl zum Theil das Pulver der Rinde, zum Theil eine weingeistige Tinctur derselben. Die Anwendung dieser Präparate geschah in 16 Fällen von Diarrhöe, von denen 15 geheilt wurden.

Die bezüglichlichen chemischen Eigenschaften des Cotoïns legten die Vermuthung nahe, daß diese Substanz der Träger dieser Wirkung sei, was in der Folge durch directe Versuche auch bestätigt wurde.

Während wir mit der Untersuchung dieser Rinde beschäftigt waren, kam eine andere Cotorinde ***) auf den Markt, welche mit der obigen Rinde grofse Aehnlichkeit hatte. So viel uns bekannt wurde, wird diese Rinde an den Ufern des

*) Jul. Jobst, neues Repertorium für Pharmacie 25, 23 (1876).

**) Archiv für Pharmacie [3] 7, 221.

***) Jul. Jobst, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 9, 1633 (1876).

Flusses Mapiri (in Bolivien) gesammelt. Diese Rinde bildet Stücke bis zu 0,7 M. Länge bei einer Breite von 40 bis 70 MM. und einer Dicke von 12 bis 18 MM. Der Bruch dieser Rinde ist ganz gleich dem der vorigen, ebenso die Farbe; doch bemerkt man nicht selten auf der Außenseite die weißliche, tief längsgefurchte Borke. Der Geruch ist bedeutend schwächer als bei der vorigen, angenehm und an den der Muskatnufs erinnernd. Der Geschmack ist schwach brennend. Die Verpackung ist bei dieser Rinde genau so wie bei voriger Rinde, so daß eine Verwechslung beider sehr nahe gelegt ist. Um sie von der früheren Rinde dem Namen nach unterscheiden zu können, haben wir vorgeschlagen sie Paracotorinde zu nennen. Doch wird sie sehr häufig im Handel schlechtweg Cotorinde genannt. Wir werden von dieser letzteren Bezeichnung, weil sie unter diesen Umständen unbestimmt lautet, im Ferneren keinen Gebrauch machen.

Die Versuche, welche Herr Dr. Burkart mit der weingeistigen Tinctur machte, welche mit dieser Rinde gewonnen wurde, zeigten, daß die spezifische Wirkung der Paracotorinde der echten Cotorinde ähnelt, jedoch ziemlich schwächer ist. Die chemische Untersuchung derselben hat nun in der That ergeben, daß diese Rinde zwar in Bezug des Vorkommens von Piperonylsäure mit der vorigen Rinde übereinstimmt, allein im weiteren Stoffe enthält, die sich bezüglich der Constitution wesentlich von dem Cotoïn und Dicotoïn entfernen. Außer Piperonylsäure wurde überhaupt in der Paracotorinde gefunden: Paracotoïn, Hydrocoton, Dibenzoylhydrocoton, Leucotin, Oxyleucotin, flüchtiges Oel, ziemliche Mengen flüssiger Harze und sehr geringe Mengen von eisengrünender Gerbsäure. Die Gerbsäure und die Harze wurden nicht näher untersucht. Da Wittstein behauptete, die frühere Rinde enthalte ein flüchtiges Alkaloïd (wofür wir bislang noch keine Bestätigung beibringen konnten), so haben wir die Paracotorinde, und zwar

größere Mengen derselben, des Vergleichs halber in dieser Richtung untersucht, konnten indeß in derselben ebenfalls kein flüchtiges Alkaloid nachweisen.

In Bezug der therapeutischen Wirkung dieser Rinde wurde erkannt, daß das Paracotoïn der hauptsächlichste Träger derselben ist.

Von den beiden Cotorinden wird gegenwärtig die Paracotorinde am häufigsten im Handel angetroffen, jedoch, wie erwähnt, in der Regel nicht durch den Namen von der anderen Cotorinde unterschieden. Bei der großen Aehnlichkeit beider Binden darf es daher nicht Wunder nehmen, daß gewissen Fabrikanten, welche sich inzwischen mit der Darstellung der fraglichen Präparate befaßten, die thatsächliche Verschiedenheit beider Rinden entging und daß sie daher eine beliebige Krystallisation für Cotoïn ausgaben, die meistens kein Cotoïn enthielt. In der Regel waren diese Präparate das Gemisch der krystallisirbaren Stoffe, wie solches mittelst Aether u. s. w. aus der Paracotorinde erhalten wurde. Da sich aber Cotoïn und Paracotoïn in ihrem physiologischen Effect quantitativ wesentlich unterscheiden, so entstanden in Folge dieses Mißverständnisses in Betreff der Wirksamkeit der fraglichen Stoffe von Seiten der Aerzte namhafte Meinungsverschiedenheiten. Um diesen Differenzen vorzubeugen, gaben wir früher *) eine gedrängte Uebersicht über diesen Gegenstand, doch scheint dieselbe von geringem Erfolg gewesen zu sein. Wir gehen jetzt einen Schritt weiter.

In dem Folgenden legen wir nämlich die ausführliche Untersuchung des fraglichen Gegenstandes nieder und geben damit die gewünschten Anhaltspunkte bekannt, welche zur *Leichten und bequemen* Unterscheidung der einzelnen Stoffe nöthig sind; wir dürfen uns aber andererseits wohl auch der Hoff-

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 249 (1877).

nung hingeben, daß von Seiten der Aerzte mit weniger Vorurtheil und Befangenheit zu die therapeutische Prüfung der wichtigsten Cotokörper herangetreten werde, als bisher im Allgemeinen geschah.

Cotoïn.

Zur Darstellung desselben wird die gröblich gepulverisirte *echte Cotorinde* im Verdrängungsapparate mit kaltem Aether extrahirt, der Aether zum größeren Theil entfernt und der noch warme Rückstand mit warmem Petroleumäther vermischt. Die Menge des zugesetzten Petroläthers richtet sich nach der Menge des noch vorhandenen Aethyläthers. Bei richtiger Mischung scheidet sich beim Erkalten derselben eine reichliche Menge einer schwarzbraunen öligharzigen Masse ab. Hierauf wird die Lösung, nachdem sie sich vollkommen geklärt hat, in eine flache Schale abgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Fast in demselben Maße als der Aether verdampft erfolgt die Krystallisation des Cotoïns, welches sich in schwefelgelben großen Krystallen abscheidet. Ein großer Theil des Cotoïns geht übrigens in die oben erwähnte öligharzige Masse über. Diese wird mit Wasser und etwas Kalk gekocht und die noch heiße, klare, braungelb gefärbte Lösung mit Essigsäure oder Salzsäure übersättigt, wobei eine röthlichweiße milchige Trübung der Lösung erfolgt. Im Verlaufe von etwa 24 Stunden hat sich die Lösung geklärt und es haben sich dann große glänzende gelbliche Krystallblätter von oft mehreren Centimetern Länge gebildet, auf denen sich blafs gelbe Nadeln bald einzeln, bald nesterweise abgeschieden haben. Beiderlei Krystallformen gehören ein und derselben Substanz, dem Cotoïn, an.

Hat man nun das Rohproduct in der einen oder anderen Weise gewonnen, so wird es nur noch zur völligen Reinigung aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle ein

bis zweimal umkrystallisirt, je nach der Beschaffenheit der Rohmasse.

Diese Reinigung ist eine äusserst zeitraubende, weil die Substanz bei anhaltendem Kochen mit Wasser schmilzt und sich dann nur spärlich löst. Sie eignet sich daher nur zur Darstellung kleinerer Mengen Cotoïn.

Das in dieser Weise dargestellte Cotoïn bildet blafsgelbe, meist gekrümmte Prismen, während wenn man eine Auflösung dieser Substanz in Chloroform oder Alkohol langsam verdunsten lässt, das Cotoïn in grossen Prismen oder Tafeln anschiesst. Bisweilen scheidet es sich im letzteren Falle amorph aus und krystallisirt erst nach einiger Zeit. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Benzin, Aceton und Schwefelkohlenstoff, ist dagegen nahezu unlöslich in Petroläther. Kochendes Wasser löst es etwas reichlicher als kaltes; letzteres nimmt sehr wenig von der Substanz auf, färbt sich aber gleichwohl damit ziemlich gelb.

Aetzende und einfach kohlensaure Alkalien lösen das Cotoïn leicht und scheiden es auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure vollständig ab. Wird Kohlensäure in diese basischen Lösungen geleitet, so scheidet diese bei weitem den grössten Theil des Cotoïns ab. Kaliumdisulfit löst es ebenfalls, doch scheidet es sich daraus auf Zusatz von Säuren unverändert ab.

Concentrirte Salpetersäure färbt sich mit Cotoïn allmählig in der Kälte blutroth; wird erwärmt, so löst es sich allmählig mit blutrother Farbe auf. Diese Lösung scheidet beim Erkalten, ebenso auf Zusatz von Wasser, ein rothes Harz ab.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Cotoïn mit braungelber Farbe. Concentrirte Salzsäure färbt sich mit Cotoïn gelb und löst es beim Erwärmen mit gelber Farbe; allein beim Erkalten krystallisirt unverändertes Cotoïn.

Die wässrige Lösung des Cotoïns reagirt neutral und reducirt in der Kälte Silber- und Goldsalze. Bleizucker erzeugt darin keinen Niederschlag, Bleiessig aber gelbe Fällung. Eisenchlorid giebt in der verdünnten Lösung eine braunschwarze Färbung, während in der concentrirten Lösung aufer dieser Färbung noch ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht. Wird eine alkoholische Lösung von Cotoïn angewendet, so erzeugt darin Eisenchlorid eine tiefbraunrothe Färbung und Bleizucker (in Wasser gelöst) einen gelben krystallinischen Niederschlag; letzterer ist indeß nichts weiter als Cotoïn.

Die Fehling'sche Lösung wird in der Kälte langsam, rasch beim Erwärmen reducirt.

Das Cotoïn schmeckt beissend scharf, sein Staub verursacht Niesen und Reiz zum Husten. Seine Lösung wirkt nicht auf polarisirtes Licht.

Es schmilzt bei 130° (uncorrigirt) zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Spuren harziger Substanzen, wie sie die echte Cotorinde liefert, können den Schmelzpunkt des Cotoïns wesentlich herabdrücken.

Das Cotoïn ist nicht flüchtig und zersetzt sich dem entsprechend bei hoher Temperatur. Es krystallisirt frei von Wasser und zeigt demzufolge weder bei 100°, noch bei 140° einen Verlust, wenn es vorher im Exsiccator getrocknet worden war.

Zu den folgenden Analysen wurde die Substanz in verschiedener Weise beschafft und zwar I. durch Auflösen der Substanz in verdünnter Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure, II. einmaliges und III. zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser, IV. Lösen in Natriumdisulfit, Fällen mit Säure und Umkrystallisiren aus Wasser, und V. Behandlung der oben erwähnten braunen Fällungen mit Kalkmilch und Fällen mit

Salzsäure. Die unter V verzeichnete Substanz war übrigens noch nicht ganz rein. Es wurde gefunden von :

I.	0,2712 Grm.	bei 90° getrocknet	0,689 CO ₂	und	0,1290 H ₂ O.
II.	0,2277	" " "	0,568	" "	0,1010
III.	0,2586	" " 100°	0,6675	" "	0,1145
IV.	0,2564	" im Exsiccator "	0,6515	" "	0,1160
V.	0,2079	" bei 100°	0,5260	" "	0,0905

Diese Zahlen führen zu der empirischen Formel $C_{22}H_{16}O_6$, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt :

	verlangt für $C_{22}H_{16}O_6$		gefunden				
	I	II	III	IV	V		
C ₂₂	264	69,84	69,26	69,82	68,54	69,57	69,00
H ₁₆	16	4,76	4,99	4,92	4,92	5,04	4,83
O ₆	96	25,40	—	—	—	—	—
	376	100,00.					

Wie oben erwähnt, reagirt die wässrige Lösung des Cotoins neutral und besitzt daher nicht die Eigenschaften einer ausgesprochenen Säure, gleichwohl löst es sich in Alkalien, Kalk und Magnesia auf, womit es gelbbraune Lösungen bildet. Diese Lösungen färben sich an der Luft allmählig dunkelbraun.

Wird Ammoniak mit einem Ueberschuß von Cotoin behandelt und die so erhaltene braungelebe Lösung mit Bleizuckerlösung vermischt, so resultirt ein schön gelber, amorpher, flockiger Niederschlag von Triblecotoin.

Von der bei 125° getrockneten Substanz gaben :

0,5235 Grm. beim Verbrennen u. s. w. 0,480 SO₂Pb.

	Verlangt für $C_{22}H_{16}Pb_2O_6$	Gefunden
Pb ₂	62,52	62,04.

Wenn die wässrige Lösung des Cotoins mit Bleiessig vermischt wird, so entsteht ein gelber amorpher Niederschlag, der wesentlich weniger Blei enthält, als die vorerwähnte Verbindung.

Tribromcotoin.

Cotoin wird in chloroformischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt, bis dieses nicht mehr absor-

birt wird, dann das Chloroform an der Luft verjagt, wobei auch reichliche Mengen Bromwasserstoff weggehen, und der Rückstand, nachdem er krystallinisch geworden ist, in wenig heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt dann die Tribromverbindung in schönen gelben, bei 114° (uncorrigirt) schmelzenden Prismen. Dieselben sind wasserfrei und gaben bei der Verbrennung von

0,2465 Grm. Substanz 0,8845 CO₂ und 0,0555 H₂O.

0,2450 „ „ 0,2265 AgBr.

	Berechnet für C ₈₂ H ₁₆ Br ₃ O ₆		Gefunden
C ₈₂	284	42,92	42,54
H ₁₆	15	2,43	2,50
Br ₃	240	39,02	39,07
O ₆	96	15,63	—
	615	100,00.	

Das Tribromcotoïn ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser. Beim Kochen mit Wasser löst es sich allmähig auf und bildet schließlich anscheinend unter Zersetzung eine dunkelblutrothe Lösung, die sich beim Erkalten trübt. Alkohol löst es leicht, namentlich beim Erwärmen und liefert beim Verdunsten resp. beim Erkalten hübsche Prismen. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun. Chloroform und Aether lösen diese Substanz gut, namentlich die erstere Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und löst sie endlich beim Erwärmen mit schmutziggelber Farbe. Concentrirte Salpetersäure verändert die Substanz nicht wesentlich; beim Erwärmen entsteht aber ein röthlichgelbes Harz.

Triacetylcotoïn.

Cotoïn wird mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren zwei Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt, hierauf

das Anhydrid entfernt und der Rückstand aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Diese neue Verbindung krystallisirt in großen wasserfreien Prismen, welche bei 94° (uncorrigirt) schmelzen. Sie giebt mit Eisenchlorid oder beim Erwärmen mit Salpetersäure keine Färbung, löst sich leicht in Chloroform und Aether, schwieriger in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

0,331 Grm. Substanz im Exsiccator getrocknet gaben 0,8075 CO_2 und 0,1505 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_8 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2)_2$	Gefunden
C	66,66	66,53
H	4,76	5,02.

Verhalten von Cotoïn zu concentrirter Salzsäure. —

Wie weiter oben erwähnt wurde, so löst sich Cotoïn beim Erwärmen in rauchender Salzsäure und krystallisirt beim Erkalten unverändert. Es wurde nun Cotoïn und concentrirte Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren zwei Stunden lang auf 140° erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung roth und zersetzte sich das Cotoïn vollständig. Beim Oeffnen der Röhre wurde kein Druck in derselben bemerkt. Der Inhalt derselben wurde mit Ammoniak übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, welcher beim Verdunsten eine rothe amorphe Substanz in relativ geringer Menge zurückliefs, die wegen ihrer nicht empfehlenswerthen Eigenschaften nicht weiter beachtet wurde. Aus der wieder angesäuerten ammoniakalischen Lösung nahm Aether reichliche Mengen Benzoësäure auf.

Verhalten des Cotoïns zu schmelzendem Kaliumhydroxyd.

— Ein Theil Cotoïn wurde mit 5 Th. Kaliumhydroxyd und wenig Wasser in der Silberschale erhitzt. Nach kurzer Zeit wurde die Masse fest, indem sich eine Verbindung von Cotoïn mit Kalium abschied. Es wurde nun stärker erhitzt, wobei die Verbindung schließlicly schmolz und endlich und zwar plötzlich die gelbe Farbe verlor, und die Schmelze nahezu

weifs wurde. Diese letztere Erscheinung wurde als Zeichen der Beendigung der Reaction aufgefaßt.

Die Schmelze wurde hierauf in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, wobei nach anfänglicher milchiger Trübung eine reichliche Krystallisation stattfand. Diese Krystalle wurden gesammelt, in geeigneter Weise gereinigt und endlich hiervon die Silberverbindung dargestellt. Es gaben

0,291 Grm. beim Verbrennen 0,1878 Ag = 47,85 pC.

Benzoësaures Silber verlangt 47,17 pC.

In der That sprechen die sonstigen Eigenschaften dieser Substanz nur für Benzoëssäure.

Bei der fraglichen Reaction entwickelt sich kein Wasserstoff und nur anfänglich zeigt sich ein angenehmer, an Bittermandelöl erinnernder Geruch.

Wird die Substanz in der Retorte mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so destillirt eine nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit über, auf welcher einige Oeltröpfchen schwimmen. Diese riechende Substanz kann jedoch nicht Bittermandelöl sein, und zwar deshalb, weil dieß Oel wie die wässrige Lösung desselben an der Luft nicht sauer wird, also keine Benzoëssäure bildet.

Dicotoïn.

Wenn Rohcotoïn mit kochendem Wasser behandelt wird, so krystallisirt anfänglich nur Cotoïn; wird mit dem Filtrat von Neuem das Ungelöste gekocht, so beobachtet man, daß je öfter diese Behandlung statthat, sich mehr und mehr blätterige Krystalle abscheiden.

Diese Krystalle wurden nach Thunlichkeit durch Absieben von dem beigemischten Cotoïn getrennt, wobei die gröfseren Blättchen im Sieb zurückblieben, welche nun durch Auslesen weiter von dem noch beigemengten Cotoïn getrennt wurden.

Wir fanden kein Mittel, sie in anderer Weise zu trennen oder zu reinigen.

Wir sprachen früher diese Substanz auf Grund der Analyse I für $C_{30}H_{16}O_3$ an und nannten sie *Cotonetin*, allein die nahe Beziehung, welche, wie wir inzwischen fanden, zwischen dieser Substanz und dem Cotoïn statthat, bestimmt uns jetzt, ihr die Formel $C_{44}H_{24}O_{11}$ beizulegen und sie *Dicotoïn* zu nennen. Es gaben nämlich :

- I. 0,2144 Grm. im Exsiccator getrocknet 0,5605 CO_2 und 0,0955 H_2O .
 II. 0,2064 Grm. im Exsiccator getrocknet 0,5425 CO_2 und 0,0960 H_2O .

	Berechnet für $C_{44}H_{24}O_{11}$		Gefunden	
			I.	II.
C_{44}	528	71,52	71,29	71,78
H_{24}	34	4,61	4,95	5,16
O_{11}	176	23,87	—	—
	738	100,00.		

Das Dicotoïn schmilzt in kochendem Wasser und löst sich darin nur spärlich. Beim Erkalten der Lösung bilden sich wieder blafsgelbe glänzende Blättchen, doch nebenbei auch Formen, welche an die des Cotoïns erinnern. Wird nun der geschmolzene Rückstand oder das Ungelöste in Aether gelöst, diese Lösung mit Thierkohle behandelt und freiwillig verdunsten gelassen, so resultirt ein gelber amorpher Rückstand, welcher sich bald in blätterige, gegen 100^0 schmelzende Krystalle umsetzt. Von dieser Substanz gaben :

0,2395 Grm. bei 100^0 getrocknet 0,610 CO_2 und 0,104 H_2O oder
 69,46 pC. C und 4,86 pC. H,

also Zahlen, welche zur Zusammensetzung des Cotoïns führen. Das Dicotoïn hatte sich mithin beim Kochen mit Wasser zum größeren Theil in Cotoïn verwandelt, das übrigens bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur schmolz, als das prismatische Cotoïn. Diese Differenz rechtfertigte die Vermuthung,

dafs zwischen beiden Präparaten vielleicht Isomerie vorliege. Um sich ein besseres Urtheil darüber zu verschaffen, wurde das blätterige Cotoïn durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in der Wärme in die Acetylverbindung übergeführt. Diese Verbindung besafs nun dieselben Eigenschaften, wie das oben beschriebene Triacetylcotoïn. Da in der alkoholischen Mutterlauge der Triacetylverbindung äufserst geringe Mengen fremder Substanzen nachgewiesen werden konnten, so berechtigt uns dieses Resultat zu der Annahme, dafs die blätterige Form des Cotoïns und das sonstige verschiedene Verhalten gegenüber dem prismatischen Cotoïn nur von Verunreinigungen bedingt ist.

Die in Blättchen krystallisirende Substanz ist mithin ein Anhydrid des Cotoïns, das sich zu dem Cotoïn verhalten würde, wie die Digallussäure zur Gallussäure.

Das Dicotoïn bildet glänzende fast weifse Blättchen, welche sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Ammoniak und Natronlauge lösen. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid dieselbe Färbung wie die entsprechende Cotoïnlösung. Mit Bleizucker entsteht in der wässrigen Lösung kein Niederschlag, wohl aber in der ammoniakalischen Lösung. Der in letzterem Falle erhaltene Niederschlag ist gelb, amorph und von wechselnder Zusammensetzung. Mit Kalihydrat verwandelt es sich beim Erwärmen in Cotoïn. Sein Schmelzpunkt liegt bei 74 bis 77°. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es beim Erwärmen eine blutrothe Lösung, die beim Erkalten ein rothes Harz abscheidet.

Paracotoïn.

Zur Darstellung des Paracotoïns wird die zerkleinerte *Paracotorinde* mit Aether ausgezogen und der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand einige Tage sich selbst überlassen, währenddem derselbe krystallinisch erstarrt.

Die aus Paracotoïn, Oxyleucotin, Leucotin und Dibenzoylhydrocoton bestehende Krystallmasse wird dann durch Abpressen von der harzigen Mutterlauge getrennt und durch fractionirte Krystallisation aus heissem Alkohol in seine Bestandtheile zerlegt, wobei das Paracotoïn als erste Krystallisation resultirt. Dasselbe ist dann vollkommen rein, wenn eine Probe davon sich beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure nicht mehr blaugrün färbt, sondern damit eine gelb bis braungelb gefärbte Lösung bildet.

Das Paracotoïn krystallisirt in schönen blafsgelben glänzenden Blättchen, welche bei 152° (uncorrigirt) schmelzen und in höherer Temperatur anscheinend unverändert sublimiren. Das geschmolzene Paracotoïn erstarrt bei etwa 148° krystallinisch. Es löst sich gut in Aether und Chloroform, auch leicht in kochendem Alkohol, Aceton und Benzin und krystallisirt in den letzteren Fällen beim Erkalten der Lösung. Auch kochendes Wasser löst es etwas und scheidet es beim Erkalten in zarten Blättchen ab.

Es reagirt neutral, ist geschmacklos und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. In seiner Auflösung in Chloroform zeigt es auch keine Einwirkung auf die Ebene des polarisirten Lichtes.

Es löst sich in Ammoniak etwas auf, namentlich beim Erwärmen und krystallisirt daraus unverändert. Auch in Kalio- oder Natronlauge löst es sich, allein es verwandelt sich dabei rasch, namentlich beim Erwärmen, in eine schwache Säure, die Paracotoïnsäure $C_{19}H_{17}O_7$. Da das Paracotoïn nach der Formel $C_{19}H_{15}O_6$ zusammengesetzt ist, wie die folgenden Analysen beweisen, so ist dasselbe gewissermassen als das Anhydrid der fraglichen Säure zu betrachten.

Von dem bei 100° getrockneten Paracotoïn gaben nämlich :

I. 0,228 Grm. Substanz 0,548 CO₂ und 0,0785 H₂O.

II. 0,3413 „ „ 0,8435 „ „ 0,119 „

III. 0,2867 „ „ 0,7095 „ „ 0,098 „

IV. 0,2808 „ „ 0,694 „ „ 0,0975 „

Aus diesen Resultaten ergibt sich für das Paracotoïn die Formel C₁₉H₁₃O₆, welche

			gefunden			
	verlangt		I.	II.	III.	IV.
C ₁₉	228	67,85	67,02	67,42	67,49	67,40
H ₁₃	12	3,57	3,91	3,87	3,79	3,85
O ₆	96	28,58	—	—	—	—
	336	100,00.				

Das Paracotoïn löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, ebenso in concentrirter Salpetersäure, wenn im letzteren Falle erwärmt wird. Beim Erkalten der salpetersauren Lösung scheiden sich dann gelbe Prismen ab, welche vermuthlich ein nitrirtes Paracotoïn sind.

Beim Erhitzen der Substanz mit concentrirter Salzsäure wird schliesslich bei 140° nur eine kohlige Masse neben etwas Protocatechusäure erhalten.

Wird ferner die Substanz mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid stundenlang erhitzt, worin sie sich gut löst, so wird in beiden Fällen nach Entfernung des Lösungsmittels die unveränderte Substanz wieder erhalten.

Bemerkenswerth ist das Verhalten des Paracotoïns zu Brom. Wird nämlich zur Auflösung der Substanz in Chloroform tropfenweise Brom hinzugebracht, so erfolgt für's Erste Absorption desselben und Entwicklung von Bromwasserstoff, später aber, beim weiteren Zufügen von Brom, scheidet sich plötzlich ein scharlachrother krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde gesammelt und mit Chloroform nachgewaschen. Allein während dieses Auswaschens wurde die Substanz an den Stellen, wo sie mit der feuchten Luft in Berührung kam, intensiv gelb. Als sie dann zwischen Fließpapier getrocknet

werden sollte, verfärbte sie sich rasch in Gelb, unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Die hierauf mit wenig Alkohol ausgewaschene Substanz wurde, nachdem sie im Exsiccator ausgetrocknet war, analysirt. Bei der Analyse gaben nun :

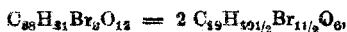
0,254 Grm. Substanz 0,172 AgBr oder 28,81 pC. Br.

Alsdann wurde die Substanz bei 100° getrocknet, wobei ein Verlust von nahezu 1,5 pC. stattfand, der nur aus Bromwasserstoff zu bestehen schien. Dabei hatte sich die Substanz chromgrün gefärbt und gab dann von :

0,2179 Grm. Substanz 0,397 CO₂ und 0,495 H₂O.

0,1820 „ „ 0,118 AgBr.

Diese Zahlen entsprechen am besten der Formel :



welche in 100 Theilen

	verlangt	gefunden
C	50,16	49,64
H	2,31	2,52
Br	26,40	27,58.

Dieses Derivat ist nach seinem Verhalten zu urtheilen nur als ein bromirtes Paracotoïn anzusprechen. Denn wird es mit Kalilauge erwärmt, so entwickelt sich alsbald der charakteristische Geruch nach Paracumarhydrin, welche Substanz das Paracotoïn unter ähnlichen Verhältnissen entstehen läßt. Dann wird auch in der kalischen Lösung durch überschüssige Säure ein gelber, an Paracotoïnsäure erinnernder Niederschlag erhalten. Dieser Niederschlag dürfte eine gebromte Paracotoïnsäure sein.

Verhalten des Paracotoïns zu Kaliumhydroxyd. — Beim Schmelzen von Paracotoïn (1 Th.) mit Kaliumhydroxyd (4 Th.) tritt alsbald lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Wird die Schmelze, nachdem diese Entwicklung nur noch schwach ist, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, wobei eine kohlige Masse in geringer Menge niederfällt, und

die klar filtrirte Lösung mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt der letztere reichliche Mengen Protocatechusäure auf. Wird andererseits die schwefelsaure Lösung der Destillation unterworfen, so geht Ameisensäure über. Die Menge dieser Säure, welche sich bei dieser Reaction gebildet hat, ist jedoch relativ gering.

Wenn das Erhitzen beider Substanzen in der Silberschale erfolgt, so tritt anfänglich ein angenehmer, an Cumarin erinnernder Geruch auf.

Wenn Paracotoïn mit Kalilauge erhitzt wird, so löst sich dasselbe mit gelber Farbe auf. Sehr bald färbt sich die Lösung dunkelgelb und nun entwickelt sich ein starker Geruch nach Cumarin. Um den flüchtigen Stoff zu erhalten verbindet man zweckmäfsig das Kochgefäfs mit einer Vorlage, die gut gekühlt werden mufs. Beim anhaltenden Kochen geht nun in die Vorlage eine weifse, fettig aussehende Masse von durchdringendem Cumaringeruch über. Diese Substanz haben wir *Paracumarhydrin* genannt. Ein Theil davon bleibt jedoch im Kochgefäfs zurück, welcher der betreffenden Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden kann, der es bei seinem Verdunsten krystallinisch zurückläfst.

Der Versuch, die in der kalischen Lösung enthaltene cumarinähnlich riechende Substanz durch fortgesetzte Destillation der Lösung zu gewinnen, blieb erfolglos, so dafs wir anfangs glaubten, dafs das mit den Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigende Derivat des Paracotoïns eine andere Substanz sei als das Paracumarhydrin, etwa Paracumarin. Allein die weitere Untersuchung hat uns gelehrt, dafs wir es in beiden Fällen mit ein und derselben Substanz zu thun haben. Anscheinend hängt die beobachtete Flüchtigkeit des Paracumarhydrins bei seiner Entstehung mit seiner grofsen Vertheilung zusammen, in Folge dessen ein Theil der Substanz mit den Wasserdämpfen fortgerissen wird.

Zur Analyse wurde die im Exsiccator getrocknete Substanz von folgender Bereitung verwendet :

- I. 0,2072 Grm., unmittelbar bei der Destillation mit Kalilauge gewonnen, gaben 0,5005 CO_2 und 0,0935 H_2O .
 II. 0,2043 Grm., der kalischen Lösung mit Aether entzogen und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt, gaben 0,4945 CO_2 und 0,095 H_2O .

Hieraus ergibt sich die Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, welche

	verlangt		gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C_9	108	65,85	65,81	66,01
H_8	8	4,87	5,01	5,16
O_3	48	29,28	—	—
	164	100,00.		

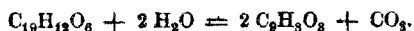
Das Paracumarhydrin bildet farblose, nach Cumarin riechende Blättchen, die wenn sie sofort bei der Destillation oder Zersetzung des Paracotoïns mit Kalilauge erhalten wurden, bei 85°C . (uncorrigirt) schmelzen, dagegen schon bei 82 bis 83° in Fluß kommen, wenn sie in der anderen Weise erhalten wurden. Wird das unmittelbar bei der Destillation mit Kalilauge erhaltene Paracumarhydrin aus kochendem Wasser umkrystallisirt, so zeigt es dann ebenfalls den Schmelzpunkt von 82 bis 83° . Das Paracumarhydrin unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung von dem Cumarin, beziehungsweise dem jetzt noch hypothetischen Paracumarin, durch die Atomgruppe von H_2O . Es war denkbar, daß sich das Paracumarhydrin bei der Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in die eine oder andere genannte Substanz verwandeln würde. Wir haben deshalb das Paracumarhydrin mit Chlorzink auf 100° erhitzt, jedoch gefunden, daß die fragliche Substanz unter diesen Umständen nicht angegriffen wird. Zwar löst sich das destillierte Paracumarhydrin bei der Berührung mit Chlorzink in demselben auf und dann erfolgt plötzlich eine blätterige Krystallisation, allein diese Krystalle sind eben nichts anders als unveränderte Substanz. Weit näher scheint die Verwandtschaft unserer

Substanz mit dem Piperonal gelegt zu sein, was durch weitere Versuche noch ermittelt werden soll.

Das Paracumarhydrin reagirt vollkommen neutral. Es löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Aceton und Chloroform, spärlich in kaltem, leichter in heissem Wasser und krystallisiert aus letzterem beim Erkalten in grossen farblosen Blättern.

Nach mehreren Beobachtungen werden aus dem Paracotoin unter den obigen Verhältnissen nur etwa 5 pC. Paracumarhydrin gebildet.

Die Entstehung dieser Substanz aus dem Paracotoin liefse sich leicht erklären, wenn man annehmen dürfte, dass sich gleichzeitig etwas Kohlensäure bilde :



Ob mit der Entstehung der fraglichen Substanz noch die Bildung einer anderen, bisher noch nicht ganz rein dargestellten Substanz, einer Säure, zusammenhängt, die schliesslich ebenfalls gegen 5 pC. Gewicht vom angewandten Paracotoin ausmacht, konnte noch nicht sicher ermittelt werden.

Wir haben von dieser Säure bisher nur eine Analyse ausgeführt. Das hierzu dienende Material war krystallinisch, jedoch gelb gefärbt. Einige in sehr kleinem Mafsstabe ausgeführte Versuche zeigten allerdings, dass diese Säure farblose Krystalle bilden kann. Bei der Analyse derselben wurde von

0,255 Grm., bei 92° getrocknet, 0,5695 CO₂ und 0,093 H₂O erhalten, oder 60,91 pC. C und 4,05 pC. H.

Diese Säure hat viel Aehnlichkeit mit der Piperonylsäure und dürfte zu derselben homolog, etwa nach der Formel C₉H₇O₄ zusammengesetzt sein. Diese Formel verlangt 60,0 pC. C und 4,44 pC. H.

Die fragliche Säure schmilzt über 200°, löst sich sehr schwer in kochendem Alkohol und krystallisiert daraus in kleinen Nadeln. Aether löst die Substanz ziemlich schwer und löst

sie beim Verdunsten in kleinen Krystallen zurück. Ihre Lösungen reagiren deutlich sauer. Mit Eisenchlorid geben dieselben keine Färbung.

Wird Paracotoïn mit Baryhydrat oder mit Kalkmilch gekocht, so bildet sich der Geruch nach Paracumarhydrin nicht, wenigstens nicht in auffallender Weise. Allein das Paracotoïn wird ebenfalls verändert, indem sich paracotoïnsaurer Baryt beziehungsweise paracotoïnsaurer Kalk bildet. Salzsäure scheidet aus diesen Verbindungen die organische Säure ab, welche durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Fälln mit Salzsäure gereinigt werden kann.

Vortheilhafter ist es jedoch, die Paracotoïnsäure mittelst Kalihydrat aus dem Paracotoïn darzustellen. Die bezügliche Lösung wird zuvörderst mit Aether extrahirt, um das Paracumarhydrin zu entfernen und dann mit überschüssiger Salzsäure die organische Säure gefällt, wobei ein dichter gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird gesammelt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, hierauf in der geringsten Menge verdünnten Ammoniaks gelöst und die klar filtrirte Lösung abermals mit Salzsäure gefällt. Diese letztere Operation hat den Zweck, geringe Beimengungen der oben angeführten Säure zu beseitigen, welche in der wässerigen Lösung oder Mutterlauge gelöst bleiben. Man kann sich daher leicht von dem Vorhandensein oder Fehlen dieser fraglichen Säure überzeugen, wenn man diese Lösung oder Waschwasser mit Aether ausschüttelt, welch' letzterer dieselbe eventuell bei seinem Verdunsten zurücklassen würde.

Die aus der ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure gefällte Paracotoïnsäure läßt sich mit kaltem Wasser sehr leicht auswaschen.

Die Paracotoïnsäure wurde vor der Analyse im Exsiccator getrocknet. Ein Trocknen derselben bei 100° erwies sich nicht als statthaft, weil die Säure bei dieser Temperatur, wenigstens

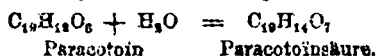
beim anhaltenden Erhitzen, Wasser verliert und sich also verändert. Bei 108° (uncorrigirt) schmilzt die Säure und bildet dann eine braune, etwas schaumige Flüssigkeit, welche beim Erkalten amorph erstarrt.

Die Analyse ergab von

- I. 0,2324 Grm., mittelst Kalihydrat u. s. w. gewonnen, 0,548 CO₂ und 0,0815 H₂O.
 II. 0,2620 Grm., mittelst Barythydrat u. s. w. gewonnen, 0,610 CO₂ und 0,0945 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₉ H ₁₄ O ₇		I.	II.
C ₁₉	228	64,40	64,31	63,93
H ₁₄	14	3,95	3,89	4,03
O ₇	112	31,65	—	—
	354	100,00		

Die Entstehung der Paracotoinsäure aus dem Paracotoïn erfolgt mithin nach folgender Gleichung :



Die Paracotoinsäure bildet ein schön gelbes amorphes Pulver, das sich leicht in Alkohol und Aether löst, in diesen Lösungen saure Reaction zeigt und sich mit Eisenchlorid nicht färbt.

In reinem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, während sie sich in ammoniakalischem Wasser sehr leicht löst. Die Paracotoinsäure bildet mit den Basen wohl Salze und neutralisirt Ammoniak oder Kali vollständig, indess gelang es nicht, die eine oder andere dieser Verbindungen krystallisirt zu erhalten.

Das *Ammoniaksalz* wird in der Weise erhalten, daß man Ammoniak mit einem Ueberschuß von Paracotoinsäure in der Kälte behandelt. Man erhält schliesslich eine neutral reagirende Lösung, welche aber bei der Concentration etwas Ammoniak verliert und dem entsprechend Säure abscheidet.

Mit *Baryt* und *Kalk* bildet die Paracotoinsäure gelbe amorphe pulverige Niederschläge, die man erhält, wenn man das Ammoniaksalz mit Chlorbaryum oder mit Chlorcalcium vermischt. Sie lassen sich auch direct durch Einwirkung von Barytwasser beziehungsweise von Kalkwasser auf die Paracotoinsäure oder endlich auf Paracotoin erhalten. Beide Salze lösen sich ziemlich gut in *reinem* Wasser.

Von dem bei 110° getrockneten *Barytsalze* gaben 0,0774 Grm. Substanz 0,0216 SO_4Ba , entsprechend 16,40 pC. Ba, während die Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_7)_2 \cdot \text{Ba}$ 16,25 pC. Ba verlangt.

Für das *Kalksalz* wurde dagegen gefunden :

0,216 Grm. bei 110° getrocknet gaben 0,039 SO_4Ca = 5,31 pC. Ca. Die Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_7)_2 \cdot \text{Ca}$ verlangt 5,88 pC. Ca.

Das *Bleisalz*, durch Wechselersetzung von Ammoniumsalz und Bleizuckerlösung erhalten, ist ebenfalls ein gelber amorpher Niederschlag.

0,4735 Grm. bei 120° getrocknete Substanz gaben beim Verbrennen u. s. w. 0,1685 SO_4Pb = 22,58 pC. Pb. Die Formel $(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_7)_2 \cdot \text{Pb}$ verlangt 22,67 pC. Pb.

Das *Silbersalz* ist ein gelber amorpher Niederschlag, der sich jedoch ziemlich rasch zersetzt, namentlich bei 120°.

Leucotin.

Von allen krystallisirbaren Bestandtheilen der Paracotorinde wiegt das Leucotin in Bezug seiner Menge vor. Es löst sich sehr leicht in Eisessig, worin es gewissermaßen zerfließt. Wird daher das aus der alkoholischen Mutterlauge des Paracotoins gewonnene Krystallgemisch mit Eisessig befeuchtet, so löst sich das Leucotin auf und kann in gelöster Form durch Abpressen oder Absaugen getrennt werden. Der nach der Verdunstung des Lösungsmittels erhaltene Rückstand wird in wenig verdünntem kochenden Weingeist gelöst, worauf beim Erkalten das Leucotin in zarten weissen Prismen sich abscheidet.

Für das Leucotin hatten wir früher die Formel $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_8$ auf Grund der beiden uns damals bekannten Resultate der

Analysen I und II aufgestellt, allein die weitere Untersuchung desselben hat uns belehrt, daß dasselbe nach der Formel $C_{34}H_{32}O_{10}$ zusammengesetzt ist. Zu den Analysen diente theils im Exsiccator getrocknete, theils bei etwa 100° geschmolzene Substanz von verschiedener Darstellung. Es gaben :

I.	0,3014 Grm. Substanz	0,7755 CO_2	und	0,154 H_2O .
II.	0,2995 " "	0,7520 " "		0,1485 "
III.	0,2837 " "	0,7085 " "		0,1480 "

	Verlangt für $C_{34}H_{32}O_{10}$		Gefunden		
	I.	II.	I.	II.	III.
C_{34}	408	68,00	68,35	68,44	68,11
H_{32}	32	5,33	5,52	5,51	5,79
O_{10}	160	26,67	—	—	—
	600	100,00.			

Das Leucotin bildet kleine weiße leichte Prismen, welche sich sehr leicht in Alkohol und Aether lösen, namentlich bei mäßiger Wärme. In Chloroform, Aceton und Eisessig ist die Substanz außerordentlich leicht löslich. In kochendem Wasser schmilzt das Leucotin, während sich ein kleiner Theil darin löst, welcher sich alsdann beim Erkalten der Lösung nach vorheriger milchiger Trübung derselben in kleinen Nadeln abscheidet. In alkalisch gemachtem Wasser ist es anscheinend nicht besser löslich, als in reinem Wasser.

Bei 97° (uncorrigirt) schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Wird es höher erhitzt, so bräunt es sich und stößt stechend riechende Dämpfe aus. Es wirkt bei 2 pC. in alkoholischer Lösung nicht auf das polarisirte Licht. Das Leucotin reagirt neutral und verbindet sich nicht mit den Alkalien oder anderen Basen, auch nicht mit Blei. Mit Eisenchlorid giebt es in der alkoholischen Lösung wie für sich keine Färbung.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe gelöst. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein blaugrünes Harz und giebt zugleich eine blaugüne Lösung,

welche sich auf Zusatz von Wasser trübt. Die bezügliche Auflösung und Färbung erfolgt namentlich rasch beim Erwärmen.

Das Leucotin nimmt kein Acetyl auf, enthält mithin keine Hydroxylgruppe. Hingegen verbindet es sich unter Austritt von Wasserstoff mit Brom.

Dibromleucotin.

Zur Darstellung desselben wird die Substanz in chloroformischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt, bis eine rasche Absorption derselben nicht mehr statthat. Dann wird das Chloroform und die Bromwasserstoffsäure, welche sich hierbei gebildet hat, durch Abdampfen verjagt und der krystallinische Rückstand in kochendem Alkohol aufgenommen, welcher beim Erkalten das Dibromleucotin in kurzen weissen Prismen abscheidet. Diese Verbindung ist wasserfrei.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

0,2615 Grm. 0,490 CO₂ und 0,0875 H₂O.

0,2105 „ 0,105 AgBr.

Hieraus folgt die Formel C₃₄H₃₀Br₂O₁₀, welche

	veriangt		gefunden
C ₃₄	408	53,83	53,18
H ₃₀	30	3,95	3,86
Br ₂	160	21,11	21,10
O ₁₀	160	21,11	—
	758	100,00.	

Das Dibromleucotin bildet kleine weisse, bei 187° (uncorrigirt) schmelzende Prismen, welche sich sehr schwer in heissem Alkohol, fast gar nicht in kaltem Alkohol lösen. Chloroform, Aether, Aceton und Eisessig lösen die Substanz etwas besser, insbesondere beim Erwärmen. Mit concentrirter Salpetersäure färbt es sich nicht.

Tetrabromleucotin.

Die eben beschriebene Substanz wurde in ihrer Auflösung

in Eisessig mit einem Ueberschufs von Brom behandelt und diese Lösung bei gelinder Temperatur längere Zeit erwärmt. Die sich in der Kälte rasch aus der Lösung abscheidende Substanz wurde wiederholt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Hiervon gaben 0,250 Grm., bei 100° getrocknet, 0,2115 AgBr, entsprechend der Formel $C_{24}H_{32}Br_4O_{16}$, welche in 100 Theilen

	verlangt	gefunden
Br ₄	84,93	84,75.

Das Tetrabromleucotin schmilzt bei 157° (uncorrigirt). Im Weiteren besitzt es denen der vorigen Verbindung ähnliche Eigenschaften.

Verhalten des Leucotins zu schmelzendem Kaliumhydroxyd. — Wenn 1 Th. Leucotin mit 4 Theilen Stangenkali und etwas Wasser zusammen in der Silberschale erhitzt wird, so entwickelt sich alsbald etwas Wasserstoff und bildet sich eine dunkelgelbe Schmelze. Unterbricht man den Versuch, sobald sich die Schmelze in Wasser löst, so enthält dieselbe jetzt als Hauptproduct Benzoësäure. Neben dieser Säure findet sich noch etwas Protocatechusäure und Ameisensäure, sowie Cotogenin und Protocatechualdehyd vor.

Wird diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, dann mit Aether ausgeschüttelt und dieser zur Entfernung der Benzoësäure und Protocatechusäure mit Sodalösung behandelt, so hinterläßt derselbe nun bei seinem Verdunsten einen halbkrySTALLINISCHEN Rückstand, welcher durch Behandlung mit Alkohol in einen darin schwer löslichen und einen darin leicht löslichen Körper getrennt werden kann.

Der schwer lösliche Stoff, den wir vorläufig *Cotogenin* nennen wollen, wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, besser aus kochendem Eisessig gereinigt.

Von diesem Körper gaben :

0,2056 Grm. bei 100° getrocknet 0,696 CO₂ und 0,1475 H₂O.

Aus diesen Zahlen lassen sich nun mehrere Formeln für das Cotogenin ableiten ; wir geben indeß der Formel $C_{14}H_{14}O_3$

vor allen anderen den Vorzug, weil sie die vollständige Umwandlung dieser Substanz beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Protocatechusäure gut erklären läßt.

Diese Formel

	verlangt		gefunden
C ₁₄	168	64,12	64,17
H ₁₄	14	5,34	5,54
O ₅	80	30,54	—
	262	100,00.	

Das Cotogenin schmilzt bei 210°, färbt sich dann braun und zersetzt sich, wobei bei höherer Temperatur Brenzcatechin überdestillirt. Kalter Alkohol löst es äußerst schwierig, etwas besser heißer Alkohol. Diese Lösungen geben auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv grüne Färbung.

Sehr schwer wird das Cotogenin auch von Aether gelöst, leichter dagegen von Eisessig, namentlich in der Wärme. Wird zur letzteren Lösung Brom gebracht, so wird dasselbe zwar rasch unter Bromwasserstoffentwicklung absorbirt, allein es gelingt nicht, durch Verdunsten der Lösung die entsprechende Verbindung in gewünschter, leicht zu beurtheilender Form zu erhalten. Der Rückstand, welcher beim Verdampfen der Lösung erhalten wird, bildet nämlich ein dunkelgrünes Harz, das in keiner Weise Krystalle lieferte.

Das Cotogenin löst sich leicht in Ammoniak oder freien Alkalien; diese Lösungen färben sich an der Luft rasch braun.

Wird die Substanz mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, so verwandelt sie sich unter lebhaftem Schäumen, das durch Entwicklung von Wasserstoff bedingt ist, in Protocatechusäure.

Wir vermuthen, dafs das Cotogenin ein Derivat der folgenden Verbindung, des Protocatechualdehyds, ist.

Diese Substanz geht in die alkoholische Lösung über, welche beim Behandeln des bezüglichen Aetherrückstandes mit kaltem Alkohol erhalten wird. Dabei bleibt das Cotogenin im Wesent-

lichen zurück. Die alkoholische Lösung wird nun bei mäßiger Wärme zur Trockne gebracht, dann der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen, wobei noch ein sehr kleiner Rückhalt von Cotogenin ungelöst zurückbleibt.

Hierauf wird die Chloroformlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei nach einer gewissen Concentration der fragliche Körper sich krystallinisch abscheidet, während, wie es scheint, absolut amorphe Substanzen in Lösung bleiben. Das Abgeschiedene wird gesammelt und mit wenig Chloroform nachgewaschen.

Diese Substanz bildet kleine weisse Nadeln, welche sich sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, gut in Wasser lösen, ebenso auch in Ammoniak oder in Kalilauge. Die beiden letzteren Lösungen färben sich an der Luft rasch braun. Mit Eisenchlorid entsteht in der alkoholischen Lösung dunkelgrüne Färbung. Beim Erhitzen mit Kalihydrat geht diese Substanz in Protocatechusäure über. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde bei 143° C. gefunden; beim Erkalten erstarrte die Schmelze krystallinisch.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

0,2183 Grm. 0,4895 CO_2 und 0,094 H_2O .

Als einfachste Formel hierfür ergibt sich $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, welche

	verlangt		gefunden
C_7	84	60,87	61,15
H_6	6	4,35	4,78
O_3	48	34,78	—
	138	100,00.	

Die Formel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ kommt bekanntlich bis jetzt nur dem Protocatechualdehyd zu. In der That zeigt diese Substanz solche Eigenschaften, die dafür sprechen, dafs in ihr der erwähnte Aldehyd vorliegt.

Der Schmelzpunkt wurde allerdings um 7° niedriger gefunden, als derselbe für Protocatechualdehyd angegeben wird. Indefs können wir auf diese Differenz deshalb kein Gewicht

legen, weil die Substanz aus einer leicht schmelzbaren Masse herausgearbeitet wurde und vielleicht von letzterer ihr noch Spuren anhafteten.

Wird das Schmelzen des Leucotins mit Kalihydrat in einer Retorte vorgenommen, so destillirt ein bald erstarrendes Oel über. Ein Theil dieser flüchtigen Substanz bleibt jedoch von der Kalischmelze eingeschlossen und scheidet sich ab, wenn man die Schmelze in Wasser zu lösen versucht. Nach einem Tage kann man sicher sein, daß die anfänglich flüssige Substanz durchweg krystallinisch erstarrt ist. Sie wird dann durch Filtriren von der kalischen Lösung getrennt.

Wenn man das Schmelzen des Leucotins mit Kalihydrat in offener Silberschale vornimmt, so entweicht die fragliche flüchtige Substanz mehr oder weniger und es hängt dann bloß von der Zeitdauer und dem fleißigen Umrühren der Schmelze ab, ob in derselben noch etwas von der flüchtigen Substanz enthalten ist oder nicht.

Wenn diese Schmelze in Wasser gelöst wird, so kann nach etwa einem Tage die etwa noch vorhandene Menge des fraglichen Körpers abfiltrirt und gewonnen werden.

Durch Destillation wird die Substanz leicht rein gewonnen. Zu den Analysen diente theils die unmittelbar durch Destillation erhaltene Substanz (I), theils Substanz, welche noch einer Krystallisation aus Alkohol unterworfen worden war (II). Von der im Exsiccator getrockneten Substanz gaben nun :

I. 0,2638 Grm. 0,6265 CO_2 und 0,1700 H_2O .

II. 0,2158 " 0,5080 " " 0,1390 "

Die Dampfdichte *), nach V. Meyer's Verfahren im Diphenyldampf bestimmt, ergab für I. 10,86, für II. 11,56, im

*) Die Dampfdichtebestimmungen, deren Resultate in dieser Mittheilung niedergelegt sind, wurden durchgehends von Herrn J. A. Tod ausgeführt.

Mittel 11,16. Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel $C_{18}H_{24}O_6$, welche eine Dampfdichte von 11,19 verlangt und eine procentische Zusammensetzung, welche sich wie folgt

	berechnet		gefunden	
			I	II
C_{18}	216	64,28	64,76	64,20
H_{24}	24	7,14	7,16	7,16
O_6	96	28,58	—	—
	336	100,00.		

Wir bezeichnen diese Substanz mit dem Namen *Hydrocoton*.

Das Hydrocoton bildet weisse Prismen, welche bei 48 bis 49° (uncorrigirt) schmelzen. Bei 90 bis 100° verdampft es schon erheblich, siedet jedoch erst bei 243°, wobei es unverändert überdestillirt. Es löst sich leicht in Aether, Aceton, Chloroform und Alkohol, wenig in kochendem Wasser und krystallisirt aus letzterer Lösung beim Erkalten in kleinen Nadeln. Es ist nahezu unlöslich in Kalilauge und geht auch, wie schon aus seiner Darstellung ersichtlich ist, mit Kalium keine Verbindung ein.

Mit Eisenchlorid färbt es sich nicht, dagegen färbt es mit Chromsäurelösung allmählig blau.

Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure geht es rasch in *Dinitrocoton* über.

Dasselbe krystallisirt in Blättchen, welche im durchfallenden Lichte braun, im reflectirten metallglänzend, kupferfarbig sind und sich mit königsblauer Farbe in Wasser, Alkohol, concentrirter Salzsäure und Salpetersäure lösen. Die wässrige Lösung entfärbt sich jedoch nach einigen Stunden und wird braun.

Wird das Dinitrocoton auf 100° erhitzt, so verliert es anfangs bedeutend an Gewicht. Sobald das Gewicht nahezu constant geworden ist, löst sich der Rückstand mit purpurrother Farbe in Salzsäure.

Beim Erhitzen in höherer Temperatur erfolgt Explosion; zugleich bemerkt man violette Dämpfe. Der nach erfolgter

Explosion erhaltene Rückstand löst sich ebenfalls purpurfarbig in concentrirter Salzsäure.

Die königsblaue wässrige Lösung des Dinitrocotons wird auf Zusatz von Zinnfeile und Salzsäure rasch entfärbt.

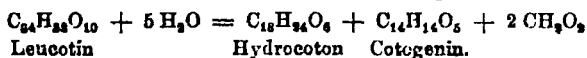
Zur Analyse diente die im Exsiccator getrocknete Substanz. Dieselbe gab von :

0,204 Grm. 0,3795 CO₂ und 0,0955 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₂₀ (NO ₂) ₂ O ₈		Gefunden
C ₁₈	216	50,94	50,73
H ₂₀	20	4,71	5,21
N ₂	28	6,60	—
O ₁₀	160	37,75	—
	424	100,00.	

Die Formel C₁₈H₂₂(NO₂)₂O₈ stimmt zwar besser zum Resultat der Analyse, allein da sich bei der Darstellung rothe Dämpfe, wenn auch in geringer Menge, entwickeln, so liegt in dem Nitroproduct zugleich ein oxydirtes Hydrocoton, ein Chinon vor.

Die Zersetzung des Leucotins durch schmelzendes Kalihydrat dürfte mithin nach folgender Gleichung stattfinden :



Die Entwicklung von Wasserstoff, welche bei dieser Zersetzung statthat, ist äußerst gering und dürfte wohl durch die weitere Zersetzung des Cotogenins bedingt sein. In Bezug der Bildung der Benzoëssäure, welche in erheblichen Mengen bei dieser Zersetzung auftritt, giebt die folgende Gleichung Aufschluss :



Oxyleucotin.

Das Oxyleucotin folgt ganz besonders dem Paracotoïn, wenn dasselbe durch Krystallisation aus Alkohol rein darge-

stellt werden soll. Da jedoch das Paracotoïn viel rascher krystallisirt, als das Oxyleucotin, so ist es uns nicht schwer gefallen, wenigstens den Hauptantheil des Paracotoïns aus dem bezüglichen Gemisch zu beseitigen.

Um den Rest des Paracotoïns zu entfernen, thut man gut, das Gemisch mit verdünnter Kali- oder Natronlauge in der Wärme zu behandeln, wobei das Paracotoïn in die Lösung übergeführt, beziehungsweise zersetzt wird, während das Oxyleucotin ungelöst zurückbleibt. Dieser Rückstand wird in kochendem Alkohol oder Eisessig gelöst, worauf beim Erkalten reines Oxyleucotin krystallisirt.

Das Oxyleucotin bildet grofse schwere weifse Prismen, welche bei $133\frac{1}{2}^{\circ}$ (uncorrigirt) schmelzen, in Kali- oder Natronlauge sich nicht lösen, auch nicht in Ammoniak.

Kochender Alkohol oder Eisessig nimmt die Substanz sehr leicht auf und scheidet sie beim Erkalten in hübschen Prismen ab. Chloroform, Aether und Benzin lösen das Oxyleucotin bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, dagegen recht gut beim Erwärmen.

Concentrirte Salpetersäure färbt sich beim Erwärmen damit blaugrün, unter Bildung eines gleich gefärbten Harzes.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Oxyleucotin hingegen mit dunkelgelber Farbe.

Das Oxyleucotin löst sich bei gewöhnlicher Temperatur spärlich in concentrirter Salzsäure, etwas leichter beim Erwärmen. Wenn es mit dieser Säure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 140° erhitzt wird, so bildet sich Protocatechusäure und eine Leinengewebe intensiv und dauerhaft dunkelgelb färbende Substanz.

Es krystallisirt frei von Krystallwasser. Wird es über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so färbt es sich endlich braun und zersetzt sich.

In seinen Lösungen übt es keinen Einfluss auf das polarisirte Licht aus; auch wird es in denselben von Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Eigenschaften des Oxyleucotins sprechen für eine nahe Verwandtschaft desselben zu Leucotin.

Diesen Beziehungen, welche wir früher schon richtig erkannten, gaben wir durch die Bezeichnung *Oxyleucotin* einen Ausdruck, wenngleich die frühere Formel, welche sich auf eine einzige Analyse, die unter I. verzeichnet ist, stützte, nicht correct war.

Die weitere Untersuchung ergab nämlich, dass das Oxyleucotin nach der Formel $C_{24}H_{32}O_{12}$ zusammengesetzt ist. Es gab nämlich die bei 100° getrocknete Substanz von

	I. 0,8841 Grm. 0,796 CO ₂ und 0,157 H ₂ O.							
	II. 0,294	" 0,6965	"	" 0,185	"			
	III. 0,384	" 0,7985	"	" 0,181	"			
	IV. 0,362	" 0,6206	"	" 0,1185	"			
	V. 0,257	" 0,6105	"	" 0,1135	"			
	VI. 0,278	" 0,6465	"	" 0,1200	"			
	Verlangt für C ₂₄ H ₃₂ O ₁₂		Gefunden					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₂₄	408	64,55	64,97	64,61	64,79	64,59	64,78	64,56
H ₃₂	32	5,06	5,22	5,10	5,02	5,02	4,91	4,88
O ₁₂	192	30,39	—	—	—	—	—	—
	632	100,00.						

Dibromoxyleucotin.

Oxyleucotin wurde theils in seiner Auflösung in Chloroform, theils in Eisessig so lange bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt, bis die Absorption desselben nicht mehr sogleich erfolgte. Die bei dem freiwilligen Verdampfen der Lösung erhaltene Substanz wurde dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurde erhalten von

- I. 0,2582 Grm. 0,484 CO₂ und 0,092 H₂O.
 0,2540 „ 0,1245 AgBr.
 II. 0,3360 „ 0,1687 „

	Verlangt für C ₂₄ H ₂₀ Br ₂ O ₁₂		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C ₂₄	408	51,64	51,15	—
H ₂₀	80	3,79	4,05	—
Br ₂	160	20,25	20,85	20,72
O ₁₂	192	24,82	—	—
	790	100,00.		

Das Dibromoxyleucotin bildet kurze weisse, von Domen begrenzte Prismen, welche bei 190 bis 192° (uncorrigirt) schmelzen. Es löst sich äusserst schwer in kochendem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten sofort wieder krystallisiert; etwas besser in kochendem Eisessig, welcher es beim Erkalten in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet. Es löst sich sehr schwer in Chloroform und Aether. Beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure giebt es keine Farbenreaction.

Tetrabromoxyleucotin.

Wird die erwärmte Auflösung des Dibromoxyleucotins in Eisessig oder Chloroform mit einem Ueberschuss von Brom versetzt, so geht die fragliche Substanz in die Tetrabromverbindung über. Dieselbe wird ebenfalls erhalten, wenn Oxy-leucotin in einer der erwärmten Lösungen sofort mit einem Ueberschuss von Brom behandelt wird.

Die aus diesen Lösungen durch Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol gereinigt.

Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben bei der Analyse :

I.	0,2289 Grm.	0,366 CO ₂ und 0,070 H ₂ O.
	0,2592 "	0,204 AgBr.
II.	0,2383 "	0,1875 "
III.	0,2565 "	0,202 "

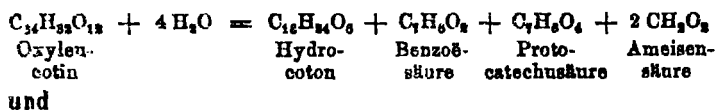
	Verlangt für		Gefunden		
	C ₃₄ H ₃₂ Br ₄ O ₁₂		I.	II.	III.
C ₃₄	408	43,08	43,60	—	—
H ₃₂	26	2,97	3,39	—	—
Br ₄	820	83,73	53,49	33,48	33,51
O ₁₂	192	20,27	—	—	—
	948	100,00.			

Das Tetrabromoxyleucotin schmilzt schon bei 159° (uncorrigirt), gleicht jedoch im weiteren ganz der vorigen Verbindung.

Verhalten des Oxyleucotins zu Kalihydrat.

Kalihydrat wirkt in seiner wässerigen Lösung nicht auf Oxyleucotin ein, selbst beim Kochen nicht. Wird aber diese Substanz mit dem 4- bis 5-fachen Gewicht Kalihydrat geschmolzen, so bildet sich Hydrocoton, das in der Hauptsache abdestillirt, ferner etwas Wasserstoff und die folgenden Körper, die neben einem Rückhalt von Hydrocoton in der Schmelze enthalten sind: Cotogenin, Protocatechualdehyd, Protocatechusäure, Benzoësäure, Ameisensäure. Beim Ueber-sättigen der in Wasser gelösten Schmelze mit Schwefelsäure entweicht Kohlensäure, die wohl zum Theil ebenfalls vom Oxyleucotin derivirte. Von den Säuren ist die Protocatechusäure vorwiegend.

Die Zersetzung des Oxyleucotins dürfte daher in folgender Art stattfinden:



Dibenzoylhydrocoton.

Diese Substanz ist in dem Rohleucotin, das ist die dritte Fraction des oben genannten Krystallgemisches, enthalten. Dieser Rohstoff besteht im Wesentlichen aus Leucotin und Dibenzoylhydrocoton. Am besten gelingt die Abscheidung des letzteren Körpers aus diesem Gemisch, indem man dasselbe mit wenig Eisessig behandelt, in welchem sich das Leucotin sehr leicht löst, das Dibenzoylhydrocoton dagegen bedeutend schwieriger. Hat man auf solche Weise die größte Menge von Leucotin entfernt, so empfiehlt sich jetzt, daß man das Ungelöste einige Male aus Eisessig umkrystallisirt, wobei alsbald reines Dibenzoylhydrocoton erhalten wird. Die Reinheit dieser Substanz läßt sich nicht anders bemessen, als durch Ueberführung der Substanz in ihre Dibromverbindung.

Das reine Dibenzoylhydrocoton ist nach der Formel $C_{32}H_{32}O_8$ zusammengesetzt. Es ist krystallwasserfrei. Von der bei 100° getrockneten Substanz gaben :

0,2712 Grm. 0,7025 CO_2 und 0,142 H_2O .

	Berechnet für $C_{32}H_{32}O_8$		Gefunden
C_{32}	384	70,58	70,64
H_{32}	32	5,88	5,82
O_8	128	23,54	—
	544	100,00.	

Das Dibenzoylhydrocoton bildet weiße, meist wetzsteinförmig gekrümmte Prismen, welche bei 113° (uncorrigirt) schmelzen. Diese Schmelze erstarrt beim Erkalten strahlighkrystallinisch. In höherer Temperatur destillirt es nahezu unverändert.

Es löst sich sehr leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten. In Aether und Aceton löst es sich gut, sehr leicht in Chloroform, fast gar nicht in Petroläther. Eisessig löst es bei gewöhnlicher Temperatur spärlich, leicht jedoch beim Erhitzen.

Von concentrirter Schwefelsäure wird das Dibenzoylhydrocoton mit dunkelgelber Farbe, von concentrirter Salzsäure allmählig mit gelber Farbe, insbesondere beim Erwärmen gelöst. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Erwärmen rasch in ein blaugrünes Harz und giebt damit eine gleich gefärbte Lösung, welche sich auf Zusatz von Wasser trübt.

Es löst sich wenig in kochendem Wasser und scheidet sich daraus beim Erkalten vollständig wieder ab. Anscheinend nicht besser löst es sich in heisser Kalilauge, aus welcher es sich bei deren Erkalten ebenfalls wieder abscheidet. Ammoniak übt in keiner Weise einen Einfluss auf diese Verbindung aus.

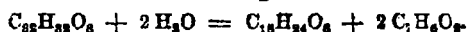
Mit Eisenchlorid giebt ferner die alkoholische Lösung der Substanz keine Färbung. Beim Schmelzen der Substanz in der Silberschale mit Kalihydrat verflüchtigt sich ein erheblicher Theil derselben; der Rest wird aber zersetzt, wobei sich Benzoesäure und Hydrocoton bildet, wovon das letztere sich in der Regel verflüchtigt.

Wird jedoch der bezügliche Versuch in der Retorte ausgeführt, so gelingt die Zersetzung der Substanz in Hydrocoton und Benzoesäure ziemlich gut. Bei einem Versuche wurden beispielsweise 49,5 pC. Hydrocoton gewonnen. Von letzterem gaben

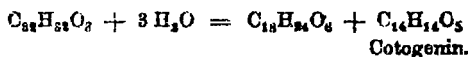
0,255 Grm. 0,600 CO_2 und 0,162 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6$	Gefunden
C	64,28	64,17
H	7,14	7,16
O	28,58	—
	<hr/> 100,00.	

Die Zersetzung der fraglichen Substanz durch Kalihydrat erfolgt mithin nach der Gleichung :



Nebenher läuft noch eine andere Reaction, die offenbar auf einer Umlagerung des Moleculs beruht und die Entstehung von Protocatechusäure zur Folge hat :



Es gelingt jedoch nicht, das Cotogenin zu gewinnen, offenbar weil die geringen Mengen davon, welche sich bei dieser Reaction bilden konnten, gleich weiter in Protocatechusäure übergeführt wurden. Diese Nebenreaction ist so unbedeutend, daß selbst von Protocatechusäure bei Anwendung von 2 Grm. Dibenzoylhydrocoton nur ein paar Krystalle erhalten werden konnten.

Wenn Dibenzoylhydrocoton mit concentrirter Salzsäure in geschlossenen Röhren mehrere Stunden lang auf 140° erhitzt wird, so bildet sich ebenfalls Benzoëssäure. Das andere Zersetzungsproduct konnte indeß nicht isolirt werden.

Es wurden ferner 2 Grm. Dibenzoylhydrocoton 6 Stunden lang in zugeschmolzenem Robre mit Essigsäureanhydrid auf 170° erhitzt, allein es konnte nicht die geringste Veränderung desselben bemerkt werden. Daraus könnte geschlossen werden, daß dieser Aether kein freies Hydroxyl enthalte. Allein dieser Schluss ist deshalb verfrüht, weil das Hydrocoton selbst bisher der Einführung der Acetylgruppe in dasselbe hartnäckig Widerstand geleistet hat.

Dibromdibenzoylhydrocoton.

Dibenzoylhydrocoton wurde bei gelinder Wärme in Eisessig gelöst und zu dieser Lösung sofort Brom gebracht, bis dasselbe nicht sofort mehr absorbirt wurde. Währenddem erfolgte eine reichliche Krystallisation des Bromproducts, das man aus kochendem Alkohol umkrystallisirte.

Dasselbe ist wasserfrei. Von dieser Verbindung gaben
 0,2498 Grm. 0,4995 CO₂ und 0,095 H₂O.
 0,2425 „ 0,122 AgBr.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{32}H_{30}Br_2O_8$, welche

	verlangt		gefunden
C_{32}	384	54,70	54,68
H_{30}	30	4,27	4,28
Br_2	160	22,79	23,16
O_8	128	18,24	—
	702	100,00.	

Das Dibromdibenzoylhydrocoton bildet zarte weisse, bei 147° (uncorrigirt) schmelzende Prismen, leicht löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Aether, schwer löslich in diesen kalten Flüssigkeiten. Chloroform und Eisessig lösen es mässig, leicht aber beim Erwärmen. Von concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen nicht gefärbt, wenigstens nicht blaugrün.

Tetrabromdibenzoylhydrocoton.

Wird die vorbeschriebene Substanz in chloroformischer Lösung und bei mässigem Erwärmen mit einem Ueberschuss von Brom behandelt, so wird das Tetrabromdibenzoylhydrocoton erhalten, welches beim Verdunsten der Lösung krystallinisch zurückbleibt. Dieser Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst, aus welchem es sich in grossen, bei 84° (uncorrigirt) schmelzenden octaëdrischen Krystallen abscheidet.

Von dieser Substanz gaben

0,2597 Grm. 0,4285 CO_2 und 0,079 H_2O .

0,268 „ 0,2315 AgBr.

	Berechnet		Gefunden
C_{32}	384	44,65	45,00
H_{28}	28	3,27	3,37
Br_4	320	37,21	37,47
O_8	128	14,87	—
	860	100,00.	

Das Tetrabromdibenzoylhydrocoton löst sich leicht in heissem, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und

Aether. Von concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen weder blaugrün gefärbt, noch gelöst.

Hydrocotoïn.

Das Hydrocotoïn bleibt in der harzigen Mutterlauge gelöst, aus welcher sich Paracotoïn, Leucotin, Oxyleucotin und Dibenzoylhydrocoton abgeschieden haben. Es kann dieser harzigen Masse am besten mittelst verdünnter Natronlauge entzogen werden. Wird dann diese Lösung mit Salzsäure übersättigt, so entsteht ein röthlicher harziger Niederschlag, welchen man in wenig kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirt alsdann das Hydrocotoïn, welches durch Umkrystallisiren aus verdünntem heissen Alkohol gereinigt wird.

Das Hydrocotoïn wird aus concentrirter alkoholischer Lösung in blafsgelben grossen Prismen, aus verdünnter Lösung in zarten, oft fünf und mehr Centimeter langen dünnen Nadeln erhalten. Letztere sind jedoch sehr spröde, so dafs sie beim Einsammeln in der Regel zerbrechen. Es löst sich spärlich in Petroläther, gut in gewöhnlichem Aether und namentlich leicht in Chloroform und Aceton. Es reagirt vollkommen neutral. Wenn es mit concentrirter Natronlauge erhitzt wird, so schmilzt es darin, ohne sich mit der Lauge zu vermischen; erst auf Zusatz von Wasser löst es sich auf, wird aber auf Zufügen von neuen Mengen gesättigter Natronlauge abermals gefällt. Es löst sich ebenfalls in heifsem Ammoniak; allein es scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum grössten Theile wieder in Krystallen ab.

Bleizuckerlösung bewirkt in der ammoniakalischen Lösung einen gelben amorphen Niederschlag, welcher sich beim Auswaschen mit Wasser löst und zersetzt. Beim Verbrennen verbreitet derselbe einen an Hyacinthen erinnernden Geruch.

Es zeigt im Polariskop bei $p = 2$, $t = 15$ und $l = 220$ in chloroformischer Lösung keine Ablenkung.

Mit Eisenchlorid giebt es dieselbe dunkelbraunrothe Färbung, wie das Cotoin und Dicotoin.

Von concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen mit blutrother Farbe gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann ein rothes Harz aus, welches sich in Alkohol mit blutrother Farbe löst.

Concentrirte Schwefelsäure löst es ferner mit dunkelgelber Farbe.

Das Hydrocotoin schmilzt bei 99° , demnach auch in kochendem Wasser, in welchem es sich aber etwas auflöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet es sich nach vorheriger milchiger Trübung in kleinen, fast weissen Prismen ab.

Die große Uebereinstimmung, welche zwischen mehreren Reactionen des Cotoins und der in Rede stehenden Substanz stattfindet, ließ uns vermuthen, daß in der fraglichen Substanz eine Hydroverbindung des Cotoins vorliegt; allein die nähere Untersuchung hat ergeben, daß diese Substanz nach der Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zusammengesetzt ist und daß mithin die vermuthete Beziehung zwischen beiden Substanzen nicht statt hat. Dessen ungeachtet glauben wir, die für diese Substanz gebrauchte Bezeichnung „Hydrocotoin“ beibehalten zu sollen.

Bei der Analyse des Hydrocotoins wurden erhalten von

I. 0,2688 Grm. bei 90° getrockneter Substanz 0,6745 CO_2 und 0,129 H_2O .

II. 0,2770 Grm. im Exsiccator getrocknet 0,705 CO_2 und 0,138 H_2O .

	Verlangt für $C_{15}H_{14}O_4$		Gefunden	
			I.	II.
C_{15}	180	69,38	69,69	69,41
H_{14}	14	5,42	5,43	5,53
O_4	64	25,20	—	—
	258	100,00.		

Die von uns früher dafür in Vorschlag gebrachte Formel verlangt 69,42 pC. C und 5,26 pC. H.

Monobromhydrocotoïn.

Das Hydrocotoïn wurde in chloroformischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Monobromhydrocotoïn scheidet sich zunächst in blafsgelben Nadeln ab, welche sich aber alsbald in körnige Krystalle umsetzen. Von dieser bei 100° getrockneten Substanz gaben

0,2404 Grm. 0,467 CO₂ und 0,0845 H₂O.

0,2120 „ 0,120 AgBr.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ BrO ₄		Gefunden
C ₁₅	180	53,41	52,97
H ₁₃	13	3,85	3,90
Br	80	23,73	24,08
O ₄	64	19,01	—
	337	100,00.	

Das Monobromhydrocotoïn bildet blafsgelbe Nadeln und körnige Krystalle; letztere sind sehr kurze monoklinische Prismen, an den Enden durch Domen begrenzt. Es schmilzt bei 147° C. (uncorrigirt), löst sich gut in Aether, besonders leicht in Chloroform und heissem Alkohol, während kalter Alkohol es sehr wenig löst. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraunroth. In kalter concentrirter Salpetersäure löst sich das Monobromhydrocotoïn nicht auf; beim Erwärmen schmilzt es darin und löst sich dann darin zum geringen Theile, eine gelbliche Lösung bildend, die sich beim Erkalten milchig trübt und schliesslich Oeltröpfchen abscheidet.

Dibromhydrocotoïn.

Die vorige Verbindung wird in chloroformischer Lösung von Neuem mit Brom, jedoch bei gelinder Wärme behandelt, wobei sich abermals Bromwasserstoff entwickelt, oder es wird

sogleich die schwach erwärmte chloroformische Lösung von Hydrocotoïn mit einem Ueberschuß von Brom vermischt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand wird nach dem Abwaschen mit Wasser, um nach Thunlichkeit die anhaftende Bromwasserstoffsäure zu entfernen, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, wobei die gesuchte Substanz in hübschen wasserfreien, bei 95° (uncorrigirt) schmelzenden Prismen erhalten wird. Von dieser Substanz gaben

0,2945 Grm. bei 100° getrocknet 0,467 CO₂ und 0,078 H₂O.

0,2547 „ im Exsiccator getrocknet 0,2315 AgBr.

	Berechnet für <u>C₁₅H₁₂Br₂O₄</u>		Gefunden
C ₁₅	180	43,26	43,24
H ₁₂	12	2,88	2,93
Br ₂	180	38,46	38,67
O ₄	64	15,40	—
	416	100,00.	

Das Dibromhydrocotoïn krystallisirt aus Alkohol in derben sechsseitigen, an den Enden rechtwinkelig durch Pinakoïde abgestumpften schwefelgelben Prismen, leicht löslich in Chloroform, Aether, Eisessig und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, fast unlöslich in kochendem Wasser. Die alkoholische Lösung der Substanz färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelbraunroth. In heisser concentrirter Salpetersäure schmilzt es, allmählig ein röthlich-gelbes Harz bildend.

Acetylhydrocotoïn.

Hydrocotoïn wurde mit Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren 10 Stunden lang auf 150° erhitzt, hierauf das Essigsäureanhydrid entfernt und der Rückstand in heissem Alkohol aufgelöst, worauf baldige Krystallisation der neuen Verbindung erfolgte. Auch als die Temperatur in einem

zweiten Versuche 6 Stunden lang auf 170° erhalten wurde, entstand die gleiche Verbindung.

Bei der Analyse der im Exsiccator getrockneten Verbindung gaben

0,2485 Grm. 0,6075 CO₂ und 0,118 H₂O.

	Berechnet für $C_{17}H_{12}(C_2H_5O)_4$		Gefunden
C ₁₇	204	68,00	68,04
H ₁₂	16	5,38	5,38
O ₈	80	26,67	—
	300	100,00.	

Das Acetylhydrocotoïn löst sich sehr leicht in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen Prismen, welche bei 83° (uncorrigirt) schmelzen. Die alkoholische Lösung der in Rede stehenden Substanz wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dagegen zeigt das Acetylhydrocotoïn gegen heisse concentrirte Salpetersäure noch das gleiche Verhalten, wie das Hydrocotoïn. Das Acetylhydrocotoïn löst sich ferner sehr leicht in Chloroform und Aether, weniger gut in Eisessig und fast gar nicht in Petroläther.

Monobromacetylhydrocotoïn.

Acetylhydrocotoïn wurde in seiner Auflösung in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur mit einem kleinen Ueberschuss von Brom behandelt. Währenddem erfolgte eine reichliche Abscheidung von Krystallen. Diese wurden abfiltrirt und durch Umlösen aus kochendem Alkohol gereinigt. Hiervon gaben

0,227 Grm. bei 100° getrocknet 0,1125 AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}(C_2H_5O)BrO_4$	Gefunden
Br	21,10	21,09.

Das Monobromacetylhydrocotoïn krystallisirt in weissen kurzen, bei 166° C. (uncorrigirt) schmelzenden Prismen. Es löst sich leicht in Chloroform und kochendem Alkohol, sehr

wenig in kaltem Alkohol und ist fast unlöslich in Petroläther. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Verhalten des Hydrocotoïns zu Kaliumhydroxyd.

Beim Erhitzen von 1 Th. Hydrocotoïn mit 5 Th. Stangenkali und etwas Wasser in der Silberschale tritt allmählig eine Verbindung von Kalium und Hydrocotoïn ein, daran erkenntlich, daß die vorher flüssige Masse plötzlich fest wird. Beim weiteren Erhitzen wird die Masse abermals flüssig und endlich wieder fest, wobei sich jedoch deren Farbe von Gelb in Weiß abändert. Wird nun die Schmelze in Wasser gelöst, so erzeugt überschüssige Salzsäure in derselben einen reichlichen Niederschlag, der nichts weiter als Benzoësäure ist. Von der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Säure gaben 0,2121 Grm. 0,532 CO_2 und 0,0995 H_2O = 68,40 pC. C und 5,21 pC. H.

Benzoësäure verlangt 68,85 pC. C und 4,92 pC. H.

Außer Benzoësäure war in der Schmelze keine organische Substanz mehr enthalten.

Wird die Substanz mit Kalihydrat in einer Retorte geschmolzen, so destillirt anfänglich eine sehr kleine Menge Hydrocoton über.

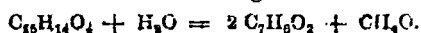
Diese Zersetzung findet ihren Ausdruck in der Gleichung :



Eigentlich war die Verbindung $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_8$ zu erwarten, oder wenn man für das Hydrocoton die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8 = 2 \text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ zuläßt, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_8$.

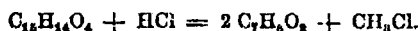
Allein der Umstand, daß Kalium in das Molecul des Hydrocotoïns eintritt und es gegen den Einfluß der Temperatur beständiger macht, bedingt zur Zersetzung desselben eine höhere Temperatur, bei welcher offenbar eine theilweise Umlagerung der Atomgruppe stattfindet.

Diese Umlagerung könnte wohl derart sein, dafs dann aus dem Hydrocotoin Benzoësäure und Methylalkohol entstehe, entsprechend der Gleichung :



Indefs gelang es noch nicht, das zweite Zersetzungsproduct, den Methylalkohol, direct nachzuweisen.

Dagegen sprechen anderweitige Merkmale für die Richtigkeit dieser Gleichung. Wird nämlich das Hydrocotoin mit concentrirter Salzsäure eingeschlossen einige Stunden auf 140° erhitzt, so bildet sich in geringen Mengen ein Gas, das in seinen Eigenschaften mit dem Chlormethyl übereinkommt. Neben diesem Gas entstand Benzoësäure und eine gelb färbende Substanz, letztere jedoch in sehr geringen Mengen. Wir denken uns daher die Zersetzung des Hydrocotoins durch Salzsäure im Wesentlichen durch folgende Gleichung ausgedrückt :



Piperonylsäure.

Bei der Behandlung der mit Aether extrahirten Paracotorinde mit Kalk und Wasser, Uebersättigen der basischen Lösung mit Salzsäure und Ausschütteln derselben mit Aether gehen in letzteren mehrere Substanzen über, welche beim Verdunsten oder Destilliren des Aethers insgesamt als eine halbkrySTALLINISCHE Masse zurückbleiben. Wird nun diese Masse in kochendem Alkohol gelöst, so krystallisirt beim Erkalten derselben eine Säure, welche sich als identisch mit Piperonylsäure erwiesen hat. Die gleiche Säure wird gewonnen, wenn man die „echte Cotorinde“ in der gleichen Weise behandelt. Jedoch konnte der Nachweis in letzterem Falle nur qualitativ geliefert werden.

Um dann die fragliche Säure, die wir aus einer gröfseren Menge Paracotorinde (etwa 500 Kgrm.) darstellten, vollstän-

dig rein zu erhalten, haben wir es für gut befunden, dieselbe in das gut krystallisirende Kaliumsalz überzuführen, dieses aus möglichst wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen und endlich aus der wässerigen Lösung des Salzes die Säure durch Salzsäure zu fällen.

Die fragliche organische Säure zeigt nun den Schmelzpunkt von 229° C. (uncorrigirt), sublimirt aber schon bei etwa 210° , falls das Erhitzen derselben sehr langsam erfolgte. Wird die Säure rasch erhitzt, so tritt sofortige Sublimation derselben ein, welche namentlich im Wasserstoffstrom sehr gut von statten geht. Dabei bildet sich weder Kohlensäure, noch Wasser, noch tritt sonst Zersetzung ein. Die Säure krystallisirt wasserfrei. Bei der Analyse derselben wurden erhalten von

- I. 0,2747 Grm. bei 100° getrocknet 0,5825 CO_2 und 0,0945 H_2O .
 II. 0,2925 " " " " 0,622 " " 0,1005 "

	Verlangt für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$		Gefunden	
			I.	II.
C_9	96	57,83	57,83	57,99
H_8	8	3,61	3,82	3,81
O_4	64	38,56	—	—
	168	100,00.		

Verschiedene Eigenschaften dieser Säure sind schon durch Fittig und Mielck *) angegeben worden, so daß wir uns darüber kurz fassen können.

Wird die Säure mit Chloroform und Brom bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, so erfolgt keine Aufnahme des letzteren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie ferner nicht verändert. Ingleichen erfolgt keine Aufnahme von Wasserstoff, wenn das piperonylsaure Kalium in wässriger Lösung mit Natriumamalgaam behandelt wird.

*) Diese Annalen 153, 40.

Wird ferner die Säure mit Kaliumpermanganatlösung gekocht, so bleibt die organische Substanz unverändert; erst wenn man Schwefelsäure hinzufügt erfolgt Zersetzung derselben. Doch gelang es uns nicht, die bezüglichen Zersetzungsproducte zu isoliren.

Concentrirte Schwefelsäure löst die Säure mit gelber Farbe auf. Jedoch verdunkelt sich diese Farbe sehr rasch, namentlich beim schwachen Erwärmen und nun scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein dichter gelber amorpher Niederschlag ab, welcher viel Aehnlichkeit mit den in den Coto-rinden abgelagerten färbenden Materien hat. In der wässrigen Lösung befindet sich alsdann Protocatechusäure, welche durch Ausschütteln der Lösung mit Aether gewonnen werden kann.

Concentrirte Salpetersäure greift die Säure energisch an und bildet damit unter anderem mehrere nitrirte Substanzen, welche weiter unten beschrieben werden sollen.

Die Piperonylsäure bildet mit den Basen meist recht gut krystallisirende Salze, von denen schon mehrere von Fittig und Mielck dargestellt und untersucht wurden. Wir haben uns mit den folgenden Verbindungen näher befaßt.

Kaliumsalz. — Doppelt-kohlensaures Kalium wird mit etwas Wasser und einem kleinen Ueberschuß von Piperonylsäure gekocht. Die nach dem Erkalten erhaltene Lösung wird klar filtrirt und bei mäßiger Temperatur auf ein kleines Volumen eingedampft, worauf das Salz in langen Nadeln krystallisirt.

Von der lufttrockenen Verbindung gaben

0,302 Grm. bei 120° 0,0245 H₂O und beim Verbrennen 0,119 SO₄K₂.

Verlangt für $C_6H_5O_4K + H_2O$		Gefunden
K	17,54	17,71
H ₂ O	8,10	8,11.

Natriumsalz, in ähnlicher Weise wie das vorstehende Salz dargestellt, wird in weissen krystallinischen Krusten erhalten, welche sich sehr leicht in kaltem Wasser lösen. Von dem lufttrockenen Salze gaben

0,4025 Grm. bei 120° 0,0335 H₂O und beim Verbrennen 0,1455 SO₄Na₂.

	Verlangt für C ₈ H ₅ O ₄ Na + H ₂ O	Gefunden
Na	11,18	11,71
H ₂ O	8,73	8,72.

Bei der trockenen Destillation dieses Salzes im Wasserstoffstrome entweichen ziemliche Mengen von Gasen, darunter etwas Kohlensäure; es bildet sich ferner Brenzcatechin und ein gelbliches Oel, welch' letzteres im Wasser untersinkt und wohl *Methylenbrenzcatechin* ist und bleibt Kohle und Natriumcarbonat zurück.

Ammoniumsalz, durch Auflösen der Säure in Ammoniak und freiwilliges Verdunsten der Lösung erhalten, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser sich leicht lösenden Nadeln.

Da sich gleichzeitig etwas freie Piperonylsäure abschied, so wurde von der Analyse des fraglichen Salzes vorerst abgesehen.

Baryumsalz. — Barytwasser wurde in der Wärme mit Piperonylsäure neutralisirt, worauf beim Erkalten der Lösung das Baryumsalz in glänzenden weissen Blättchen krystallisirte. Wird das Baryumsalz der Destillation unterworfen, so entweicht anfänglich das Krystallwasser, später aber eine Substanz, welche Brenzcatechin zu sein scheint.

Von dem fraglichen Salz gaben

a) *lufttrocken* :

I. 0,495 Grm. Substanz bei 150° C. 0,0185 H₂O.

II. 0,7285 " " " " 0,0250 "

b) *Bei 150° getrocknet* :

III. 0,3385 Grm. 0,168 SO₄Ba.

IV. 0,4735 " 0,2365 "

	Verlangt für $(C_8H_5O_4)_2Ba + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	8,71	8,76	8,45
	$(C_8H_5O_4)_2Ba$	III.	IV.
Ba	29,82	29,11	29,88.

Calciumsalz. — In der wässrigen Lösung von Chlorcalcium entsteht durch piperonylsaures Kalium ein weißer krystallinischer Niederschlag, welcher aus seideglänzenden Nadeln besteht und sich bei 15° in 161 Th. Wasser löst.

Bei der Analyse wurden erhalten von

0,8468 Grm. Substanz bei 120° 0,0433 H₂O und beim Verbrennen 0,1105 SO₄Ca.

	Verlangt für $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
Ca	9,43	9,38
3 H ₂ O	12,78	12,50.

Bleisalz. — Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Bleizuckerlösung einen weißen amorphen Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen zum Theil löst, während der ungelöste Theil schmilzt. Beim Erkalten der Lösung krystallifirt das Salz in kleinen weißen Nadeln. Werden beide Lösungen gleich anfänglich erwärmt angewendet, so entsteht beim Vermischen derselben sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag.

Davon gaben

0,284 Grm. (lufttrocken) bei 120° 0,009 H₂O und beim Verbrennen 0,1565 SO₄Pb.

	Verlangt für $(C_8H_5O_4)_2Pb + H_2O$	Gefunden
Pb	87,29	87,64
H ₂ O	3,24	3,16.

Kupfersalz. — Dasselbe wurde durch Wechselersetzung von Kaliumsalz und Kupfervitriol in erwärmter wässriger Lösung als ein schön grüner Niederschlag erhalten. Von dem lufttrockenen Salze gaben bei 130°

I. 0,4495 Grm. 0,019 H₂O.

II. 0,4195 " 0,017 " und beim Verbrennen 0,031 CuO.

Verlangt für (C ₈ H ₅ O ₄) ₂ Cu + H ₂ O		Gefunden	
		I.	II.
Cu	15,41	—	15,38
H ₂ O	1,37	4,22	4,05.

Das neutrale Kupfersalz ist nahezu unlöslich in kochendem Alkohol und Wasser. Durch *kochendes Wasser* wird es indess allmählig in ein *basisches Kupfersalz* und Piperonylsäure zerlegt, wovon die letztere durch kochendes Wasser, in welchem sie sich etwas löst, beseitigt werden kann (I.). Man erhält das *basische Kupfersalz* sogleich, wenn man eine kochend heisse verdünnte Lösung des Kaliumsalzes mit wenig Kupfervitriollösung vermischt (II.). Die zu diesen Analysen dienenden Präparate wurden bei 120° getrocknet. Dann gaben

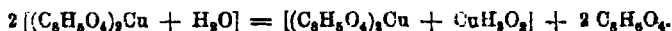
I. 0,8305 Grm. Salz 0,1055 CuO.

II. 0,8125 " " 0,1008 "

Diese Resultate führen zur Formel (C₈H₅O₄)₂Cu + CuH₂O₂, welche

		gefunden	
		I.	II.
2 Cu	verlangt 25,83	25,45	26,75.

Dieses Salz entsteht offenbar nach folgender Gleichung :



Silbersalz. — Durch Wechselersetzung des Kaliumsalzes und Silbersalpeter bei gelinder Wärme und in verdünnter wässriger Lösung erhalten, ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich in heissem Wasser etwas auflöst und daraus beim Erkalten wieder in mikroskopischen Krystallen anschießt. Es enthält kein Krystallwasser.

0,6198 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2447 Ag.

	C ₈ H ₅ O ₄ Ag	Versuch
Ag	39,52	39,48.

Chininsalz wurde durch Wechselersetzung von Baryumsalz und Chininsulfat in heisser wässriger Lösung erhalten.

Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt dieses Salz in kleinen weissen Nadeln, welche sich in heissem Wasser ziemlich leicht lösen, bei 12° C. jedoch 733 Th. Wasser zur Lösung erfordern.

0,2485 Grm. bei 120° getrockneter Substanz gaben 0,6145 CO₂ und 0,134 H₂O.

I. 0,2583 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° 0,0098 H₂O.

II. 0,5125 " " " " " " 0,0185 "

	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_2O_2 \cdot C_8H_8O_4$		Gefunden
C ₃₈	336	68,57	68,82
H ₃₀	20	6,14	6,11
N ₂	28	5,72	—
O ₆	96	29,57	—
	490	100,00.	

	Berechnet für $C_{30}H_{24}N_2O_2 \cdot C_8H_8O_4 + H_2O$		Gefunden	
H ₂ O	18	8,54	I. 3,86	II. 3,61.

Conchininsalz wurde in ähnlicher Weise wie das vorige Salz erhalten. Beim Erkalten der wässerigen Lösung trat indeß milchige Trübung derselben ein und schied sich das Salz amorph ab. Auch beim Auflösen desselben in Alkohol und langsamem Verdunsten desselben wurden keine Krystalle erhalten.

Aethyläther wird in der Weise erhalten, daß man in die Auflösung von Piperonylsäure in 97 volumprocentigem Alkohol trockenes Salzsäuregas leitet, nach einigem Kochen der Lösung den Alkohol entfernt, den Rückstand mit Aether extrahirt, diese Lösung mit wässriger Sodalösung wäscht und nun die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, endlich den Rückstand im Exsiccator austrocknet.

Der Aethyläther bildet eine leicht bewegliche, das Licht stark brechende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von äußerst angenehmem fruchtätherartigem Geruche, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Diese Lösung verändert blaues Lackmus-

papier nicht. Der Aether scheint bei hoher Temperatur unverändert destilliren zu können.

Bei der Analyse gaben

0,2066 Grm. Substanz, welche längere Zeit einer Temperatur von 90° ausgesetzt war, 0,472 CO₂ und 0,098 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₈ O ₄ · C ₂ H ₆		Gefunden
C ₁₀	120	61,85	62,80
H ₁₀	10	5,15	5,27
O ₄	64	28,00	—
	194	100,00.	

Der Aether löst sich mit gelber Farbe in concentrirter Schwefelsäure. Diese Lösung färbt sich rasch dunkelbraun-gelb, namentlich beim Erwärmen. Auf Zusatz von Wasser erfolgt die Abscheidung einer gelben amorphen Substanz in reichlicher Menge.

Der Aether verdampft schon bei 100°, wenn derselbe in flachem Gefäße erhitzt wird; erfolgt das Erhitzen in der Retorte, so kocht die Flüssigkeit bei etwa 170°, allein es gehen nur wenige Tropfen über. Auch wenn die Temperatur auf 200° gesteigert wird, so erfolgt noch keine eigentliche Destillation. Im Wasserstoffstrom läßt sich aber die Substanz gut überdestilliren.

Mit Ammoniak konnte aus dem Aether kein Amid, mit Brom kein Substitutionsproduct erhalten werden.

Nitropiperonylsäure.

Concentrirte Salpetersäure ($\delta = 1,18$) löst beim Erwärmen die Piperonylsäure auf und verwandelt sie unter schwacher Entwicklung von rothen Dämpfen in Nitropiperonylsäure, die bei sofortigem Erkalten der Lösung auskrystallisirt. Zu gleicher Zeit aber entwickelt sich etwas Kohlensäure und bildet sich Mononitromethylenbrenzcatechin.

Dieselbe Nitrosäure entsteht, wenn Piperonylsäure in kleinen Mengen in mit Eis abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen wird. Dabei löst sich die Piperonylsäure unter Zischen und schwacher Gasentwicklung auf. Nach Beendigung der Nitrirung wird die rothe Lösung in kleinen Mengen in kaltes Wasser eingetragen, wobei ein krystallinischer Niederschlag entsteht, der ein Gemisch von Nitropiperonylsäure und Dinitromethylenbrenzcatechin ist.

Sorgt man beim Nitriren nicht für hinlängliche Abkühlung, so findet eine äußerst heftige Reaction statt, wobei Ströme von Gas sich entwickeln und die organische Substanz anderweitig zersetzt wird. Namentlich bilden sich Oxalsäure und Kohlensäure.

Man gewinnt aus den obigen Gemischen die Nitrosäure, indem man dieselben in gelinder Wärme mit einem kleinen Ueberschuss von Kalidicarbonat behandelt, wobei die erwähnten Nebenproducte ungelöst zurückbleiben. Die klar filtrirte wässrige Lösung wird nun auf ein geringes Volumen eingedampft, worauf beim Erkalten das Kaliumsalz krystallisirt. Dasselbe wird von der Mutterlauge getrennt und in heisser wässriger Lösung mit Salzsäure zersetzt. War diese Lösung concentrirt, so entsteht sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, während aus verdünnter Lösung erst beim Erkalten Abscheidung der Säure erfolgt und zwar in hübschen blafsgelben Nadeln.

Die Säure löst sich etwas in kochendem Wasser; diese Lösung trübt sich beim Erkalten milchig und liefert endlich die Säure ebenfalls in Nadeln. In allen Fällen scheidet sich diese Nitrosäure wasserfrei ab.

Die bei 100° getrocknete Substanz gab von
0,2108 Grm. 0,8515 CO₂ und 0,0455 H₂O,
entsprechend der Formel C₈H₅(NO₂)O₄, welche

	verlangt		gefunden
C ₈	96	45,30	45,47
H ₈	5	2,36	2,39
N ₈	14	6,64	—
O ₈	96	45,50	—
	211	100,00.	

Die Säure schmilzt bei 172° (uncorrigirt) und verpufft bei höherer Temperatur. Sie löst sich, wie angeführt, in kochendem Wasser etwas auf, leicht jedoch in Alkohol und Aether und giebt in diesen Lösungen mit Eisenchlorid keine Reaction. Sie reagirt in ihren Lösungen in Wasser oder Alkohol sauer und neutralisirt Alkalien vollständig, wobei sie beständige Salze bildet. Wird aber deren wässrige Lösung mit einem Ueberschufs von Alkali versetzt, so tritt Dunkel-färbung derselben ein. Kocht man sie mit einem starken Ueber-schufs von Kalilauge, so färbt sich die Lösung, welche anfangs gelb war, rasch purpurroth. Diese Farbe verschwindet auf Zufügen eines Ueberschusses von Salzsäure, wobei sich zweierlei Krystalle bilden, nämlich concentrisch gruppirte Nadeln, welche offenbar die noch unveränderte Nitrosäure sind und kleine sechsseitige Blättchen.

Wir haben mehrere Salze dieser Säure dargestellt und weiter untersucht, welche durchgehends beim Erhitzen äußerst lebhaft abbrennen.

Kaliumsalz krystallisirt in blafsgelben Nadeln, welche sich sehr leicht in kaltem, noch leichter in heifsem Wasser lösen.

Von der lufttrockenen Substanz gaben

0,4556 Grm. bei 120° 0,0145 H₂O, sowie beim Verbrennen 0,1545 SO₄K₂.

	Berechnet für	Gefunden
	2 (C ₈ H ₄ (NO ₂)O ₄ · K) + H ₂ O	
2 K	15,18	15,24
H ₂ O	8,47	8,18.

Kupfersalz, durch Wechselersetzung des Kaliumsalzes mit Kupfervitriol in heifser wässriger Lösung erhalten, ist ein krystallinischer, aus äpfelgrünen glänzenden Blättchen bestehender Niederschlag.

- I. 0,3423 Grm. lufttrockener Substanz gaben bei 120° 0,0438 H₂O.
 II. 0,2380 " " " " " " 0,0310 "
 und beim Verbrennen 0,0337 CuO.

	Verlangt für (C ₅ H ₄ [NO ₂ O ₄) ₂ Cu + 4H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
Cu	11,34	—	11,28
4 H ₂ O	12,97	12,79	13,02.

Bleisalz wird durch Wechselersetzung des Kaliumsalzes und Bleiacetat in heifser wässriger Lösung in gelben glänzenden Nadeln erhalten, welche fast unlöslich in Wasser sind.

0,8005 Grm. lufttrockene Substanz gaben bei 120° 0,0076 H₂O und beim Verbrennen 0,1415 SO₄Pb, entsprechend der Formel (C₅H₄[NO₂O₄)₂Pb + H₂O, welche

	verlangt	gefunden
Pb	32,19	32,16
H ₂ O	2,79	2,53.

Silbersalz, in ähnlicher Weise wie das vorige Salz erhalten, bildet kurze gelbe Nadeln oder schöne gelbe Blättchen, letztere dann, wenn die Fällung aus sehr verdünnter heifser Lösung stattfand. Es enthält kein Krystallwasser.

Von 0,3865 Grm. bei 120° getrockneter Substanz wurden 0,1742 AgCl erhalten, entsprechend der Formel C₅H₄(NO₂)O₄Ag, welche

	verlangt	gefunden
Ag	33,96	33,97.

Mononitromethylenbrenzcatechin.

Diese Substanz bleibt bei der Behandlung des mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen Gemisches mit mäßig erwärmter Kalidicarbonatlösung ungelöst zurück. Dieser Rückstand wird dann in kochendem Wasser gelöst, worauf sich beim Erkalten die neue Verbindung in zarten gelben Nadeln

abscheidet, welche nach dem Trocknen eine lockere Masse darstellen.

Die fragliche Verbindung krystallisirt wasserfrei; sie schmilzt bei 146° , verflüchtigt sich indeß schon bei 90 bis 100° , wobei ein lebhaft an Nitrobenzol erinnernder Geruch bemerkbar wird. Beim vorsichtigen Erhitzen kann sie unverändert sublimirt werden. Mit Zinn und Salzsäure giebt diese Verbindung eine Amidobase, die später näher beschrieben werden soll.

Wird zur heißen wässerigen Lösung dieser Substanz etwas Natron- oder Kalilauge gebracht und diese Lösung länger erhitzt, so färbt sie sich endlich blutroth. Falls dieses Erhitzen nicht zu lange anhält, so krystallisirt beim Erkalten noch die unveränderte Substanz.

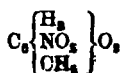
Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten; sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, weniger gut in Petroläther.

Bei der Verbrennung dieser Substanz wurden von $0,2066$ Grm. $0,382$ CO_2 und $0,0585$ H_2O erhalten.

Diese Zahlen führen zur Formel $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3\text{O}_3$, welche

	verlangt		gefunden
C ₇	84	50,29	50,42
H ₅	5	2,99	3,18
N	14	8,88	—
O ₃	64	38,34	—
	167	100,00.	

Da nun diese Substanz aus der Piperonylsäure unter Abspaltung von Kohlensäure entstand und die Piperonylsäure als Methylenbrenzcatechincarbonsäure aufzufassen ist, so ergibt sich, daß in dieser Substanz Nitromethylenbrenzcatechin vorliegt:



Dinitromethylenbrenzcatechin.

Dasselbe wird bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Piperonylsäure neben Mononitropiperonylsäure erhalten; es bleibt bei der Behandlung des erhaltenen Krystallgemisches mit Kaliumdicarbonatlösung ungelöst zurück und wird dann durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten.

Es bildet gelbe Blättchen, welche bei 101° (uncorrigirt) eine gelbe Schmelze geben, die beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt.

Zu Kalilauge verhält sich diese Substanz wie die vorherbeschriebene Verbindung. Wenn das Dinitromethylenbrenzcatechin mit Barytwasser gekocht wird, so färbt sich diese Lösung allmählig intensiv purpurroth, doch wird keine Barytverbindung erhalten.

In kochendem Wasser löst sich die Substanz gut, wenig in kaltem Wasser, mäßig in kaltem Alkohol, leicht dagegen in Aether und Chloroform.

Die fragliche Verbindung krystallisirt frei von Wasser.

Sie gab bei der Analyse von

0,381 Grm. im Exsiccator getrocknet 0,8825 CO_2 und 0,046 H_2O .

	Verlangt für $\text{C}_7\text{H}_4(\text{NO}_2)_2\text{O}_2$		Gefunden
C_7	84	89,62	89,25
H_4	4	1,88	2,21
N_2	28	13,21	—
O_2	96	45,29	
	212	100,00.	

Aetherisches Oel der Paracotorinde.

Bei dem Kochen der zerkleinerten Paracotorinde mit Wasser geht ein ätherisches Oel über, welches der Träger des eigenthümlichen Geruches dieser Rinde ist. Doch hält es äußerst schwer, auf solche Weise das Oel für sich zu ge-

winnen, weil ein Theil dieses Oeles bei sehr hoher Temperatur siedet. Bessere Resultate werden jedoch erzielt, wenn die Rinde überhitztem Wasserdampf ausgesetzt wird. Endlich läßt sich das Oel der Rinde auch mittelst Aether entziehen.

In letzterem Falle bleibt es mit Ausnahme einer kleinen Menge des flüchtigsten Antheils dieses Oeles, welche mit dem Aether abdestillirte, in dem Extracte oder Destillationsrückstande, aus welchem es nun mittelst kochendem Wasser abgetrieben werden kann. Wir haben auf solche Weise aus einer größeren Partie Paracotorinde circa 1 Kilo Oel erhalten können.

Das frisch bereitete Paracotoöl ist leicht beweglich, farblos, reagirt neutral und riecht äußerst angenehm. Es besitzt bei 15° ein specifisches Gewicht von 0,9275 und dreht bei derselben Temperatur in 100 MM. dicker Schicht die Ebene des polarisirten Lichtes 2,12° nach Links. Bei 78° fängt es an zu sieden, wobei geringe Mengen von Alkohol übergehen (wohl von dem früher angewandten Aether herrührend), dann steigt das Thermometer auf etwa 100°, wobei geringe Mengen von Wasser und Oel destilliren. Von nun ab steigt das Thermometer rasch auf 160°, bleibt bei dieser Temperatur etwas stationär, steigt dann auf etwa 170 bis 175°, hierauf auf 220 bis 235° und endlich auf 240 bis 250°. Bei der letzteren Temperatur (250°) bildeten sich indeß gelbliche Dämpfe, weshalb wir die Destillation nicht weiter fortsetzten. In der Retorte war alsdann eine dicke gelbe Masse enthalten, welche beim Erkalten zäh wurde und einen eigenthümlichen Geruch besaß, der keineswegs an den Geruch der fraglichen Rinde erinnerte. Wir haben diesen Rückstand nicht weiter untersucht.

Was die Quantitäten der einzelnen Fractionen betrifft, so mag die Fraction 220 bis 235° etwa die Hälfte des Paracotoöls ausmachen. Sehr gering ist die Menge des bei etwa 160° siedenden Oeles, von dem übrigens, wie oben angeführt, ein

Theil mit dem Aether überdestillirte und sich so der Gewinnung entzog.

Bei wiederholter fractionirter Destillation, bei welcher nicht nur der Siedepunkt der destillirenden Flüssigkeit als Kriterium für deren Reinheit galt, sondern auch deren optisches Verhalten, konnten wir nun aus dem Paracotole fünf charakteristische Substanzen abscheiden, welche wir durch die Bezeichnungen α -Paracoten, β -Paracoten, α -Paracotol, β -Paracotol und γ -Paracotol dem Namen nach unterscheiden wollen.

α -Paracoten.

Dasselbe ist ein leicht bewegliches, das Licht stark brechendes Oel, welches bei 160° (uncorrigirt) siedet. Es besitzt einen durchdringenden, aromatischen, an Bittermandelöl und Terpentinöl erinnernden Geruch, zeigt bei 15° C. ein spec. Gewicht von 0,8727 und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +9,34^{\circ}$. Alkoholzusatz steigert dieses Drehungsvermögen, so zwar, daß bei $p = 5$, $t = 15^{\circ}$ in der Auflösung in 97 vprocent. Alkohol $[\alpha]_D = +9,8^{\circ}$ beträgt. Trockenes Salzsäuregas wird von dem α -Paracoten nicht absorbirt, auch bildet letzteres mit Natriumdisulfit keine Verbindung. Von Kalilauge und Wasser wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure färbt es schön roth und scheidet allmählig ein Oel ab, welches blaue Fluorescenz zeigt.

Bei der Verbrennung des α -Paracotens wurden erhalten von :

I. 0,1868 Grm. Substanz 0,602 CO_2 und 0,1865 H_2O .

II. 0,218 „ von einer erneuten Destillation 0,709 CO_2 und 0,228 H_2O .

Die Dampfdichte wurde von Herrn Tod für I. zu 4,68 und 4,75, für eine folgende Destillation zu 4,94 und 5,05 und endlich für die abermalige Destillation (Analyse II.) zu 5,17 gefunden. Diese Differenzen in der Dampfdichtebestimmung

dürften wahrscheinlich davon herrühren, daß das Oel anfänglich noch etwas Wasser enthielt, das offenbar nur beim längeren Aufbewahren des Oeles durch Absorption aus der Luft in dasselbe hineingekommen sein konnte. Zur Analyse II. und zur betreffenden Dampfdichtebestimmung wurde frisch destilliertes Oel verwendet.

Wir leiten aus diesen Zahlen die Formel $C_{12}H_{18}$ für das α -Paracoten ab, welche eine Dichte von 5,28 verlangen würde (gefunden 5,17 bei II.) und :

	verlangt		gefunden	
			I.	II.
C_{12}	144	88,89	87,78	88,69
H_{18}	18	11,11	11,09	11,36
	162	100,00.		

β -Paracoten.

Das β -Paracoten ist ein leicht bewegliches Oel von schwachem angenehmem Geruche, besitzt ein spec. Gewicht von $d = 0,8846$ bei 15° und bei derselben Temperatur ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = -0,63^\circ$. Es dreht also die Ebene des polarisirten Lichtes, im Gegensatze zu dem früheren Kohlenwasserstoffe, schwach nach Links.

Sein Siedepunkt liegt bei 170 bis 172° (uncorrigirt).

Das β -Paracoten absorbiert trockenes Salzsäuregas nicht. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelrother Farbe, wobei allmählig ein blau fluorescirendes Oel abgeschieden wird. Die Dampfdichte wurde zu 4,82 und 4,84, im Mittel also zu 4,83 gefunden; die von uns für das β -Paracoten aufgestellte Formel $C_{11}H_{18}$ verlangt 4,87.

Die Analyse ergab von :

0,1975 Grm. Substanz 0,6885 CO_2 und 0,208 H_2O .

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	88	88,17
H_{18}	18	12	11,71
	150	100.	

Dafs das β -Paracoten bei einem kleineren Moleculargewicht als das α -Paracoten besitzt gleichwohl höher siedet, als dieses Oel, dürfte wohl durch die Structur beider Verbindungen bedingt sein, die nach dem bezüglichen optischen Verhalten zu urtheilen nicht gleicher Art ist.

α -Paracotol.

Das α -Paracotol siedet bei 220 bis 222°, ist ein schweres Oel, das bei $t = 15^\circ$ ein spec. Gewicht von 0,9262 hat. Es bricht das Licht ziemlich stark und lenkt die Ebene des polarisirten Lichtes nach Links ab, so zwar, dafs $[\alpha]_D = -41,87^\circ$ bei 15° C. beträgt. Es besitzt einen schwachen Geruch, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine salbenartige rothe Masse, mit concentrirter Salpetersäure ein gelbes Harz. An der Luft färbt es sich allmähig gelb. Brom wird äufserst lebhaft absorbirt, wobei sich das Oel nach und nach grün und schmutzig grau färbt.

Ueber seinen Siedepunkt hinaus erhitzt färbt es sich gelb und wird zum Theil zersetzt. Deshalb konnte die Dampfdichtebestimmung nur annähernde Werthe ergeben.

Gefunden wurde 6,17, während 7,18 berechnet wird.

Die Analyse ergab von :

0,2628 Grm. Substanz 0,790 CO_2 und 0,2575 H_2O , entsprechend der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}$, welche :

	verlangt		gefunden
C_{18}	180	81,81	81,98
H_{24}	24	10,90	10,88
O	16	7,29	—
	220	100,00.	

Das α -Paracotol würde daher isomer mit dem wasserfreien Cubebenöl sein, womit es auch im Uebrigen viel Aehnlichkeit hat.

β -Paracotol.

Die Abscheidung des β -Paracotols aus der zwischen 220 und 235° siedenden Fraction des Paracotoöls bot insofern einige Schwierigkeit dar, als dieses Oel mit dem vorigen sehr leicht zusammendestillirt bei einer Temperatur, welche zwischen 227 und 230° liegt. Nur dadurch war es möglich, das α -Paracotol zu beseitigen, dafs man das Gemisch noch etwas unter die Siedetemperatur des genannten Oels hielt, wobei dasselbe verdampft, ohne zu siedeu.

Das β -Paracotol siedet constant bei 236° (uncorrigirt); es ist ein farbloses Oel von schwachem aromatischem Geruche, bricht das Licht stark, besitzt bei 15° ein spec. Gewicht von $\delta = 0,9526$ und ein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = - 5,98^\circ$. Brom wird von dem Oel lebhaft absorbirt, dabei färbt sich das Oel anfänglich blau, dann schmutzig grün. Concentrirte Salpetersäure bildet beim Kochen unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein rothes Harz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe. Kalilauge, Ammoniak und Natriumdisulfit wirken nicht auf das β -Paracotol ein.

Die Dampfdichtebestimmung, welche 12,80 ergab, konnte nur annähernde Werthe liefern, da sich das β -Paracotol über seinen Siedepunkt hinaus erhitzt bald gelb färbt und theilweise zersetzt.

Die Elementaranalyse ergab von :

- I. 0,203 Grm. Substanz 0,6115 CO₂ und 0,1825 H₂O.
 II. 0,2245 „ „ 0,6765 „ „ 0,208 „

Als einfachste Formel ergibt sich hieraus C₁₄H₁₀O, welche aber im Hinblick auf die bei der Dampfdichtebestimmung erhaltenen Zahlen zu verdoppeln ist. Mithin ist das β -Paracotol nach der Formel C₂₈H₂₀O₂ zusammengesetzt. Diese Formel :

	verlangt		gefunden	
			I.	II.
C ₇₈	338	32,50	82,15	84,18
H ₄₀	40	9,80	9,98	10,04
O ₂	32	7,70	—	—
	408	100,00.		

γ-Paracotol.

Das *γ*-Paracotol siedet bei 240 bis 242° (uncorrigirt) und dreht die Ebene des polarisirten Lichtes ebenfalls nach Links. Jedoch ist diese Ablenkung sehr gering, denn es beträgt bei 15° C. $[\alpha]_D = -0,52^\circ$. Bei dieser Temperatur ist $d = 0,9650$.

Es besitzt einen äußerst schwachen, jedoch nicht unangenehmen Geruch, ist farblos, färbt sich aber an der Luft bald gelb, vermuthlich in Folge von Sauerstoffabsorption. Das *γ*-Paracotol verhält sich zu concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure, Kalilauge, Ammoniak und Natriumdisulfid ganz gleich wie das vorige Oel. Brom wird heftig absorbirt, indem zugleich jeder einfallende Tropfen einen Knall verursacht. Das Oel färbt sich dabei rasch blau, nach kurzem violettroth und endlich nach etwa zwölf Stunden dunkelgrün. Bei der Bestimmung der Dampfdichte, bei welcher wie auch in den vorhergehenden Fällen Diphenylamin zur Vergasung angewendet wurde, trat der gleiche Uebelstand wie bei *α*- und *β*-Paracotol ein, darin bestehend, daß sich ein Theil des Oeles zersetzte. Die bezüglichen Werthe, welche dabei erhalten wurden, nämlich 10,81, 10,88 und 11,35, können daher nur annähernd richtig sein.

Bei der Analyse wurden hingegen Zahlen erhalten, welche zur Formel C₂₈H₄₀O₂ führen. Es gaben nämlich :

- I. 0,198 Grm. Substanz 0,598 CO₂ und 0,1775 H₂O.
 II. 0,1965 „ „ 0,593 „ „ 0,1780 „

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C ₂₈	886	82,50	82,36	82,30
H ₄₀	40	9,80	9,96	9,78
O ₂	32	7,70	—	—
	408	100,00.		

Das γ -Paracotol ist daher ein Isomeres zu dem β -Paracotol, von welchem es sich durch ein etwas höheres spec. Gewicht, höheren Siedepunkt und geringeres optisches Drehungsvermögen unterscheidet.

Physiologische und therapeutische Wirkung der Cotorinden und ihrer Bestandtheile.

Wie Eingangs dieser Mittheilung berichtet wurde, so steht die echte Cotorinde in ihrer Heimath im Rufe eines sehr gut brauchbaren Medicamentes. Dr. v. Gietl fand, wie erwähnt, die alkoholische Tinctur dieser Rinde sehr nützlich bei Heilung gewisser Intestinalkrankheiten und kommt in Folge dieser Erfahrungen zu dem Schlusse: *dafs wir in der neuen (echten) Cotorinde ein Specificum gegen Diarrhöe in den verschiedensten Modificationen besitzen.*

Bezüglich der Rinde und der aus derselben erhaltenen alkoholischen Tinctur (1 : 9) theilt uns Herr Dr. Burkart mit, dafs erstere zu 0,5 bis 1,0 Grm. in den Magen gebracht Aufstossen, Uebelkeit, Brennen in der Magengegend und selbst Erbrechen verursacht. Bei Anwendung von 1 Grm. Rinde sei das Brennen im Magen ein sehr beträchtliches und halte selbst noch $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde an, nachdem das Pulver durch Erbrechen zumeist entfernt worden sei. Noch schlimmer wirkt die Tinctur. Der Geschmack derselben ist ein stark beissender und scharfer, bei Einreibung der Haut mit der Tinctur entsteht Hyperämie derselben, verbunden mit einem brennenden Gefühle. Innerlich verursacht die Cototinctur verschiedene

Magenbeschwerden, theils Aufstossen und Brennen, theils Erbrechen.

Hinsichtlich der Paracotorinde und der aus derselben erhaltenen alkoholischen Tinctur (1 : 9), welche Herr Dr. Burkart ebenfalls prüfte, konnten ähnliche Erscheinungen beobachtet werden wie bei den entsprechenden vorbesprochenen Stoffen, nur mit dem Unterschiede, daß das Pulver und die Tinctur der Paracotorinde auf Haut, Schleimhaut und Geschwürsflächen äußerst schwach wirken, so daß zur Erzielung desselben Effectes wie bei den ersteren Stoffen erhebliche Mengen davon angewendet werden müssen.

Herr Dr. Burkart *) hat ferner die echte Cotorinde wie die daraus gewonnene Tinctur theils in seiner Privatpraxis, theils im Ludwigsspital in Stuttgart angewandt und dabei Resultate erhalten, welche im Allgemeinen die betreffenden Beobachtungen v. Gietl's bestätigen, allein nicht geeignet sind, diese Stoffe wegen ihrer lästigen Nebenwirkungen auf den Magen in der Heilkunde anwendbar erscheinen zu lassen.

Noch weniger befriedigte die Paracotorinde und die betreffende Tinctur in der angedeuteten Richtung, indem sich beide Stoffe nahezu wirkungslos erwiesen.

Dieses letztere Resultat dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die Paracotorinde sehr arm an Paracotoïn, dem Träger der specifischen Wirkung dieser Rinde, ist. In Zusammenhang damit steht offenbar die Beobachtung von Dr. v. Eisenstein **), nach welcher ihm Cototinctur selbst nach längerem Gebrauche nur negative Resultate gab. Jedenfalls lag in diesem Falle die aus der Paracotorinde gewonnene Tinctur vor.

Wir kennen kein Mittel, um die Paracototinctur von der aus der echten Cotorinde erhaltenen Tinctur chemisch zu unter-

*) Medicinisches Correspondenzblatt des Württembergischen Ärztlichen Vereins 46, 153 (1876).

**) Bunzlauer pharmaceutische Zeitung 24, 266 (1879).

scheiden. Wir sind daher der Meinung, man solle von der Anwendung der fraglichen Tincturen in der ärztlichen Praxis ganz absehen. Dagegen sind in dieser Beziehung die beiden Stoffe Cotoïn und Paracotoïn empfehlenswerth, welche von Herrn Dr. Burkart fast durchgängig mit dem besten Erfolg angewendet wurden.

Dieser Arzt theilt uns mit, daß das Cotoïn theils in Pulverform (0,05 per Dosi, 2 bis 3 stündlich) theils in wässriger Lösung (0,1 bis 0,5 : 120) mit Hinzufügung eines beliebigen Geschmacks corrigens gegeben wurde. Diese therapeutischen Versuche wurden bei den verschiedensten Formen von Darmcatarrh (acuten und chronischen) angestellt und konnte hierbei eine hervorragende antidiarrhöische Wirkung constatirt werden. Als ganz besonders wirksam erwies sich das Cotoïn bei chronischen, mit bedeutender Erschlaffung der Darmwände einhergehenden Darmcatarrhen. Bei phthisischen Diarrhöen wurde nicht bloß ein Nachlaß derselben, sondern auch eine Herabsetzung des Fiebers bemerkt.

Herr Dr. Burkart sagt ferner, daß bei Darmcatarrhen der Kinder noch weitere Versuche mit Cotoïn anzustellen sind, da die seitherigen Beobachtungen ihrer geringen Anzahl wegen noch nicht ausreichen, um darüber ein definitives Urtheil abgeben zu können.

Das Cotoïn wird in allen Fällen durch den Urin ausgeschieden und zwar 4 bis 6 Stunden nach Einverleibung desselben in den Magen. Zur Feststellung dieser Thatsache diente Herrn Dr. Burkart die Salpetersäurereaction.

In wie weit das Cotoïn zur Heilung von Cholera Verwendung finden kann, muß noch ermittelt werden, indem zu der Zeit, wo diese Krankheit an verschiedenen Orten auftrat, nirgends das gewünschte Cotoïn aufzutreiben war. Seitdem sind aber erhebliche Mengen echter Cotorinde aus Bolivien eingeführt worden und damit die Möglichkeit gegeben, das

Cotoïn eventuell in dieser Richtung prüfen zu können. Herr Dr. Burkart ist der Meinung, daß die subcutane Anwendung des Cotoïns rasch zum Ziele führen müßte, da sich dasselbe vermöge seiner Löslichkeit in Wasser recht gut zu betreffenden Injectionen eigne.

Bezüglich des Paracotoïns fand Herr Dr. Burkart, daß es auf die Schleimbäute absolut keine Wirkung ausübt. Diese Eigenschaft ermöglicht es, dem Körper größere Mengen Paracotoïn einzuverleiben, die übrigens ebenfalls durch den Harn wieder abgeführt werden.

Herr Dr. Burkart verordnete das Paracotoïn in Pulverform und zwar 0,1 bis 0,2 Grm. per Dosi, 2 bis 3 stündlich. Beobachtet wurde es in 33 Fällen und zwar betrafen hiervon 24 acuten Darmcatarrh, 3 Fälle Cholera nostras und 6 Fälle chronischen Darmcatarrh.

Die ersten 24 Fälle erstreckten sich durchgehends auf erwachsene Personen und waren theils durch Erkältungen, theils durch Diätfehler hervorgerufen. In 22 Fällen trat, nachdem 3 bis 4 Dosen Paracotoïn zu 0,1 Grm. genommen waren, vollkommene Heilung ein, in zwei Fällen blieb dagegen der Erfolg aus.

Von 3 Fällen Cholera nostras wurden zwei geheilt. In diesen Fällen trat schon nach Gebrauch von zwei bis drei Pulvern Paracotoïn (nebenbei Eispillen und Champagner) Nachlaß der Durchfälle und des Erbrechens ein. Damit verschwand auch die Kälte der Extremitäten und die eingetretene Schwäche der Herzaction. Der dritte Fall nahm hingegen einen lethalen Ausgang. Dieser Fall betraf einen 74 Jahre alten Mann, der plötzlich erkrankte und dabei heftiges Erbrechen, Durchfall, Kälte der Extremitäten, Wadenkrämpfe, Heiserkeit, Schwäche des Pulses und der Herzaction zeigte. Der Tod dieses Mannes erfolgte am dritten Tage unter den Erscheinungen einer Lungenaffection. Dieser Fall ist übrigens zur Beurtheilung der thera-

peutischen Wirkung des Paracotoins ganz von untergeordneter Bedeutung, indem der Kräftezustand des Patienten in Folge seines Alters ganz außerordentlich herabgegangen war, der zudem noch durch oftmalige schwere Gichtanfälle wesentlich erschüttert wurde.

Die chronischen Darmcatarrhe waren, wie erwähnt, in 6 Fällen vertreten. Drei dieser Fälle betrafen Phthisiker mit sehr hartnäckigen Durchfällen. Nachdem die verschiedensten antidiarrhöischen Mittel erfolglos geblieben waren, wurde Paracotoin versucht. Der Erfolg war in allen drei Fällen äußerst günstig. Mit dem Aufhören der Diarrhõe nahm auch die erhöhte Körpertemperatur um 1 bis 1,5° ab.

Der vierte Fall betrifft einen 36 Jahre alten Mann, der während eines halbjährigen Aufenthaltes in Italien (zur Sommerzeit) sich eine hartnäckige Diarrhõe zugezogen hatte. Schon in Italien gebrauchte derselbe während drei Monaten die verschiedensten Mittel, aber ohne Erfolg, so dafs er nach Deutschland zurückkehrte in der Hoffnung, durch diesen klimatischen Wechsel von seinem Leiden befreit zu werden. Allein weder dieser Wechsel, noch die Befolgung einer zweckmäfsigen Diät, noch die Anwendung der verschiedensten Adstringentien brachten ihm Helligung. Es wurde nun zur Anwendung von Paracotoin geschritten: nach dreiwöchentlichem Gebrauch desselben liefsen die Diarrhöen nach.

Ein fünfter Fall betrifft einen 12jährigen Knaben, welcher schwachlich und blutarm war. Derselbe litt seit einem halben Jahre an Diarrhõe, welche binnen 24 Stunden durchschnittlich vier bis fünf mal eintrat, jedoch so plötzlich, dafs der Knabe keine Zeit mehr hatte sich zu entkleiden. Dieser Zustand war so lästig, dafs der Knabe schliesslich aus der Schule entlassen werden mufste. Nun wurden alle möglichen Roborantien und Adstringentien, vor allem eisenhaltige Mittel angewendet, allein der Erfolg war ein unvollkommener. Erst

nach 14 tägigem Gebrauch von Paracotoïn sistirten die Diarrhöen vollständig.

Der sechste Fall betrifft eine 38 Jahre alte Frau mit Carcinoma mammae und glandul. axillar. dextr. behaftet, deren Kräftezustand in Folge ihres Leidens sehr heruntergekommen war. Hierzu traten noch heftige Diarrhöen, welche mehrere Wochen anhielten und gegen welche die gewöhnlichen Antidiarrhoica erfolglos waren. Nach 4 tägigem Gebrauch von Paracotoïn hörten die Durchfälle auf.

Auch gegen die Cholera asiatica wurde das Paracotoïn mit gutem Erfolg angewendet. Prof. Bälz in Tokio (Japan) berichtet darüber im Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften, Jahrgang 1878, Seite 482, wie folgt :

Als im Juli vorigen Jahres die Cholera in Yokohama ausbrach, ersuchte ich Herrn Dr. Goertz daselbst, Paracotoïn gegen die Krankheit anzuwenden und zwar womöglich in subcutanen Injectionen, in Dosen von 0,2 Grm. Zwar war die mir zur Verfügung stehende Quantität der Droque so gering, dafs sie nur zur Behandlung von fünf Patienten ausreichte, aber die Resultate waren doch so auffallend, dafs sie eine Bekanntmachung wohl verdienen. Sämmtliche Kranke waren in Japan ansässige Europäer.

Am deutlichsten zeigte sich die Wirkung in folgendem Falle :

M., 22 jähriges kräftiges Mädchen. Der vier Stunden nach Beginn der Krankheit gerufene Arzt fand die Patientin in schwer apathischem, benommenem Zustand, stark cyanotisch, collabirt, mit kalten Extremitäten und fadenförmigem Pulse. Häufiges Erbrechen, Reiswasserstühle unwillkürlich in's Bett. 4 Uhr Nachmittags 0,2 Grm. Paracotoïn subcutan (in Wasser und Glycerin zu gleichen Theilen gelöst beziehungsweise suspendirt). Erbrechen hört sofort auf. Nächster Stuhl 5 h 30, dünn; Paracotoïn 0,2 innerlich. Alle Erscheinungen bessern

sich, der Puls wird kräftiger und regelmässig, die Extremitäten werden (unter gleichzeitiger, fortdauernder Anwendung von warmen Tüchern u. s. w.) warm, die Cyanose läßt nach. Viertelstündlich 5,0 Cognac. 8 Uhr ein Stuhl dünnbreiig; 12 Uhr Nachts 0,2 Paracotoïn subcutan, 1 Uhr profuser Schweiß, am nächsten Tage noch große Schwäche, aber vollkommenes Wohlbefinden.

Im gleichen Hause Tags darauf eine Erkrankung durch Paracotoïn sofort coupirt.

Ferner wurden noch drei leichte und mittelschwere Fälle mit Paracotoïn sofort geheilt; in einem Falle trat sogar Verstopfung ein, welche den nachherigen Gebrauch von Ricinusöl nothwendig machte.

In einem Falle, bei einer Schwangeren, dauerte das Erbrechen noch zwei Tage fort, nachdem der Durchfall ganz aufgehört hatte.

Der einzige Uebelstand bei der Anwendung des Paracotoïns, namentlich für die subcutane Application, ist, wie Prof. Bälz hervorhebt, die schwere Löslichkeit des Präparates in passenden Flüssigkeiten. Glycerin und Wasser zu gleichen Theilen schien ihm noch am brauchbarsten als Medium zu sein.

Dieses Uebelstandes bei dem neuen Heilmittel sind wir uns wohl bewußt. Allein wir müssen andererseits daran erinnern, daß das Paracotoïn in Bezug der Löslichkeit im Wasser dem Santonin wesentlich vorsteht, welch' letzteres trotz dieser geringen Löslichkeit bei gewissen Krankheiten ganz vorzügliche Dienste leistet, wie allgemein bekannt ist. Nach unserer Meinung sollte daher das ungünstige Verhältniß des Paracotoïns zu Wasser, Glycerin oder Alkohol in Betreff der Löslichkeit kein Hinderniß für den Arzt sein, um in gegebenem Falle diese Substanz anzuwenden.

Gleichwohl haben wir nach einer leichter löslichen Form des Paracotoïns ausgeschaut. Es blieb uns indeß keine andere Wahl übrig, als die *Paracotoïnsäure* in Betracht zu ziehen.

Wie wir oben gezeigt haben, so entsteht die Säure aus dem Paracotoïn durch Aufnahme von 1 Mol. H_2O . Auf den ersten Blick könnte man versucht sein anzunehmen, daß dieselbe zu Paracotoïn in derselben Beziehung stehe, wie die Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$ zu dem Santonin $C_{15}H_{18}O_3$. Allein die Umwandlung des Paracotoïns in Paracotoïnsäure ist doch eine tiefer gehende, als bei dem Santoninmolecul, indem es durch Aufnahme von Wasser Acidität annimmt; denn es gelingt durchaus nicht, aus der Paracotoïnsäure die betreffende Muttersubstanz zu regeneriren. Nichts destoweniger glaubten wir, daß auch über diese Säure physiologische und therapeutische Versuche ausgeführt werden sollten.

Auf unseren Wunsch hat Herr Dr. Burkart diese Säure in der angedeuteten Richtung ebenfalls untersucht. Derselbe schreibt uns nun darüber, daß die Paracotoïnsäure einen schwachen aromatischen Geschmack und Geruch besitze, die Mundschleimhaut nur wenig reize, die Speichelsecretion etwas anrege und auf Wunden und Geschwüren aufgestreut eine höchst unbedeutende Reizung verursache. Der Magen vertrage Dosen von 0,5 bis 1,0 Grm. ohne alle Beschwerden.

Herr Dr. Burkart fand, daß sich die Paracotoïnsäure im Uebrigen physiologisch ganz indifferent erwies. Ingleichen konnten besondere therapeutische Wirkungen der fraglichen Säure nicht erkannt werden.

Die Paracotoïnsäure wurde in drei Fällen angewendet, nämlich 1) bei einer 34 Jahre alten Frau, die an Pneumonia dextra litt und bei welcher sich Diarrhöe einstellte; 2) bei einem 40 Jahre alten Manne, sonst ganz gesund, welcher sich durch Erkältung einen Darmcatarrh zugezogen hatte und endlich 3) bei einem 30jährigen Phthisiker mit hartnäckigen

Diarrhöen, welche Opium, Blei, Tannin, Colombo u. s. w. Widerstand leisteten. In allen diesen Fällen war die Anwendung von Paracotoinsäure erfolglos, trotz mehrtägigen Gebrauchs derselben. Erst die Anwendung von Paracotoïn sistirte die Durchfälle.

Damit ist der Beweis beigebracht worden, dafs in der Paracotoinsäure die günstige Wirkung des Paracotoïns bei Diarrhöen ganz ausgelöscht ist und dafs auch bei dem Uebergang des Paracotoïns in das Blut die Substanz unmittelbar zur Wirkung gelangt, also ohne vorherige Umwandlung desselben in die genannte Säure.

Es erübrigt jetzt nur noch, die weiteren Bestandtheile der Cotorinden in Betreff ihres physiologischen Verhaltens in Betracht zu ziehen. Von diesen Stoffen treten Oxyleucotin, Leucotin und Hydrocotoïn quantitativ ganz besonders hervor, so dafs Herr Dr. Burkart auch diese drei Körper einer sorgfältigen physiologischen und therapeutischen Prüfung unterzog. Dabei stellte sich nun heraus, dafs diese Stoffe zwar ähnlich wirkten wie Cotoïn und Paracotoïn, jedoch äufserst schwach, so dafs sehr grofse Dosen davon gewählt werden mufsten, um den gleichen Effect zu erzielen, wie durch Cotoïn und Paracotoïn.

Hieraus folgt also auch, dafs das Paracotoïn bei seiner Darstellung möglichst von diesen Begleitern zu befreien ist, um nicht dessen therapeutischen Werth herabzudrücken.

Nach Herrn Dr. Burkart nehmen die in den Cotorinden vorkommenden Stoffe, so weit dieselben in therapeutischer Hinsicht geprüft werden konnten, die folgende absteigende Stufenreihe ein: Cotoïn, Paracotoïn und die Gruppe des Oxyleucotins, Leucotins und Hydrocotoïns. Von der Einführung letzterer Gruppe in die therapeutische Praxis könne aus naheliegenden Gründen keine Rede sein, dahingegen liege in dem Paracotoïn ein vorzügliches Mittel gegen Darmcatarrh und

Cholera vor, während das Cotoïn in Bezug der Heilung von Darmcatarrhen das Paracotoïn noch um ein Bedeutendes übertriffe. Ob sich das Cotoïn auch zur Heilung von Cholera asiatica eignet, wird die Zukunft lehren.

Schlussbemerkungen.

Die vorliegende Untersuchung hat ergeben, dafs sich die beiden Cotorinden in chemischer Beziehung wesentlich von einander unterscheiden, wenn auch für beide ein Gehalt von ein und derselben Säure, der Piperonylsäure, constatirt werden konnte. Diese Unterschiede betreffen gerade die charakteristischen Stoffe dieser Rinde, indem nämlich die echte Cotorinde Cotoïn und Dicotoïn enthält, dagegen kein Paracotoïn, Leucotin, Oxyleucotin, Dibenzoylhydrocoton und Hydrocotoïn, während wir in der Paracotorinde die letzteren fünf Substanzen antrafen, dagegen kein Cotoïn und Dicotoïn.

Diese Stoffe zerfallen in drei Gruppen, die sich je durch besondere Reactionen auszeichnen, nämlich in die Hydrocotongruppe, Cotoïngruppe und Paracotoïngruppe.

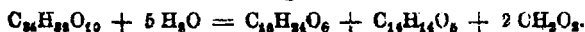
Der *ersten* Gruppe liegt das Hydrocoton zu Grunde, ein sechssäuriger Alkohol. Dieser Körper besitzt nun die Eigenschaft, dafs er sich mit concentrirter Salpetersäure blaufärbt, indem ein nitrirtes Chinon, das Dinitrocoton, entsteht. Diese Farbenreaction ist in den Hydrocotonderivaten, welche wir in der Paracotorinde auffanden, noch beibehalten, was vielleicht dafür spricht dafs von dem Wasserstoff der sechs Hydroxylgruppen in dem Alkohol nur ein Theil durch Säure- oder Alkoholreste substituirt ist. Leider gelang es bis jetzt noch nicht, in diesen Körper Acetyl einzuführen. Um daher die bezügliche Frage zu lösen wird daher der Eine von uns (O. Hesse) in dieser Richtung noch weitere Versuche ausführen.

Das Hydrocoton ist polymer zu dem Propylpyrogallol, welchen Körper A. W. Hofmann *) aus dessen Dimethyläther darstellte, und zeigt große Ähnlichkeit mit dem Hydrocörolignon, ohne indeß zu diesem homolog zu sein. Letzteres könnte nur dann der Fall sein, wenn das Hydrocörolignon zwei Atome Wasserstoff mehr enthielte.

Die drei Cotokörper nun, welche vom Hydrocoton deriviren, sind das : Dibenzoylhydrocoton = $C_{18}H_{22}O_4 \cdot 2 C_7H_5O_2$, Leucotin (Diformyldibenzoylhydrocoton) = $C_{18}H_{20}O_2 \cdot \begin{cases} 2 C_7H_5O_2 \\ 2 CHO_2 \end{cases}$, Oxyleucotin (Diformylbenzoylprotocatechylhydrocoton) = $C_{18}H_{20}O_2 \cdot \begin{cases} C_7H_5O_2 \\ C_7H_5O_4 \\ 2 CHO_2 \end{cases}$.

Sämmtliche drei Körper erleiden beim Erhitzen, je nach den obwaltenden Verhältnissen, eine mehr oder weniger starke Umlagerung, namentlich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd. In dem letzteren Falle wird Cotogenin gebildet, ein phenolartiger Körper, welcher beim längeren Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung Protocatechusäure bildet. Der Entstehung dieser Säure geht anscheinend die Bildung des betreffenden Aldehyds voraus.

Bei dieser Umlagerung entstehen aus diesen drei Stoffen Substanzen, die jedenfalls in die Klasse der „Catechine“ gehören, von denen namentlich Gautier **) mehrere untersuchte. Nur entsteht in unserem Falle kein Phloroglucin, sondern Hydrocoton. Letzteres ist ein sechssäuriger Alkohol, während das Phloroglucin ein dreisäuriger. Diese Zersetzung erfolgt z. B. bei dem Leucotin in folgender Art :



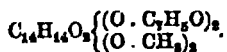
*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 631.

**) Chemisches Centralblatt 1877, S. 790; 1878, S. 303.

Die zweite Gruppe der Cotostoffe umfaßt das Cotoïn, Dicotoïn und Hydrocotoïn und zeichnet sich dadurch aus, daß deren Glieder in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung geben und ferner beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure eine blutrothe Lösung, aus welcher sich beim Erkalten ein rothes Harz abscheidet. Dieses Harz, anscheinend eine Nitroverbindung, dürfte ein chinonartiger Körper sein.

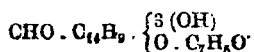
Die empirischen Formeln des Cotoïns und Hydrocotoïns unterscheiden sich durch $C_7H_4O_2$; man könnte hierdurch versucht sein, das Cotoïn für Benzoylhydrocotoïn zu halten. Wäre diese Annahme richtig, so müßte aus dem Hydrocotoïn durch Einführung der Acetylgruppe in dasselbe ein Körper darzustellen sein, der an Stelle dieses Benzoyls Acetyl enthalte. Nun gelang es zwar, Acetyl in das Molecül des Hydrocotoïns einzuführen; allein da das Cotoïn selbst 3 Mol. Acetyl aufnimmt, so müßten, wenn das angedeutete Verhältniß wirklich bestände, vom Hydrocotoïn thatsächlich 4 Mol. Acetyl aufgenommen werden, während der Versuch lehrt, daß eine derartige Substitution sich nur auf 1 Mol. Acetyl beschränkt. Demnach wird die Annahme, das Cotoïn sei Benzoylhydrocotoïn, nicht zutreffen können.

Dazu kommt noch ein zweiter Punkt, der nämlich, daß das Hydrocotoïn vielleicht die doppelt so große Formel besitzt, als wir oben angenommen haben. Es könnte dann dasselbe der gemischte Benzoësäureäther eines sechssäurigen Phenols $C_{14}H_{14}O_6$ sein :



Diese Frage läßt sich erst dann beantworten, sobald es gelingt, dieses Phenol darzustellen und in seiner Dampfform zu beobachten.

Das Cotoïn scheint von einem Phenol zu deriviren, das ebenfalls C_{14} enthält. Allein die bezüglichlichen Versuche machen es nur wahrscheinlich, daß dieses Phenol aufser mehreren Hydroxylgruppen noch eine Aldehydgruppe CHO enthalte. Berücksichtigen wir nun, daß in dem Cotoïn der Wasserstoff in den Hydroxylgruppen durch je 1 Mol. Acetyl substituierbar ist und daß endlich ein solches Atom Wasserstoff thatsächlich schon durch Benzoyl vertreten ist, so ergiebt sich die Constitution dieser Verbindung nach unserer Meinung zu :



Die dritte Gruppe der Cotostoffe ist augenblicklich nur durch Paracotoïn und Paracotoïnsäure vertreten. Beide Stoffe färben sich mit concentrirter Salpetersäure gelb bis braungelb.

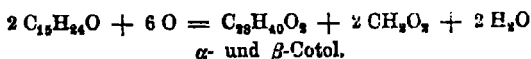
Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bildet sich aus Paracotoïn, wohl nachdem es vorher in Paracotoïnsäure verwandelt wurde, viel Protocatechusäure, braunes Harz und etwas Ameisensäure. Dieses Resultat scheint dafür zu sprechen, daß das Paracotoïn ein Derivat der Protocatechusäure ist. Vielleicht ist es ein Aether derselben.

Wie wir oben gesehen haben, so liefert das Paracotoïn beim Kochen mit Kalilauge zwei Stoffe, welche an Piperonal beziehungsweise an Piperonylsäure erinnern. Es macht dieses Resultat wahrscheinlich, daß das Paracotoïn zu diesen Substanzen in irgend welcher Beziehung steht. Wir wurden hierdurch veranlaßt, die Cotorinden auf einen Gehalt von Piperonal zu prüfen, doch ergaben die bezüglichlichen Versuche ein negatives Resultat. Dagegen fanden wir die Piperonylsäure, die schon vor längerer Zeit von anderer Seite synthetisch dargestellt worden ist. Die Synthese ist also im vorliegenden Falle der Entdeckung der Substanz im Pflanzenreiche wesentlich vorausgeeilt. Es gelang uns übrigens, diese Säure zu

nitriren, sowie aus derselben Mono- und Dinitromethylenbrenzcatechin darzustellen.

Was ferner das ätherische Oel der Paracotorinde betrifft, so glauben wir, daß dasselbe verschieden ist von dem betreffenden Oel, das die echte Cotorinde liefert. Damit ist aber nicht ausgeschlossen, daß der eine oder andere Bestandtheil des Paracotoöls doch in dem ätherischen Oel der echten Cotorinde enthalten ist. Es war uns möglich, das ätherische Oel der Paracotorinde in fünf Körper zu zerlegen, wovon das α - und β -Coten Kohlenwasserstoffe sind. Das eine Oel hiervon dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach rechts, das andere schwach nach links. Die übrigen drei Stoffe erwiesen sich als sauerstoffhaltig und zwar das α -Cotol nach der Formel $C_{15}H_{24}O$ zusammengesetzt, während dem β - und γ -Cotol die gemeinschaftliche Formel $C_{28}H_{40}O_2$ zukommt. Das α -Cotol erinnert einigermaßen an Cubebenöl, womit es auch isomer ist. Da behauptet wurde, der Cubebenecampher sei ein Hydrat des Cubebenöls, so haben wir versucht eine analoge Verbindung aus dem α -Cotol darzustellen. Doch führte dieser Versuch nicht zu dem gewünschten Resultat.

Zwischen α -, β - und γ -Cotol besteht anscheinend ein inniger Zusammenhang, der vielleicht in der folgenden Gleichung einen Ausdruck findet :



Thatsache ist nun, daß in einem längere Zeit an der Luft aufbewahrten Paracotoöl erhebliche Mengen Ameisensäure nachgewiesen werden konnten. Angenommen das α -Cotol sei wirklich die Quelle für diese Säure, so würde es dann sicher nicht überraschen, wie der bleibende Rest des α -Cotols sich in zweifacher Weise aneinander lagert, das eine Molecul β -Cotol, das andere Molecul γ -Cotol bildend.

Bei diesen fünf Oelen haben wir eine hervorragende physiologische Wirkung nicht wahrnehmen können. Wir müssen daher nach Vorliegendem annehmen, daß die bezügliche Wirkung bei der Paracotorinde fast ausschließlich dem Paracotoïn zukommt, während solche bei der echten Cotorinde dem Cotoïn zukommen würde. Allerdings haben wir im letzteren Falle das ätherische Oel nicht weiter untersucht, allein der Umstand, daß das Cotoïn alle die vorzüglichen Eigenschaften besitzt, welche der echten Cotorinde in ihrer Heimath beigelegt werden, bestimmt uns zu der Annahme, daß dieses ätherische Oel in der angedeuteten Richtung keinen besonderen Werth hat.

Mit Bezug auf die quantitativen Verhältnisse der vorliegenden Stoffe sind für den Arzt nur zwei Cotokörper beachtenswerth, nämlich das Paracotoïn und Cotoïn. Beide Stoffe haben sich als Heilmittel gut bewährt und lassen sich nach unseren jetzigen Erfahrungen beliebige Quantitäten davon darstellen, da Amerika den europäischen Markt mit erheblichen Mengen des betreffenden Rohstoffes versehen hat.
