

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.2427 g. Vorgelegt: 19.80 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Titriert: 4.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH. Verbraucht: 15.30 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ber. N 8.89. Gef. N 8.83. Ausbeute: 5 g.

*d*- $\alpha$ , $\beta$ -Diamino- $\gamma$ -brom-glycerin-dibromhydrat.

Die *d*-Verbindung wird ebenso wie die *inakt.* Verbindung gewonnen.

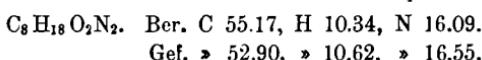
H<sub>2</sub>O-lösliches Br: 0.1643 g, mit 19.84 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> versetzt. Titriert: 9.50 ccm  $\frac{1}{10}$ -Rhodan. Verbraucht: 10.34 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. Ber. Br 50.79. Gef. Br 50.35. Zersetzungspunkt: 241°.

Optische Konstante: 0.2134 g, zu 2.6300 g H<sub>2</sub>O gelöst. Spez. Gew. 1.0517.  $\alpha$  (1-dm-Rohr) = + 0.62°.  $[\alpha]_D^{18} = + 7.27^\circ$ .

Schließlich teilen wir noch die Analysenzahlen des höher siedenden Amins mit. Durch mehrfaches Fraktionieren erhielten wir ein bei 15 mm zwischen 147° und 157° siedendes Öl, das stark basisch, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist. Weder mit Bromwasserstoffsäure, noch mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet es ein krystallisierendes Salz.

0.1462 g Sbst.: 0.2836 g CO<sub>2</sub>, 0.1388 g H<sub>2</sub>O. — 0.1029 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 756 mm, über 33 % KOH aufgefangen).

Die Werte für das durch Formel I bezeichnete Piperazin sind:



**221. B. Knake und H. Salkowski:**

**Über die Anhydride der *m*-Hydro-cumarsäure<sup>1)</sup>.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Münster.]

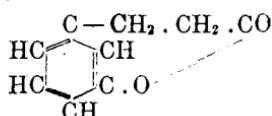
(Eingegangen am 14. August 1916.)

Auf Veranlassung des einen von uns hat im Jahr 1892 Hr. Carl Brebeck die Zersetzung der *m*-Hydrocumarsäure (*m*-Oxy-hydrozimtsäure) durch Hitze untersucht<sup>2)</sup>. Das eigentliche Ziel der Arbeit war die Gewinnung des damals noch unbekannten *m*-Äthylphenols, das aus der *m*-Hydrocumarsäure, HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.COOH, durch Abspal-

<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertation des Hrn. Bernhard Knake, die schon im Sommer 1914 von der philosophischen Fakultät der hiesigen Universität angenommen, aber wegen Einziehung des Verfassers, der das Rigorosum bereits bestanden hat, zum Kriegsdienst, bisher nicht gedruckt werden konnte.

<sup>2)</sup> Dissert., München 1892.

tung von  $\text{CO}_2$  hätte entstehen können. Das Resultat war jedoch ein anderes; es trat bei der trocknen Destillation der Säure Wasserabspaltung ein unter Bildung einer schön krystallisierenden Substanz  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ , die Hr. Brebeck und der eine von uns als ein Lacton von der allerdings ungewöhnlichen und damals noch unbekannten Konstitution eines  $\epsilon$ -Lactons:

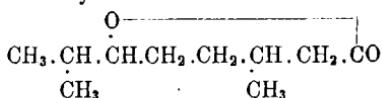


ansahen<sup>1)</sup>.

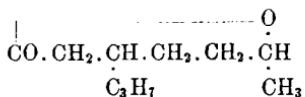
Der eine von uns hat in der Sitzung der Gesellschaft vom 11. April 1892 kurz über diese Arbeit berichtet<sup>2)</sup>. Es wurde schon damals in der Diskussion die Ansicht ausgesprochen, daß es sich vielleicht nicht um ein Lacton, sondern um ein Indenderivat handeln könnte, da Ringschließung in der *meta*-Stellung bis dahin nicht beobachtet sei. v. Miller und Rohde<sup>3)</sup> hatten sich dahin ausgesprochen, daß die Zimtsäure (nicht die Hydrozimtsäure) und ihre Derivate am meisten zur Indenbildung befähigt seien. Unter den Säuren, die nicht zur Indenbildung befähigt seien, führen v. Miller und Rohde gerade die *m*-Hydrocumarsäure an.

Trotzdem schien es uns von Interesse, die noch offene Frage, ob das Anhydrid der *m*-Hydrocumarsäure ein Lacton oder ein Indenderivat sei, durch eine neue Untersuchung der Lösung entgegen zu führen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist mit großer Wahrscheinlichkeit, daß es sich in der Tat um ein Indenderivat handelt, da nachgewiesen werden konnte, daß die fragliche, früher als Lacton

<sup>1)</sup> Später sind in der Fettreihe  $\epsilon$ -Lactone beobachtet worden, so das Lacton der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure:



von E. Oehler (B. 29, 27 [1896]), näher untersucht von O. Seuffert (B. 32, 3620 [1899]) und das Lacton der 5-Isopropylheptan-2-olsäure:

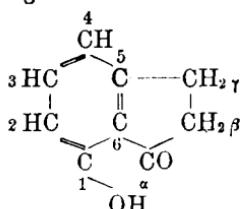


von Baeyer und Villiger, B. 32, 3625 [1899].

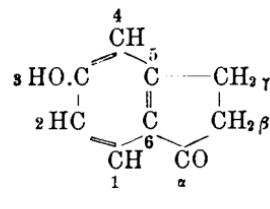
<sup>2)</sup> Ein Referat ist in dem Protokoll der Sitzung nicht enthalten, dagegen meine Anwesenheit vermerkt. Salkowski.

<sup>3)</sup> B. 23, 1887 [1890].

angesprochene Substanz eine Hydroxylgruppe enthält. Für die Indenformel kämen zwei Isomere in Betracht, eine *ortho*- und eine *para*-Verbindung:



*ortho*-Verbindung oder  
1-Oxy- $\alpha$ -hydrindon



*para*-Verbindung oder  
3-Oxy- $\alpha$ -hydrindon.

Welche Formel der tatsächlich gebildeten Verbindung zukommt, konnte bisher nicht entschieden werden, auch wurden keine Anzeichen für das Auftreten einer isomeren beobachtet, was vielleicht durch die geringe Menge des Untersuchungsmaterials erklärt wird.

Brebeck gibt an, daß bei vorsichtigem Erhitzen von *m*-Hydrocumarsäure bereits aus je einem Molekül derselben 1 Mol. Wasser abgespalten werde, findet jedoch zur Gewinnung des Anhydrids  $C_9H_8O_2$ , die trockne Destillation der Säure für erforderlich.

Wir fanden, daß beim Erhitzen von *m*-Hydrocumarsäure<sup>1)</sup> auf 280—285° aus je 2 Mol. der Säure zunächst nur 1 Mol. Wasser (neben Spuren von  $CO_2$ ) austritt, so daß eine Substanz von der Formel  $2C_9H_{10}O_3 - H_2O = C_{18}H_{18}O_5$  entsteht, die man wohl als ein Esteranhydrid ansprechen dürfte. Die analytischen Ergebnisse waren:

1. 0.2470 g *m*-Hydrocumarsäure gaben 0.0135 g Wasser = 5.47 % (und 0.0010 g  $CO_2$ ) ab.

2. 0.3155 g Säure gaben 0.0167 g Wasser = 5.29 % ab.

Das Wasser wurde durch Auffangen in einem Chlorcalciumrohr direkt bestimmt. Aus der obigen Formel berechnet sich ein Wasserverlust von 5.42 %.

Durch Ausziehen des Rückstandes mit Äther wird das Anhydrid als eine zähe hygroskopische Substanz erhalten, die auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt. Es ist in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin fast unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther. Die Elementaranalyse ergab:

0.2355 g Sbst.: 0.5915 g  $CO_2$ , 0.1331 g  $H_2O$ .

$C_{18}H_{18}O_5$ . Ber. C 68.48, H 6.32.

Gef. » 68.76, » 5.77.

Durch bloßes Erhitzen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in *m*-Hydrocumarsäure zurück.

<sup>1)</sup> Auf die Darstellung der Säure soll hier nicht näher eingegangen werden.

Destilliert man *m*-Hydrocumarsäure aus einem Fraktionierkölbchen möglichst schnell über, so geht sie zum größten Teil unzersetzt über. Etwa 10—20 % werden in das Esteranhydrid übergeführt, während an Oxyhydrindon nur etwa 3 % erhalten werden. Aber auch bei 15 Minuten langem Erhitzen der Säure auf 280—285° und darauf folgender Destillation werden nur etwa 3 % Oxyhydrindon erhalten. Es standen daher immer nur kleine Mengen desselben zur Verfügung. Seine Trennung von den übrigen Destillationsprodukten beruht auf seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die schon Brebeck zu seiner Isolierung und Reindarstellung benutzt hat. Man destilliert so lange mit Wasserdampf, als das Destillat noch die charakteristische violette Färbung mit Eisenchlorid gibt. Aus dem Destillat wird es durch Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Die Eigenschaften des Oxyhydrindons sind im wesentlichen schon von Brebeck angegeben. Es ist sehr krystallisationsfähig, krystallisiert aus Alkohol in schönen monoklinen Krystallen und schmilzt bei 111°. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser einen weißen Niederschlag.

Die Bildung des Oxyhydrindons durch Einwirkung von HBr auf *m*-Hydrocumarsäure haben wir im Gegensatz zu Brebeck nicht beobachten können. Dagegen bilden sich kleine Mengen bei kurzem Erhitzen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 140°. Zsigmondy<sup>1)</sup> konnte es auf diesem Wege nicht erhalten.

Die Phenol-Natur des Oxyhydrindons ergibt sich, abgesehen von der Eisenchloridreaktion, aus folgendem Verhalten:

1. Es löst sich in Alkali und wird aus der Lösung durch Kohlensäure unverändert abgeschieden. Auch durch längeres Kochen mit starker Kalilauge wird es weiter nicht verändert, was gegen die Lactonnatur spricht.

2. Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird ein Acetyl derivat erhalten, das, aus Äther umkrystallisiert, bei 78° schmilzt und durch Erhitzen mit Natronlauge in seine Komponenten gespalten wird.

3. Nach I. Herzog<sup>2)</sup> setzen sich Phenole mit Diphenylharnstoffchlorid um unter Bildung von gut krystallisierenden Diphenylcarbaminsäureestern. Ebenso verhält sich das Oxyhydrindon; es gibt bei  $\frac{3}{4}$ -ständigem Erhitzen mit Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin auf 100° den  $\alpha$ -Hydrindon-diphenyl-carbaminsäureester,  $C_{18}H_{14}O_2N(C_6H_5)_2$ . Derselbe krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 156°.

<sup>1)</sup> Dissert., München 1890.

<sup>2)</sup> B. 40, 1831 [1907].

0.1132 g Sbst.: 0.3202 g CO<sub>2</sub>, 0.0507 g H<sub>2</sub>O.

Ber. C 77.14, · H 5.01.

Gef. » 76.93, » 4.91.

4. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Oxyhydrindons mit der wäßrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsauren Semicarbazids und Natriumacetats, so scheidet sich das Oxy- $\alpha$ -hydrindon-semicarbazone, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O:N.CO.NH.NH<sub>2</sub>, mikrokristallisch aus. Es schmilzt gegen 243° unter Zersetzung.

0.1479 g Sbst. gaben 26.6 ccm Stickstoff bei 24° und 756 mm Druck = 20.56 %. Die Formel erfordert 20.49 %.

### 222. Paul Horrmann:

#### Über die Konstitution der Pikrotinsäure C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>.

#### I. Abbau der Säure C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> zu dem Aldehyd C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. August 1916.)

Die Pikrotinsäure C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> wurde zuerst von Oglialoro und Forte<sup>1)</sup> durch Reduktion des Pikrotins mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt. Später fand Angelico, daß auch die  $\alpha$ -Pikrotinsäure<sup>2)</sup> C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> und das Pikrotoxinin<sup>3)</sup> bei der gleichen Behandlung dieselbe Verbindung lieferten, und benutzte dann das Pikrotoxin zu ihrer Gewinnung<sup>4)</sup>.

Angelico hat einmal versucht, durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung die Säure C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> in bekannte Verbindungen überzuführen, und ferner mit Hilfe eines Nitrierungsprodukts C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub><sup>5)</sup>, welches er nach der Reduktion zum Aminoderivat<sup>6)</sup> weiter oxydierte, einen Einblick in ihre Konstitution zu erlangen. Das Endprodukt der letzten Versuche war eine dreibasische Säure der Formel C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub><sup>7)</sup>, während die Oxydation mit Permanganat Veranlassung gab zur Bildung einer Anzahl zweibasischer Säuren, deren Kohlenstoffgehalt von C<sub>15</sub> auf C<sub>12</sub> sinkt<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> Oglialoro und Forte, G. 21, II, 235 [1891].

<sup>2)</sup> Angelico, G. 40, I, 396 [1910].

<sup>3)</sup> Angelico, G. 41, II, 343 [1911].

<sup>4)</sup> Angelico, G. 41, II, 343 [1911].

<sup>5)</sup> Angelico, G. 41, I, 52 [1911].

<sup>6)</sup> Angelico, G. 41, II, 347 [1911].

<sup>7)</sup> Angelico, G. 41, II, 348 [1911].

<sup>8)</sup> Angelico, G. 40, I, 391 [1910]; 41, II, 337 [1911].