

In gleicher Weise zerfällt die Substanz beim Kochen mit 30-prozentiger, verdünnter Schwefelsäure. Phenylhydrazin wirkt auf die Benzollösung so ein, daß sich neben einem blutroten, leicht löslichen Farbstoff Acetyl-phenylhydrazin und Diphenylen-essigester bilden. Endlich zeigte sich, daß auch beim Erhitzen des Acetylproduktes mit Alkohol während zweier Tage im Rohr auf 120° eine Spaltung eingetreten war, als deren Produkte Essigester und Diphenylen-essigester festgestellt wurden.

---

**367. Paul Horrmann: Über Derivate des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-pikrotoxinins.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 15. August 1913.)

Vor einiger Zeit habe ich nachgewiesen, daß das bei der Bromierung des Pikrotoxins sich bildende Brom-pikrotoxinin<sup>1)</sup> kein einheitliches Produkt darstellt, sondern ein Gemenge von zwei Bromderivaten ist, welche von mir als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin bezeichnet wurden. Gleichzeitig sprach ich die Vermutung<sup>2)</sup> aus, daß dem Pikrotoxinin nicht die Formel  $C_{15}H_{16}O_6$ , sondern  $C_{14}H_{16}O_6$  zukommt. Zu dieser Annahme wurde ich veranlaßt durch eine Anzahl Elementaranalysen des Pikrotoxinins und seiner Derivate, welche mit Kupferoxyd verbrannt immer Werte für eine Formel mit 14 Kohlenstoffatomen lieferten und deren Wasserstoffwerte ebenfalls unter der für  $H_{16}$  berechneten Zahl blieben.

Neuerdings beobachtete ich, daß die Pikrotoxinin-Derivate leicht dazu neigen, auch im Sauerstoffstrom unvollständig zu verbrennen, was sich durch das nach der Methode von Dennstedt vorgelegte Palladiumchlorür durch dessen Reduktion erkennen läßt.

Die Zersetzung der Körper bei der Verbrennung geht erst bei relativ hoher Temperatur und dann sehr lebhaft vor sich, so daß leicht die Zersetzungprodukte über den Platinstern unvollkommen verbrannt hinweggehen.

Ich vermute, daß das auch der Fall gewesen ist bei den früher von mir nach Liebig ausgeführten Verbrennungen.

In solchen Fällen sind die gefundenen Zahlen gegen die theoretischen sowohl an Kohlenstoff wie an Wasserstoff zu gering, was bei den seinerzeit von mir angegebenen auch zutrifft.

---

<sup>1)</sup> Paul Horrmann, B. 45, 2090 [1912].

<sup>2)</sup> Paul Horrmann, B. 45, 2091 [1912].

Inzwischen ist es mir einerseits gelungen<sup>1)</sup>, aus der  $\alpha$ -Pikrotinsäure, welcher unzweifelhaft die Formel  $C_{15}H_{20}O_8$  zukommt, durch Abspaltung von Wasser eine Säure  $C_{15}H_{18}O_7$  herzustellen, welche ich auch direkt aus dem Pikrotoxinin gewinnen konnte, anderseits geben die weiter unten beschriebenen Abkömmlinge des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-pikrotoxinins alle Verbrennungen, die eindeutig für einen Kohlenstoffgehalt von 15 C sprechen, so daß ich mich genötigt sehe, die alte Formel  $C_{15}H_{16}O_6$  für das Pikrotoxinin wieder aufzunehmen.

$\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin unterscheiden sich außer durch ihren Schmelzpunkt durch ihre Drehung; sie neutralisieren in der Wärme 1 Mol. Alkali, liefern beim Ansäuern ihrer neutralen Lösungen mit 1 Mol. Alkali zwei verschiedene Säuren, welche sich ebenfalls durch den Schmelzpunkt und durch die Drehung unterscheiden; das  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin eine Säure der Formel  $C_{15}H_{17}BrO_7$  vom Schmp. 248°, das  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin eine Säure derselben Formel vom Schmp. 254°. Die letzte haben Meyer und Bruger<sup>2)</sup> als Brom-pikrotoxininsäure beschrieben; dieselbe hat auch wohl J. Sielisch<sup>3)</sup> zu seinen Versuchen benutzt und sie zum Unterschied von einer um 1 Mol. Wasser reicherem Säure, der er die Bezeichnung  $\beta$ -Brom-pikrotoxininsäure gibt,  $\alpha$ -Brom-pikrotoxininsäure genannt.

Da ich schon vorher<sup>4)</sup> für die beiden Bromderivate des Pikrotoxinins die Bezeichnung  $\alpha$  und  $\beta$  gewählt hatte, möchte ich die diesen Lactonen entsprechenden Säuren als »Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin« und »Säure aus  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin« bezeichnen. Die Drehung der letzteren ist etwa doppelt so groß wie die der ersten, beide werden durch längeres Kochen mit 2-n. Schwefelsäure nicht wieder in die entsprechenden Lactone zurückverwandelt. Die Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin scheidet sich unter Umständen aus konzentrierter, kochender, wäßriger Lösung krystallwasserfrei in derben Prismen ab, während sie gewöhnlich mit 1 Molekül Krystallwasser in großen Nadeln krystallisiert.

Meyer und Bruger<sup>5)</sup> haben versucht, die Brom-pikrotoxininsäure durch Behandeln mit Natriumamalgam in die bromfreie Pikrotoxininsäure überzuführen und haben dabei auf die große Zersetzungsfähigkeit dieses Körpers, den sie nur in geringer Menge zur Verfügung hatten, hingewiesen. Berücksichtigt man die große Empfindlichkeit des Pikrotoxinins gegen ätzende Alkalien, so scheint der eingeschla-

<sup>1)</sup> Ich werde in kurzer Zeit im Zusammenhang an anderer Stelle über neue Derivate des Pikrotoxinins und des Pikrotins berichten.

<sup>2)</sup> Meyer und Bruger, B. 31, 2967 [1898].

<sup>3)</sup> Johannes Sielisch, B. 45, 2563 [1912].

<sup>4)</sup> Paul Horrmann, B. 45, 2091 [1912].      <sup>5)</sup> loc. cit.

gene Weg zur Entbromung nicht besonders günstig gewählt. Ich habe zur Eliminierung des Broms aus den beiden Brom-pikrotoxininsäuren mit gutem Erfolg Ammoniumchlorid und Zinkstaub in alkoholisch-wäßriger Lösung angewandt und habe aus beiden Säuren dieselbe bromfreie  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure in einer Ausbeute von 80—90 % der Theorie erhalten.

Die  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure,  $C_{15}H_{18}O_7$ , ist ebenso wie die als Ausgangsmaterial dienenden Brom-pikrotoxininsäuren einbasisch; sie hat eine doppelte Bindung und läßt sich in wäßriger Lösung durch Schütteln mit überschüssigem Wasserstoff bei einer Atmosphäre Überdruck in Gegenwart von Palladiumchlorür<sup>1)</sup> leicht in eine um 2 Atome Wasserstoff reichere, die Dihydro- $\alpha$ -pikrotoxininsäure,  $C_{15}H_{20}O_7$ , überführen.

Aus einem Vorversuch glaube ich schließen zu können, daß auch Bromwasserstoff angelagert wird. Gegen Brom verhält sie sich wie das Pikrotoxinin. Scheinbar wirkt Brom in wäßriger Lösung substituierend ein, indem sich eine Säure der Formel  $C_{15}H_{17}BrO_7$  bildet, deren Schmelzpunkt unterhalb des Schmelzpunktes der reinen Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin liegt. Der Mischschmelzpunkt mit reiner Säure aus  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin liegt aber um 10° höher, während beim Schmelzen eines Gemisches mit reiner Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin eine Depression um 16° eintritt.

Ich nehme an, daß ebenso wie bei der Bromierung des Pikrotoxinins das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin gebildet werden, die  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure dabei ein Gemenge der entsprechenden Säuren liefert; vielleicht verläuft die Reaktion unter Anlagerung von Br an die doppelte Bindung unter gleichzeitiger Abspaltung von Bromwasserstoff nach zwei Richtungen.

Die  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure ebenso wie die Dihydro- $\alpha$ -pikrotoxininsäure enthalten außer der Carboxylgruppe beide noch eine Lactongruppe, was sich durch ihr Verhalten gegen überschüssiges Alkali zeigt. Sie sättigen in der Wärme 2 Mol Alkali ab.

Durch kurzes Kochen mit 2-n. Schwefelsäure wird die  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure in eine isomere, die  $\beta$ -Pikrotoxininsäure,  $C_{15}H_{18}O_7$ , übergeführt, welche in ihrem chemischen Verhalten sich wesentlich von der ersteren unterscheidet. Sie ist beständig gegen überschüssiges, verdünntes Alkali, zeigt nicht das Verhalten einer ungesättigten Verbindung und reduziert weder ammoniakalische Silberlösung noch Fehlingsche Lösung im Gegensatz zur  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure.

---

<sup>1)</sup> A. Skita und H. H. Franck, B. 44, 2864 [1911].

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß die Drehungen sämtlich in absolut alkoholischer Lösung ausgeführt wurden und für die Titrationen Phenolphthalein als Indicator benutzt wurde.

Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin,  $C_{15}H_{17}BrO_7$ .

23 g  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin werden mit 125 g Wasser übergossen und in der Siedehitze tropfenweise mit Kalilauge versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Die erkaltete Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert. Es scheiden sich 19.3 g Säure aus, durch Ausäthern werden aus den Mutterlaugen 2 g gewonnen. Ausbeute 85% der Theorie. Die Säure krystallisiert in Nadeln mit 1 Mol Krystallwasser oder in Prismen ohne Krystallwasser. Schmp. 248° unter Zersetzung. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei der Säure aus  $\beta$  Brom-pikrotoxinin.

0.5886 g Sbst. der wasserfreien Prismen verbrauchen 15.1 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung. Ber. für  $C_{15}H_{17}BrO_7$  einbasisch 15.1 ccm.

0.1873 g Sbst.: 0.3191 g  $\text{CO}_2$ , 0.0777 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0384 g Br.

$C_{15}H_{17}BrO_7$ . Ber. C 46.3, H 4.4, Br 20.6.

Gef. » 46.5, » 4.6, » 20.5.

Spez. Drehung =  $-28^\circ 51'$ ,  $c = 2.889$ ,  $l = 2 \text{ dm}$ ,  $\alpha_D = -1^\circ 40'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = -28^\circ 51'$ .

Die wasserhaltigen Nadeln ergaben folgende Zahlen: 0.5744 g Sbst. verbrauchen 14.0 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung.

Ber. für  $C_{15}H_{17}BrO_7 + \text{H}_2\text{O}$  einbasisch 14.1 ccm.

0.3003 g Sbst. verlieren im Vakuum bei  $100^\circ$  0.0134 g = 4.5%.

0.1980 g Sbst. (lufiltr.): 0.3208 g  $\text{CO}_2$ , 0.0870 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0384 g Br. — 0.1807 g Sbst. (im Vak. bei  $100^\circ$  getr.): 0.3092 g  $\text{CO}_2$ , 0.0764 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0369 g Br.

$C_{15}H_{17}BrO_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  4.4. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  4.5.

$C_{15}H_{17}BrO_7 + \text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 44.2, H 4.7, Br 19.6.

Gef. » 44.2, » 4.9, » 19.4.

$C_{15}H_{17}BrO_7$ . Ber. C 46.3, H 4.4, Br 20.6.

Gef. » 46.7, » 4.7, » 20.4.

Spez. Drehung (lufiltr.) =  $-26^\circ 25'$ ,  $c = 2.840$ ,  $l = 2 \text{ dm}$ ,  $\alpha_D = -1^\circ 30'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = -26^\circ 25'$ , im Vakuum bei  $100^\circ$  getr. =  $-29^\circ 14'$ ,  $c = 2.823$ ,  $l = 2 \text{ dm}$ ,  $\alpha_D = -1^\circ 39'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = -29^\circ 14'$ .

Methylester der Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin,  
 $C_{16}H_{19}BrO_7$ .

Die im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknete Säure wird in absolutem Methylalkohol gelöst und trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet, die alkoholische Salzsäure nach 1-tägigem Stehen im Vakuum verdunstet, der

Rückstand mit wenig verdünnter Natriumcarbonatlösung aufgenommen und der Ester, welcher sehr schwer in Wasser löslich ist, abgesaugt.

Er krystallisiert aus Alkohol in prachtvoll ausgebildeten Prismen, ist löslich in Essigester, Äther, Eisessig, Aceton, Methylalkohol, schwer in Benzol und schmilzt bei 218°.

0.1768 g Sbst.: 0.3107 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O, 0.0348 g Br. — 0.1876 g Sbst.: 0.3285 g CO<sub>2</sub>, 0.0834 g H<sub>2</sub>O, 0.0373 g Br.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>BrO<sub>7</sub>. Ber. C 47.7, H 4.8, Br 19.8.

Gef. » 47.9, 47.8, » 5.0, 5.0, » 19.7, 19.9.

Spez. Drehung = -29° 21', c = 1.079, l = 2 dm,  $\alpha_D$  = -38',  $[\alpha]_D^{17.5}$  = -29° 21'.

### Äthylester der Säure aus $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>7</sub>.

Der Äthylester wird in der gleichen Weise mit absolutem Äthylalkohol erhalten wie der Methylester. Er wird aus Alkohol umkrystallisiert und ist löslich in Eisessig, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, schwer in Essigester und Benzol.

0.1809 g Sbst.: 0.3258 g CO<sub>2</sub>, 0.0872 g H<sub>2</sub>O, 0.0342 g Br. — 0.2082 g Sbst.: 0.3753 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O, 0.0394 g Br.

C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>BrO<sub>7</sub>. Ber. C 48.9, H 5.1, Br 19.2.

Gef. » 49.1, 49.2, » 5.4, 5.4, » 18.9, 18.9.

Spez. Drehung = -31° 59', c = 0.964, l = 2 dm,  $\alpha_D$  = -37',  $[\alpha]_D^{17.5}$  = -31° 59'.

### $\alpha$ -Pikrotoxininsäure, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>.

5 g der Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin werden in 50 ccm Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt, 2 g Ammoniumchlorid, in 10 ccm Wasser gelöst, hinzugegeben und in die siedende Lösung in kleinen Portionen Zinkstaub eingetragen, bis sich nach jedesmaligem Eintragen das Zink schwammig abgeschieden hat; dann wird noch einmal dieselbe Menge Ammoniumchlorid in wässriger Lösung und Zinkstaub hinzugefügt, bis die Gesamtmenge Zink 5 g beträgt.

Nach dem Filtrieren wird die alkoholische Flüssigkeit verdunstet, der Trockenrückstand mit 2-n. Schwefelsäure aufgenommen und das unlösliche aus Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 3.2 g (80% der Theorie).

Die  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure krystallisiert aus Wasser in gut ausgebildeten, großen Würfeln, schmilzt unter Zersetzung bei 209°, ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, krystallisiert aus Alkohol, Wasser, Essigester, ist so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol und Chloroform. Sie entfärbt Brom-Eisessig, reduziert alkalische Permanganatlösung in der Kälte sofort, in der Wärme Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. In der Kälte sättigt sie ein Mol

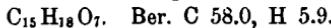
Alkali ab, beim Erwärmen mit einem Überschuß von Alkali auf dem Wasserbade zwei.

0.1656 g Sbst. (luftr.): 0.3325 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O.



Gef. • 54.8, • 6.4.

0.1583 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3379 g CO<sub>2</sub>, 0.0851 g H<sub>2</sub>O.

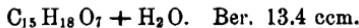


Gef. • 58.2, • 6.0.

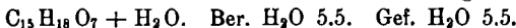
Spez. Drehung (luftr.) = -4° 53', c = 5.981, l = 2 dm, α<sub>D</sub> = -35', [α]<sub>D</sub><sup>17.5</sup> = -4° 53'.

34 g der Säure aus β-Brom-pikrotoxinin gaben nach derselben Vorschrift entbromt 24 g derselben α-Pikrotoxininsäure (90% der Theorie).

0.4410 g Sbst. lufttrocken verbrauchen 13.2 ccm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Kalilauge.



0.1666 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0091 g.

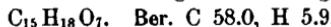


0.1459 g Sbst. (luftr.): 0.2951 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O. — 0.1428 g Sbst. (luftr.): 0.2858 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.



Gef. • 55.2, 54.6, • 6.3, 6.3.

0.1524 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3219 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O.



Gef. • 57.6, • 6.1.

Spez. Drehung (luftr.) = -5°, c = 6.669, l = 2 dm, α<sub>D</sub> = -40', [α]<sub>D</sub><sup>17.5</sup> = -5°.

#### Methylester der α-Pikrotoxininsäure, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>.

Die neutrale Lösung der α-Pikrotoxininsäure wird mit einer äquivalenten Menge Silbernitrat im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand bei 100° im Vakuum getrocknet, mit absolutem Methylalkohol und Jodmethyl auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, vom Jodsilber abfiltriert und die alkoholische Lösung verdunstet.

Der Rückstand wird mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung in der Kälte digeriert, wobei der Ester zum Teil ungelöst zurückbleibt, der Rest kann der schwach alkalischen, wäßrigen Lösung durch Ausäthern entzogen werden.

Er krystallisiert aus Wasser in derben Prismen, ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Essigester, löslich in Äther, Chloroform, Toluol, Benzol, schmilzt bei 182°.

0.1460 g Sbst.: 0.3135 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — 0.1456 g Sbst.: 0.3133 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O.



Gef. • 58.6, 58.7, • 6.6, 6.5.

Spez. Drehung =  $-90^{\circ} 44'$ , c = 1.970, l = 2 dm,  $\alpha_D = -23'$ ,  
 $[\alpha]_D^{17.5} = -90^{\circ} 44'$ .

### Äthylester der $\alpha$ -Pikrotoxininsäure, $C_{17}H_{22}O_7$ .

Der Äthylester wird in der gleichen Weise mit Äthylalkohol und Jodäthyl hergestellt.

Er krystallisiert aus Wasser in nadelförmigen, zu Rosetten angeordneten Krystallen, ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Aceton, löslich in Chloroform, Benzol, Toluol und Äther, schmilzt bei  $159^{\circ}$ .

0.1575 g Sbst.: 0.3465 g  $CO_2$ , 0.0958 g  $H_2O$ . — 0.1307 g Sbst.: 0.2887 g  $CO_2$ , 0.0782 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{22}O_7$ . Ber. C 60.3, H 6.6.

Gef. » 60.0, 60.2, » 6.8, 6.7.

Spez. Drehung =  $-80^{\circ} 4'$ , c = 4.238, l = 2 dm,  $\alpha_D = -41'$ ,  
 $[\alpha]_D^{17.5} = -80^{\circ} 4'$ .

### Bromierung der $\alpha$ -Pikrotoxininsäure.

3 g  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure werden mit Kalilauge neutralisiert und mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt, dabei scheidet sich eine bromhaltige Säure der Formel  $C_{15}H_{17}BrO_7 + H_2O$  aus, welche bei  $236^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt; der Mischschmelzpunkt mit der Säure aus  $\alpha$ -Brom-pikrotoxinin liegt bei  $220^{\circ}$ , mit der Säure aus  $\beta$ -Brom-pikrotoxinin bei  $246^{\circ}$ .

0.4233 g Sbst. neutralisieren lufttrocken 10.3 ccm  $\eta_{10}$ -Kalilauge.

$C_{15}H_{17}BrO_7 + H_2O$ . Ber. 10.4. Gef. 10.3.

0.1970 g Sbst. verlieren im Vakuum bei  $100^{\circ}$  0.0090 g.

$C_{15}H_{17}BrO_7 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  4.4. Gef.  $H_2O$  4.6.

0.2034 g Sbst. (lufttr.): 0.3295 g  $CO_2$ , 0.0917 g  $H_2O$ , 0.0404 g Br.

$C_{15}H_{17}BrO_7 + H_2O$ . Ber. C 44.2, H 4.7, Br 19.6.

Gef. » 44.2, » 5.0, » 19.9.

0.1880 g Sbst. (im Vak. bei  $100^{\circ}$  getr.): 0.3212 g  $CO_2$ , 0.0777 g  $H_2O$ , 0.0394 g Br.

$C_{15}H_{17}BrO_7$ . Ber. C 46.3, H 4.4, Br 20.6.

Gef. » 46.6, » 4.6, » 21.0.

Spez. Drehung (lufttr.) =  $-580^{\circ} 2'$ , c = 3.532, l = 2 dm,  $\alpha_D = -40^{\circ} 6'$ ,  
 $[\alpha]_D^{17.5} = -580^{\circ} 2'$ .

### Dihydro- $\alpha$ -pikrotoxininsäure, $C_{15}H_{20}O_7$ .

6 g  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure werden in 600 ccm Wasser gelöst, 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorür-Lösung hinzugegeben und mit Wasserstoff bei 1 Atm. Überdruck reduziert. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Ausbente: 3 g (50% des Ausgangsmaterials).

Die Säure nimmt in wäßriger Lösung kein Brom auf, wirkt auf Kaliumpermanganat in Natriumcarbonatlösung in der Kälte erst nach längerem Stehen ein, reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung, ist einbasisch, sättigt beim Erwärmen mit einem Überschuß Alkali 2 Mol Alkali ab, krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Äther, sehr schwer in Essigester, so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol und schmilzt bei 232° unter Zersetzung.

0.4756 g Sbst. neutralisieren 14.9 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$  einbasisch. Ber. 15.2. Gef. 14.9.

0.1471 g Sbst.: 0.3088 g  $\text{CO}_2$ , 0.0880 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1499 g Sbst.: 0.3164 g  $\text{CO}_2$ , 0.0896 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$ . Ber. C 57.7, H 6.5.

Gef. » 57.3, 57.6, » 6.7, 6.7.

Spez. Drehung = -4° 10', c = 2.006, l = 2 dm,  $\alpha_D$  = -10',  $[\alpha]_D^{17.5} = -4^{\circ} 10'$ .

### $\beta$ -Pikrotoxininsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$ .

10 g  $\alpha$ -Pikrotoxininsäure werden mit 100 ccm 2-n. Schwefelsäure 15 Minuten mit Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheiden sich 8 g sehr schön krystallisierende Nadeln ab, aus den Mutterlaugen können durch Ausäthern 1.4 g gewonnen werden. Ausbeute 9.4 g (95% der Theorie).

Die  $\beta$ -Pikrotoxininsäure ist gegen Brom in wäßriger Lösung in der Kälte beständig, ebenso gegen Permanganat, welches in Natriumcarbonatlösung erst nach längerem Stehen reduziert wird, sie ist einbasisch und wird durch verdünntes Alkali bei Wasserbad-Temperatur nicht weiter verändert, löst sich sehr leicht in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, krystallisiert aus  $\text{H}_2\text{O}$  in schönen Nadeln, ist löslich in Äther, Chloroform, so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroin, schmilzt bei 235° unter Zersetzung.

0.4425 g Sbst. (lufttr.) neutralisieren 13.5 ccm  $\text{NaOH}$ -Lauge.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  einbasisch. Ber. 13.9. Gef. 13.5.

0.1797 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0044 g.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  2.8. Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  2.5.

0.1449 g Sbst. (lufttr.): 0.3015 g  $\text{CO}_2$ , 0.0772 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1551 g Sbst.: 0.3205 g  $\text{CO}_2$ , 0.0875 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 56.4, H 6.0.

Gef. » 56.8, 56.4, » 6.0, 6.3.

0.1753 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3701 g  $\text{CO}_2$ , 0.0973 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_7$ . Ber. C 58.0, H 5.9.

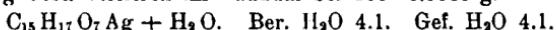
Gef. » 57.6, » 6.2.

Spez. Drehung = -48°, c = 9.254, l = 2 dm,  $\alpha_D$  = -8° 53',  $[\alpha]_D^{17.5} = -48^{\circ}$ .

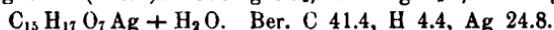
**Silbersalz der  $\beta$ -Pikrotoxininsäure,  $C_{15}H_{17}O_7Ag$ .**

Das Silbersalz krystallisiert beim Versetzen der neutralen Lösung der Säure mit einer äquivalenten Menge Silbernitrat in feinen Nadelchen aus.

0.2151 g Sbst. verlieren im Vakuum bei  $100^\circ$  0.0085 g.

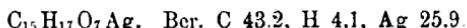


0.2062 g Sbst. (lufttr.): 0.3061 g  $CO_2$ , 0.0805 g  $H_2O$ , 0.0515 g Ag.



Gef. » 40.5, » 4.4, » 25.0.

0.2066 g Sbst. (im Vak. bei  $100^\circ$  getr.): 0.3245 g  $CO_2$ , 0.0770 g  $H_2O$ , 0.0538 g Ag.



Gef. » 42.8, » 4.2, » 26.0.

**Methylester der  $\beta$ -Pikrotoxininsäure,  $C_{16}H_{20}O_7$ .**

Das Silbersalz der  $\beta$ -Pikrotoxininsäure wird im Vakuum bei  $100^\circ$  getrocknet, mit absolutem Methylalkohol und Jodmethyl auf dem Wasserbade kurze Zeit zum Sieden erhitzt, nach dem Abfiltrieren des Jodsilbers die alkoholische Lösung verdunstet und der Trockenrückstand mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung aufgenommen, dabei bleibt der Ester zum Teil unge löst zurück, das in der schwach alkalischen Flüssigkeit Gelöste kann durch Ausäthern derselben gewonnen werden.

Der Ester ist löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, Äther, schwer in Benzol, krystallisiert aus Wasser in spröden Nadeln, aus Alkohol in derben Prismen und schmilzt bei  $204^\circ$ .

0.1440 g Sbst.: 0.3135 g  $CO_2$ , 0.0836 g  $H_2O$ . — 0.1666 g Sbst.: 0.3591 g  $CO_2$ , 0.0948 g  $H_2O$ .



Gef. » 59.4, 58.8, » 6.5, 6.4.

Spez. Drehung =  $-50^\circ 3'$ , c = 1.049, l = 2 dm,  $\alpha_D = -1^\circ 3'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = -50^\circ 3'$ .

**Äthylester der  $\beta$ -Pikrotoxininsäure,  $C_{17}H_{22}O_7$ .**

Der Äthylester wird in der gleichen Weise wie der Methylester mit Äthylalkohol und Jodäthyl hergestellt. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim Methylester, er krystallisiert aus Wasser in derben Prismen und schmilzt bei  $198^\circ$ .

0.1431 g Sbst.: 0.3157 g  $CO_2$ , 0.0856 g  $H_2O$ . — 0.1586 g Sbst.: 0.3499 g  $CO_2$ , 0.0961 g  $H_2O$ .



Gef. » 60.2, 60.2, » 6.7, 6.8.

Spez. Drehung =  $-49^\circ 57'$ , c = 2.436, l = 2 dm,  $\alpha_D = -2^\circ 26'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = -49^\circ 57'$ .