

—188° als schweres gelbrotes Öl  $D_{20} = 0.966$  überging. Die Analyse ergab:

0.1492 g Sbst.: 0.4012 g  $\text{CO}_2$ , 0.1367 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1558 g Sbst.: 0.4206 g  $\text{CO}_2$ , 0.1398 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1970 g Sbst.: 0.2384 g  $\text{BaSO}_4$ . — 0.2064 g Sbst.: 0.2517 g  $\text{BaSO}_4$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{S}_2$ . Ber. C 73.84, H 9.74, S 16.42.

Gef. » 73.46, 73.62, » 10.25, 10.02, » 16.63, 16.75.

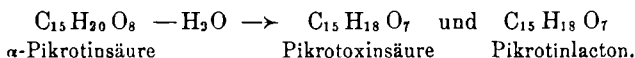
Bei gewöhnlichem Druck destilliert zersetzt sich die Substanz.

#### 164. Paul Horrmann und Hans Wächter: Über die Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge und über die Pikrotoxinsäure.

[Mittel. a. d. Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Juni 1916.)

Das Pikrotoxinin und das Pikrotin nehmen beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren 1 Molekül Wasser auf und werden dadurch in einbasische Säuren, das Pikrotoxinin in die Pikrotoxinsäure, das Pikrotin in die  $\alpha$ -Pikrotinsäure übergeführt<sup>1)</sup>. Die beiden Säuren unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung durch 1 Mol. Wasser. Spaltet man dieses aus der  $\alpha$ -Pikrotinsäure durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt ab, so erhält man neben der Pikrotoxinsäure das Pikrotinlacton nach der Gleichung<sup>2)</sup>:



Die Pikrotoxinsäure ist eine ungesättigte Verbindung, das Pikrotinlacton hingegen ist ein  $\gamma$ -Lacton, was aus seiner schweren Aufspaltbarkeit durch ätzende Alkalien und seiner leichten Rückbildung aus der aufgespaltenen Säure hervorgeht<sup>3)</sup>.

Da bei der Abgabe von 1 Mol. Wasser aus der  $\alpha$ -Pikrotinsäure fast die Gesamtmenge des angewandten Körpers in Form der ungesättigten Pikrotoxinsäure und des Pikrotinlactons wiedergewonnen werden konnte, so ergab sich eine zwanglose Erklärung des Reaktionsverlaufes durch die Annahme, daß die  $\alpha$ -Pikrotinsäure eine  $\beta$ -Oxysäure sei<sup>4)</sup>. Diese Säuren können bei der Destillation oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen in Wasser einerseits und in  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigte Säuren, von denen die letzteren durch Iso-

<sup>1)</sup> A. 411, 284, 287 [1916].

<sup>2)</sup> A. 411, 286 [1916].

<sup>3)</sup> B. 45, 3085 [1912].

<sup>4)</sup> A. 411, 286 [1916].

merisation in  $\gamma$ -Lactone übergehen. Das Pikrotinlacton konnte danach entstanden sein aus der gebildeten  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten Säure, während die Pikrotoxinsäure die doppelte Bindung in  $\alpha$ ,  $\beta$ -Stellung zum Carboxyl haben mußte.

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Ansicht durch experimentelles Material zu stützen.

Die für die Versuche nötige Pikrotoxinsäure konnte nach den bis jetzt bekannten Vorschriften für ihre Darstellung nach drei Methoden gewonnen werden. Entweder aus dem Pikrotoxinin durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren direkt<sup>1)</sup>, oder durch Behandeln desselben Körpers mit alkoholischem Alkali in Form ihrer Ester<sup>2)</sup>, endlich auf dem Umwege über das Pikrotin durch Abspaltung von Wasser aus der  $\alpha$ -Pikrotinsäure<sup>3)</sup>.

Alle diese Verfahren setzen die Trennung des Pikrotoxins in seine beiden Bestandteile voraus.

Da nun durch die voraufgehenden Arbeiten die Produkte, welche aus dem Pikrotoxinin und dem Pikrotin durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge gebildet werden, in ihren Eigenschaften bekannt geworden sind<sup>4)</sup>, haben wir mit Erfolg das Pikrotoxin direkt mit Hilfe von methylalkoholischem Alkali aufgespalten und auf diese Weise die zu erwartenden Verbindungen erhalten, nämlich: das Kaliumsalz der  $\beta$ -Pikrotinsäure, den Halbester der Pikrotoxinin-dicarbonsäure, die Methylester der Pikrotoxinsäure und der  $\alpha$ -Pikrotinsäure, welche durch Verseifung die freien Säuren und als Nebenprodukt das Pikrotinlacton lieferten.

Die Pikrotoxinsäure gibt die für Körper mit doppelter Bindung charakteristischen Reaktionen, sie entfärbt Brom in Eisessig und Kaliumpermanganat in Natriumcarbonatlösung in der Kälte.

Bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre nimmt sie bei Gegenwart von Palladiumchlorür 2 Atome Wasserstoff auf und geht in die Dihydro-pikrotoxinsäure,  $C_{15}H_{20}O_7$ , über.

Um die Frage nach der Stellung der doppelten Bindung in der Säure zur Entscheidung zu bringen, haben wir die von C. Harries<sup>5)</sup> mit so großem Erfolg angewandte Methode der Ozonidspaltung bei dem Ozonid der Pikrotoxinsäure benutzt.

Die wasserfreie Verbindung nimmt, in Essigester ozonisiert, drei Atome Sauerstoff auf und bildet ein Ozonid der Formel  $C_{15}H_{18}O_{10}$ .

<sup>1)</sup> A. 411, 301 [1916].

<sup>2)</sup> A. 411, 304 [1916].

<sup>3)</sup> A. 411, 298 [1916].

<sup>4)</sup> B. 45, 3085 [1912]; A. 411, 304 [1916].

<sup>5)</sup> C. Harries, A. 343, 311 [1905]; 374, 288 [1910]; 390, 235 [1912]; 410, 1 [1915].

Bei der Behandlung mit Wasser entsteht aus diesem Ameisensäure, etwas Kohlendioxyd und eine carbonylhaltige einbasische Säure,  $C_{14}H_{16}O_8$ , die Pikrotoxinonsäure. Der Körper gibt ein normales Oxim und Semicarbazon, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, das außerdem noch einen zweiten Phenylhydrazinrest enthält. Ob es sich hierbei um die Bildung eines Phenylhydrazinsalzes der Säure handelt, wurde fürs erste nicht untersucht.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden von der Säure in der Wärme reduziert, trotzdem neigen wir zu der Ansicht, daß das Carbonyl in Form einer Keton- und nicht in Form einer Aldehydgruppe vorhanden ist, da Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erst bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur oxydierend wirkt.

Beim Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt gibt die Pikrotoxinonsäure Wasser ab und verwandelt sich in ein Produkt, das der Elementaranalyse nach die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}O_5$  hat. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Es war daher nicht möglich, seine Molekulargröße zu bestimmen.

Für den weiteren oxydativen Abbau der Pikrotoxinonsäure schien es uns zweckmäßig, die in der Säure vorhandenen Alkoholgruppen mittels Jodmethyls in die Methyläther überzuführen, um zu vermeiden, daß die Oxydation bei den Hydroxylen angreift und dadurch der Abbau zu niederen Spaltprodukten führt. Wir gelangten so zu dem neutralen Ester der Formel  $C_{16}H_{20}O_8$ , der mit wäßriger Kalilauge zu dem Methyläther der Pikrotoxinonsäure  $C_{15}H_{18}O_8$  verseift werden konnte.

Bei der Behandlung dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat und auch mit Chromsäure zeigte sich aber, daß entweder die genannten Oxydationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkten oder bei höherer Temperatur zu niederen Säuren abbauten.

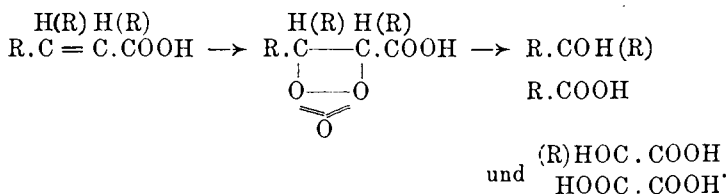
Wir haben daher die Pikrotoxinonsäure selbst mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und eine zweibasische Säure  $C_{14}H_{14}O_{10}$  isoliert, die weder auf ammoniakalische Silberlösung noch auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirkt und auch kein Carbonyl mehr enthält.

Die Oxydation hat also an der Ketongruppe eingegriffen.

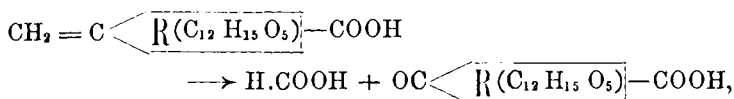
Die Ansicht, daß es sich bei der Abspaltung von Wasser aus der  $\alpha$ -Pikrotinsäure, welche zur Bildung des Pikrotinlactons und der Pikrotoxinsäure führt, um einen analogen Vorgang handelt, wie beim Zerfall der  $\beta$ -Oxysäuren in Wasser und in die  $\alpha, \beta$ - und  $\beta, \gamma$ -unge-

sättigten Säuren resp. in  $\gamma$ -Lactone, ist durch die beschriebenen Versuche nicht bestätigt worden, denn aus ihnen geht hervor, daß die doppelte Bindung der Pikrotoxinsäure sich nicht in  $\alpha, \beta$ -Stellung zum Carboxyl befindet.

Beim Behandeln mit Wasser müssen die Ozonide dieser Klasse von Säuren Aldehyde resp. Säuren oder Ketone liefern, welche zwei Atome Kohlenstoff weniger enthalten wie das Ausgangsmaterial, während sich der Rest des Moleküls in Form von Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und Oxalsäure oder einem Homologen der Brenztraubensäure nachweisen lassen muß:



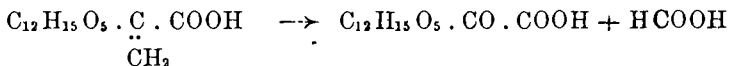
Die Spaltung des Pikrotoxinsäure-ozonids,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_{10}$ , in die Pikrotoxinsäure,  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8$ , und Ameisensäure verläuft aber nach folgendem Schema:



die doppelte Bindung ist also endständig in Form einer Vinylgruppe vorhanden.

Es bestände allerdings noch die Möglichkeit, daß einer der Substituenten des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms das Carboxyl, der andere der Rest  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_5$  ist und der Pikrotoxinsäure dennoch die Formel einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säure zukommen kann.

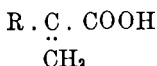
Die Pikrotoxinsäure müßte dann eine  $\alpha$ -Ketonsäure sein.



Gegen diese Annahme spricht der Verlauf ihrer Oxydation mit Salpetersäure.

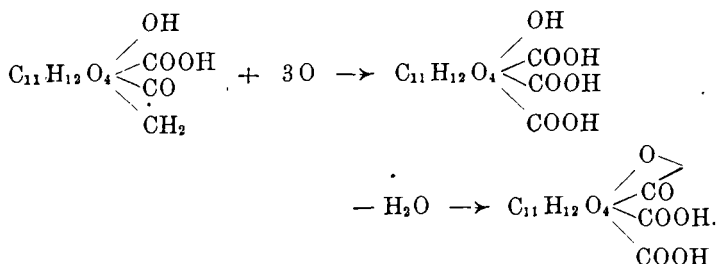
Diese oxydiert sie zu der zweibasischen Säure  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ , ein Oxydationsprozeß, welcher am Carbonyl der Pikrotoxinsäure eingreift und unter Aufnahme von 2 Sauerstoff und Austritt von 2 Wasserstoff so verläuft, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome dieselbe bleibt.

Ein derartiges Ergebnis widerspricht der Auffassung, daß die Pikrotoxinsäure eine  $\alpha$ -Ketonsäure ist und damit auch der Gruppe:



in der Pikrotoxinsäure.

Eine einfache Erklärung, die wir mit aller Reserve aussprechen möchten, ergibt sich für die Oxydation mit Salpetersäure, wenn man annimmt, daß das Carbonyl in der Pikrotoxinsäure ringförmig gebunden ist. Der Ring wird beim Carbonyl unter Aufnahme von drei Sauerstoff gesprengt, es entsteht eine dreibasische Säure, die unter Wasserabspaltung mit einem der im Rest vorhandenen Hydroxyle eine zweibasische Lactonsäure der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$  bildet:



#### Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge.

212 g Pikrotoxin werden in 707 ccm  $\frac{n}{1}$ -methylalkoholischer Kalilauge (auf 1 Mol. Pikrotoxin 2 Mol. Kalihydrat) unter guter Kühlung gelöst. Nach 2 Tagen ist das Kaliumsalz der  $\beta$ -Pikrotinsäure auskristallisiert. Ausbeute 23 g.

Die nach dem Absaugen erhaltene Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Trockenrückstand in 400 ccm Wasser gelöst und mit soviel  $\frac{n}{1}$ -Salzsäure versetzt, daß die Reaktion noch schwach alkalisch ist. Es scheidet sich hierbei vorwiegend der Methylester der Pikrotoxinsäure ab neben wenig  $\alpha$ -Pikrotinsäureester. Die Ester werden abgesaugt und aus den Mutterlaugen durch permanentes Ausäthern der Rest gewonnen. Gesamtausbeute 155.8 g.

Die Lösung wird dann mit  $\frac{n}{1}$ -Salzsäure versetzt, so daß die Gesamtmenge der Salzsäure der angewandten Menge methylalkoholischer Kalilauge entspricht und der Pikrotoxin-dicarbonsäure-monomethylester mit Äther extrahiert. Ausbeute 39.5 g.

Das Estergemisch der Pikrotoxinsäure und der  $\alpha$ -Pikrotinsäure wird in 2 l Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge  $\frac{n}{1}$ -Kalilauge, die in Portionen von je 10 ccm bis zum jedes-

maligen Eintreten der neutralen Reaktion zugesetzt wird, unter Kochen verseift, wobei die  $\alpha$ -Pikrotinsäure, das Pikrotinlacton und die Pikrotoxinsäure entstehen. Zur Trennung dieser Körper wird die schwach alkalische Lösung auf 200 ccm eingeeengt, wobei sich 8.5 g Lacton abscheiden. Nach dem Filtrieren wird zum Sieden erhitzt und mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure siedend heiß versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Pikrotoxinsäure und Pikrotinlacton ab. Der Rest wird durch Ausäthern gewonnen. Ausbeute 98 g.

Die wäßrige Lösung wird zur Trockne gebracht. Durch Extraktion des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Waschen des nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibenden mit Essigester erhält man 39.3 g  $\alpha$ -Pikrotinsäure.

Das Gemisch von Pikrotoxinsäure und Pikrotinlacton wird in 2 n. Natriumcarbonatlösung aufgenommen, wobei das Lacton zurückbleibt. Ausbeute 5.8 g. Nach dem Abfiltrieren des Lactons wird zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Beim langsamen Erkalten krystallisiert die Pikrotoxinsäure in derben Nadeln aus. Die Mutterlaugen werden ausgeäthert. Ausbeute 92 g. Die Gesamtausbeute aus 212 g Pikrotoxin setzt sich folgendermaßen zusammen:

#### Derivate des Pikrotins.

	Bezogen auf Pikrotoxin. Molekulargewicht 602	
$\alpha$ -Pikrotinsäure, $C_{15}H_{20}O_8$ . . . . .	39.3 g	17.5 %
$\beta$ -Pikrotinsäure, Kaliumsalz $C_{15}H_{19}O_8K$ . . . . .	23.6 »	9.5 »
Pikrotinlacton, $C_{15}H_{18}O_7$ . . . . .	14.3 »	7.8 »
Derivate des Pikrotoxinins.		
Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$ . . . . .	92.0 »	41.0 »
Pikrotoxinin-dicarbonsäure-methylester, $C_{16}H_{22}O_8$ . . . . .	39.5 »	16.0 »
	208.7 g	91.8 %

#### Acetylverbindung der Pikrotoxinsäure, $C_{17}H_{20}O_8$ .

10 g Pikrotoxinsäure werden mit 100 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Anhydrid wird größtenteils im Vakuum verjagt, das Gemisch zur völligen Zersetzung des Anhydrids in Wasser gegeben, geschüttelt und das sich abscheidende Acetat in Äther aufgenommen. Ausbeute 9.8 g.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Ligroin und Chloroform, löslich in Benzol, Toluol, Eisessig und Wasser und zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 206°.

0.1767 g Sbst.: 0.3744 g  $CO_2$ , 0.0922 g  $H_2O$ . — 0.1599 g Sbst.: 0.3375 g  $CO_2$ , 0.0831 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{20}O_8$ . Ber. C 58.0, H 5.7.  
Gef. » 57.8, 57.6, » 5.8, 5.3.

Da die Elementaranalyse wegen der nahe bei einander liegenden Werte für die verschiedenen möglichen Acetylverbindungen keinen Aufschluß über die Anzahl der eingetretenen Acetylreste gibt, haben wir das Silbersalz des Acetats dargestellt und gefunden, daß der beschriebene Körper ein Monoacetat ist.

Silbersalz der Acetylverbindung,  $C_{17}H_{19}O_8Ag + 2H_2O$ .

2.5 g Acetylverbindung werden mit 2 n. Natronlauge neutralisiert und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.5 g Silbernitrat versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.2288 g Sbst. (lufttr.): 0.0497 g Ag, 0.3480 g  $CO_2$ , 0.0972 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{19}O_8Ag + 2H_2O$ . Ber. Ag 21.8, C 41.2, H 4.7.

Gef. » 21.7, » 41.5, » 4.8.

0.2487 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.0577 g Ag, 0.3984 g  $CO_2$ , 0.0922 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{19}O_8Ag$ . Ber. Ag 23.5, C 44.4, H 4.1.

Gef. » 23.2, » 43.7, » 4.1.

Dihydro-pikrotoxinsäure,  $C_{15}H_{20}O_7 + H_2O$ .

6 g Pikrotoxinsäure werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm einer einprozentigen Palladiumchlorürlösung versetzt und bei 1 Atmosphäre Überdruck mit elementarem Wasserstoff geschüttelt. Der Wasserstoff wird dabei schnell und lebhaft absorbiert und in  $\frac{1}{2}$  Std. ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird eingedampft, vom Palladium abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wird aus Wasser umkrystallisiert und liefert 3.5 g reines Produkt. Die Säure ist löslich in Wasser, Eisessig und Essigester, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform und krystallisiert aus Wasser in dünnen, langen Nadeln vom Schmp. 252°.

0.1821 g Sbst. (lufttr.): 0.3639 g  $CO_2$ , 0.1120 g  $H_2O$ . — 0.1545 g Sbst. verlieren im Vak. bei 100° 0.0081 g Krystallwasser.

$C_{15}H_{20}O_7 + H_2O$ . Ber. C 54.5, H 6.7,  $H_2O$  5.5.

Gef. » 54.5, » 6.9, » 5.2.

0.1464 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3099 g  $CO_2$ , 0.0884 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{20}O_7$ . Ber. C 57.7, H 6.4.

Gef. » 57.7, » 6.8.

0.4915 g <sup>1)</sup> Sbst. verbrauchen 14.4 ccm  $\frac{n}{10}$ -KOH.

Ber.  $C_{15}H_{20}O_7 + H_2O$ : 14.9 ccm.

<sup>1)</sup> Bei den Titrationen wurde Phenol-phthalein als Indicator verwandt.

Drehung<sup>1)</sup>:  $c = 3.083$ ,  $l = 2$  cm,  $\alpha_D = +5^\circ 51'$ .

$$[\alpha]_D^{17.5} = 94^\circ 53'.$$

Dihydro-pikrotoxinsäure-äthylester,  $C_{17}H_{24}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ .

2 g Dihydropikrotoxinsäure werden mit der äquivalenten Menge verdünnter Kalilauge neutralisiert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand bei  $100^\circ$  im Vakuum getrocknet, in absolutem Alkohol suspendiert und mit einem Überschuß von Jodäthyl  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Jodsilber wird abfiltriert, der Alkohol und Jodäthyl verdunstet, der Rückstand mit Natriumcarbonatlösung aufgenommen und der Ester durch Ausäthern gewonnen. Er ist löslich in Wasser, Benzol und Toluol, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Aceton und Chloroform und so gut wie unlöslich in Ligroin. Er krystallisiert vorzüglich aus Wasser und bildet lange, dünne Nadeln vom Schmp.  $170^\circ$ .

0.1105 g Subst. (lufttr.): 0.2378 g  $CO_2$ , 0.0761 g  $H_2O$ . — 0.1196 g Subst. verlieren im Vak. bei  $100^\circ$  0.0027 g Krystallwasser.

$C_{17}H_{24}O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ . Ber. C 58.5, H 7.2,  $H_2O$  2.6.

Gef. » 58.7, » 7.7, » 2.3.

0.1169 g Subst. (im Vak. bei  $100^\circ$  getr.): 0.2571 g  $CO_2$ , 0.0768 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{24}O_7$ . Ber. C 60.0, H 7.1.

Gef. » 60.0, » 7.4.

Drehung:  $c = 2.752$ ,  $l = 2$  cm,  $\alpha_D = +3^\circ 54'$ .

$$[\alpha]_D^{17.5} = +70^\circ 51'.$$

Dihydro-pikrotoxinsäure-methylester,  $C_{16}H_{22}O_7$ .

Der Methylester wurde in der gleichen Weise dargestellt wie der Äthylester. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Äthylester. Aus Wasser krystallisiert der Ester in derben, langen Nadeln vom Schmp.  $205^\circ$ .

0.1357 g Subst.: 0.2920 g  $CO_2$ , 0.0874 g  $H_2O$ . — 0.1405 g Subst.: 0.3020 g  $CO_2$ , 0.0854 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{22}O_7$ . Ber. C 58.9, H 6.8.

Gef. » 58.7, 58.6, » 7.2, 6.8.

Drehung:  $c = 2.584$ ,  $l = 2$  cm,  $\alpha_D = +3^\circ 41'$ .

$$[\alpha]_D^{17.5} = +70^\circ 16'.$$

<sup>1)</sup> Sämtliche Drehungen wurden in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.



Spaltung der Pikrotoxinsäure mit Ozon<sup>1)</sup>.Pikrotoxinsäure-ozonid,  $C_{15}H_{18}O_{10}$ .

1 g Pikrotoxinsäure, im Vakuum bei 100° vom Krystallwasser befreit, wird in trockenem Essigester gelöst und so lange mit schwachem, gewaschenem Ozon behandelt, bis Brom in Essigester nicht mehr entfärbt wird. Die Essigesterlösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei das Ozonid in amorphen Krusten zurückbleibt. Es wird ohne weitere Reinigung im Vakuum konstant gemacht und analysiert.

0.2557 g Sbst.: 0.4656 g  $CO_2$ , 0.1191 g  $H_2O$ . — 0.2247 g Sbst.: 0.4059 g  $CO_2$ , 0.1052 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{18}O_{10}$ . Ber. C 50.2, H 5.0.

Gef. » 49.7, 49.3, » 5.2, 5.2.

Wird die Pikrotoxinsäure nicht sorgfältig von ihrem Krystallwasser durch Trocknen befreit, so erhält man an Stelle des Ozonids das Spaltprodukt desselben, die Pikrotoxinonsäure. Die Analyse des Körpers, welcher aus krystallwasserhaltiger Pikrotoxinsäure nach der oben gegebenen Vorschrift erhalten wurde, gab die folgenden Zahlen:

0.1072 g Sbst.: 0.2116 g  $CO_2$ , 0.0522 g  $H_2O$ . — 0.1179 g Sbst.: 0.2290 g  $CO_2$ , 0.0560 g  $H_2O$ .

Pikrotoxinsäureozonid.  $C_{15}H_{18}O_{10}$ . Ber. C 50.2, H 5.0.

Gef. » 53.8, 53.0, » 5.5, 5.3.

Pikrotoxinonsäure.  $C_{14}H_{16}O_8$ . Ber. » 53.8, » 5.1.

## Spaltung des Pikrotoxinsäure-ozonids in Pikrotoxinonsäure und Ameisensäure.

5 g wasserfreie Pikrotoxinsäure werden in der vierfachen Menge Essigester ozonisiert. Der Essigester wird verdunstet und das Ozonid durch  $\frac{1}{2}$ -ständiges Kochen mit Wasser zerlegt. Hinter den vorgelegten Rückflußkühler wird eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage geschaltet, daran anschließend ein Natronkalkturm. Während der Zerlegung wird durch den Apparat Luft geleitet. In der Vorlage ist kein Formaldehyd nachweisbar, wohingegen der Natronkalkturm eine Zunahme von 0.2 g Kohlendioxyd ergibt. Nach beendeter Zerlegung wird mit absteigendem Kühler ein Teil abdestilliert und im Destillat Ameisensäure durch folgende Reaktionen nachgewiesen: Die abdestillierte Flüssigkeit reduziert beim Erwärmen Silbernitratlösung und Mercurioxyd zu Quecksilber; aus einer Mercurichloridlösung scheidet sie Mercurchlorid ab.

<sup>1)</sup> Hr. Geheimrat Harries hat uns in lebenswürdiger Weise für die Versuche seinen Ozonapparat zur Verfügung gestellt. Wir möchten ihm dafür auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Aus dem Destillationsrückstand werden 3.8 g reine Pikrotoxinonsäure gewonnen, ca. 80 % der Theorie.

Pikrotoxinonsäure,  $C_{14}H_{16}O_8$ .

Die Pikrotoxinonsäure ist löslich in Wasser, Eisessig, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Aceton und Essigester und so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform und Äther. Sie krystallisiert vorzüglich aus Wasser, in dem sie ca. 1 : 20 löslich ist. Bei 225° fängt sie an, sich zu bräunen und zersetzt sich vollständig bei 260°. Beim langsamen Eindunsten ihrer wäßrigen Lösung scheidet sie sich in langen, prismatischen Krystallen ab, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern.

0.1634 g Sbst.: 0.3216 g  $CO_2$ , 0.0769 g  $H_2O$ . — 0.1524 g Sbst.: 0.2994 g  $CO_2$ , 0.0753 g  $H_2O$ . — 0.1662 g Sbst.: 0.3260 g  $CO_2$ , 0.0810 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{16}O_8$ . Ber. C 53.8, H 5.1.

Gef. » 53.7, 53.6, 53.5, » 5.3, 5.5, 5.5.

0.5244 g Sbst. verbrauchen 16.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

Ber. für  $C_{14}H_{16}O_8$  16.8 ccm.

Drehung:  $c = 2.515$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = +599'$ .

$[\alpha]_D^{17.5} = +102^\circ 23'$ .

Hydroxyl-Bestimmung: 0.1908 g Sbst. geben 46.8 ccm Methan bei einer Temperatur von 11.5° und einem Druck von 761.5 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 3.25.

Das Semicarbazon wird in wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten. 1 g Pikrotoxinonsäure geben 1.1 g Semicarbazon. Aus Wasser krystallisiert es mit 2 Mol Krystallwasser und zersetzt sich bei 197°. Es ist löslich in Wasser, Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und so gut wie unlöslich in Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform.

0.1745 g Sbst. (lufttr.): 0.2855 g  $CO_2$ , 0.0957 g  $H_2O$ . — 0.1239 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1800 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0156 g Krystallwasser.

$C_{15}H_{19}O_8N_3 + 2H_2O$ . Ber. C 44.4, H 5.7, N 10.4,  $H_2O$  8.9.

Gef. » 44.6, » 6.1, » 10.0, » 8.7.

0.1644 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.2974 g  $CO_2$ , 0.0822 g  $H_2O$ . — 0.1340 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 13.1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{15}H_{19}O_8N_3$ . Ber. C 48.8, H 5.2, N 11.4.

Gef. » 49.2, » 5.6, » 11.2.

0.3675 g Sbst. verbrauchen 9 ccm  $\frac{1}{1}$ -Kalilauge.

Ber. für  $C_{15}H_{19}O_8N_3 + 2H_2O$  9.1 ccm.

Das Oxim wird in absolutem Methylalkohol mit freiem Hydroxylamin (aus Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriummethylat in Methylalkohol) bereitet. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand zeigt, aus Essigester umkrystallisiert, den Zersetzungspunkt 206°. Ausbeute 75 % des Ausgangsmaterials. Das Oxim ist löslich in Essigester, Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Wasser, so gut wie unlöslich in Chloroform, Ligroin, Benzol und Toluol.

0.1100 g Sbst.: 0.2066 g CO<sub>2</sub>, 0.0538 g H<sub>2</sub>O. — 0.1472 g Sbst.: 5.4 ccm N (9°, 741 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>: N.OH. Ber. C 51.4, H 5.2, N 4.3.

Gef. » 51.2, » 5.5, » 4.3.

0.2074 g Sbst. verbrauchen 5.9 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge.

Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>: N.OH 6.35 ccm.

Das Kondensationsprodukt der Pikrotoxinonsäure mit Phenylhydrazin hat die Formel C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>: N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + NH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

1 g Pikrotoxinonsäure wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0.4 g Phenylhydrazin, gelöst in 10 ccm 2-n. Essigsäure, versetzt. Es scheidet sich bald ein dickes Öl ab, welches beim Reiben in einen feinkörnigen Niederschlag übergeht. Die Ausbeute ist quantitativ. Er ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Wasser, Eisessig, Essigester, leicht löslich in Aceton, so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform und wird aus Alkohol aus dem es sich in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkt 207° abscheidet, umkrystallisiert.

0.1728 g Sbst.: 0.3893 g CO<sub>2</sub>, 0.0968 g H<sub>2</sub>O. — 0.1294 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 759 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>: N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, NH<sub>2</sub>.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Ber. C 61.2, H 5.9, N 10.9.

Gef. » 61.4, » 6.3, » 11.1.

Erhitzen der Pikrotoxinonsäure über ihren Schmelzpunkt.

1 g Pikrotoxinonsäure wird im Vakuum auf 250° ungefähr 10 Minuten lang erhitzt. Die zurückbleibende braungelbe Masse wird der Reihe nach mit Eisessig, Wasser, Alkohol, Benzol und nochmals mit Alkohol gewaschen und analysiert; ihr Zersetzungspunkt liegt über 300°.

0.1326 g Sbst.: 0.3128 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.1348 g Sbst.: 0.3180 g CO<sub>2</sub>, 0.0570 g H<sub>2</sub>O. — 0.1510 g Sbst.: 0.3576 g CO<sub>2</sub>, 0.0624 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 65.1, H 3.9.

Gef. » 64.3, 64.3, 64.6, » 4.8, 4.7, 4.6.

Methylester des Pikrotoxinonsäure-methyläthers, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>.

10 g Pikrotoxinonsäure werden mit 20 g Silberoxyd und 50 ccm Jodmethyl ca. 1½ Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem

Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Jodmethyl wird abdestilliert und der Rückstand 5-mal mit Methylalkohol ausgezogen. Ausbeute 10.5 g. Der Körper ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Wasser, Benzol, Toluol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigester und so gut wie unlöslich in Ligroin; er wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei insgesamt 8.6 g an reinem Material vom Schmp. 157° gewonnen werden.

0.1575 g Sbst.: 0.3239 g CO<sub>2</sub>, 0.0854 g H<sub>2</sub>O. — 0.1667 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.0906 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 56.5, H 5.9.

Gef. » 56.1, 56.6, » 6.1, 6.1.

Drehung:  $c = 1.149$ ,  $l = 2$  dcm,  $\alpha_D = + 2^\circ 34'$ .

$[\alpha]_D^{17.5} = + 111^\circ 30'$ .

Hydroxylbestimmung: 0.1975 g Sbst. geben 23.9 ccm Methan bei einer Temperatur von 12° und einem Druck von 762.6 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 1.75.

Das Semicarbazon der Verbindung wird aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat bei Gegenwart von Natriumacetat quantitativ abgeschieden. Es krystallisiert aus Wasser in glänzenden, prismatischen Tafeln. Zersetzungspunkt 239°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, in den übrigen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0.1660 g Sbst.: 0.3134 g CO<sub>2</sub>, 0.0931 g H<sub>2</sub>O. — 0.1706 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 752 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>: N.NH.CO.NH<sub>2</sub>. Ber. C 51.4, H 5.8, N 10.6.

Gef. » 51.5, » 6.3, » 10.6.

Verseifung des Methylesters des Pikrotoxinonsäure-methyläthers zum Methyläther der Pikrotoxinonsäure, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>.

12 g Methyl ester des Pikrotoxinonsäure-methyläthers werden mit der äquivalenten Menge  $n_{10}$ -Kalilauge in der Siedehitze verseift. Nach Beendigung der Reaktion, die sehr schnell verläuft, wird die alkalische Lösung auf dem Wasserbade auf ca. 50 ccm eingedampft, filtriert und mit der entsprechenden Menge 2 n. Salzsäure in der Siedehitze angesäuert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die reine Säure in derben Nadeln vom Schmp. 185° ab. Ausbeute 2.4 g. Das Ausäthern der Lösung ergibt noch 6 g. Sie ist löslich in Methylalkohol, Alkohol, Wasser, leicht löslich in Essigester, Eisessig, Aceton, so gut wie unlöslich in Ligroin, Chloroform, Benzol, Toluol und krystallisiert aus Wasser, in welchem sie 1 : 7 löslich ist.

0.1324 g Sbst.: 0.2670 g CO<sub>2</sub>, 0.0675 g H<sub>2</sub>O. — 0.1391 g Sbst.: 0.2808 g CO<sub>2</sub>, 0.0702 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 55.2, H 5.5.

Gef. » 55.0, 55.1, » 5.7, 5.6.

0.4438 g Sbst. verbrauchen 13.1 ccm  $\frac{n}{10}$ -Kalilauge.

Ber. für  $C_{15}H_{18}O_8$  13.6 ccm.

Drehung:  $c = 1.283$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha_D = + 2^\circ 47'$ .

$[\alpha]_D^{17.5} = + 108^\circ 30'$ .

Hydroxylbestimmung: 0.1949 g Sbst. geben 31.7 ccm Methan bei einer Temperatur von  $11.5^\circ$  und einem Druck von 743 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 2.2.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wird 1 g Methyläther der Pikrotoxinonsäure in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Das Phenylhydrazon scheidet sich sofort feinkrystallinisch ab. Es krystallisiert aus Alkohol, in dem es 1:60 löslich ist, in schönen, gelben Nadelchen, die sich bei  $205^\circ$  bräunen und bei  $211^\circ$  zersetzen; außerdem ist es löslich in Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Aceton und so gut wie unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform, Benzol und Toluol.

0.1549 g Sbst.: 0.3434 g  $CO_2$ , 0.0829 g  $H_2O$ . — 0.1657 g Sbst.: 10 ccm N ( $19^\circ$ , 763 mm).

$C_{15}H_{18}O_7 : N.NH.C_6H_5$ . Ber. C 60.6, H 5.8, N 6.7.

Gef. » 60.5, » 6.0, » 7.0.

### Oxydation der Pikrotoxinonsäure mit Salpetersäure.

10 g Pikrotoxinonsäure werden mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure in einem Erlenmeyer-Kolben so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die heftige Stickoxyd-Entwicklung aufhört. Nach Beendigung der Reaktion, die ca.  $2\frac{1}{2}$  Stunden dauert, wird mit Wasser etwas verdünnt und vom entstandenen Niederschlage abgesaugt. Ausbeute 1.4 g.

Die salpetersaure Lösung wird im Vakuum eingeeengt, mit wenig Wasser aufgenommen und wieder abgesaugt. Ausbeute 1.5 g. Zersetzungspunkt und Mischzersetzungspunkt ergeben die Identität mit der ersten Ausbeute. Der Körper ist löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, Methylalkohol, so gut wie unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Wasser, in dem seine Löslichkeit 1:20 ist, langsam in derben, prismatischen Krystallen, die sich bei  $270^\circ$  bräunen und bei ca.  $300^\circ$  zersetzen.

0.1507 g Sbst.: 0.2718 g  $CO_2$ , 0.0591 g  $H_2O$ . — 0.1165 g Sbst.: 0.2102 g  $CO_2$ , 0.0453 g  $H_2O$ .

$C_{14}H_{14}O_{10}$ . Ber. O 49.2, H 4.1.

Gef. » 49.2, 49.2, » 4.4, 4.4.

0.2260 g Ag-Salz: 0.0885 g Ag.

$C_{14}H_{12}O_{10}Ag_2$ . Ber. Ag 38.8. Gef. Ag 39.2.

0.3083 g Ba-Salz: 0.1510 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.2361 g Ba-Salz: 0.1180 g BaSO<sub>4</sub>.  
 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Ba. Ber. Ba 28.8. Gef. Ba 28.8, 29.4.

0.2052 g Sbst. verbrauchen 12.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge.  
 Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub> zweibasisch 12 ccm.

Drehung:  $c = 1.353$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha_D = + 2^{\circ}5'$ .  
 $[\alpha]_D^{17.5} = + 76^{\circ}59'$ .

Hydroxylbestimmung: 0.1608 g Sbst. geben 30.4 ccm Methan bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 743 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 2.7.

Die Mutterlauge, aus denen 2.9 g der zweibasischen Säure gewonnen worden sind, werden im Vakuum über Kali vollständig zur Trockne gebracht und mit absolutem Äther aufgenommen. Dabei bleiben noch 0.2 g Dicarbonsäure zurück. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten einen Rückstand, aus dem sich vorläufig kein weiteres Oxydationsprodukt isolieren läßt.

### 165. C. Paal: Über 1.1-Diaryl-glycerine.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angew. Chemie d. Universit. Erlangen u. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juni 1916.)

Vor längerer Zeit wurde im Zusammenhange mit Untersuchungen über die Synthese diarylsubstituierter fünf- und sechs-atomiger Alkohole<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit Kurt Zahn über das 1.1-Diphenyl-glycerin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C(OH).CH(OH).CH<sub>2</sub>.OH, berichtet<sup>2)</sup>, das wir durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *racem.* Glycerinsäure-methylester erhielten. Die nachfolgend zu beschreibenden Versuche über das chemische Verhalten des Diphenyl-glycerins und über die Darstellung des 1.1-*p*-Ditolyl- und 1.1-Dibenzyl-glycerins wurden teils in Gemeinschaft mit Kurt Zahn, teils mit Max Kinscher ausgeführt.

Die Acetylierung und Benzoylierung des Diphenylglycerins ergab die entsprechenden Diacylderivate. Der tertiäre Carbinolrest bleibt hierbei unangegriffen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfällt das Diphenylglycerin in Benzophenon und Glykolalde-

<sup>1)</sup> B. 39, 1361, 2823, 2827 [1906]; 44, 3543 [1911].

<sup>2)</sup> B. 40, 1819 [1907].