

0.1132 g Sbst.: 0.3202 g CO₂, 0.0507 g H₂O.

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- α -hydrindon-semicarbazone, C₉H₈O:N.CO.NH.NH₂, 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 C₁₅H₁₈O₄.

I. Abbau der Säure C₁₅H₁₈O₄ zu dem Aldehyd C₁₂H₁₂O₂.

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

(Eingegangen am 11. August 1916.)

Die Pikrotinsäure C₁₅H₁₈O₄ wurde zuerst von Oglialoro und Forte¹⁾ durch Reduktion des Pikrotins mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt. Später fand Angelico, daß auch die α -Pikrotinsäure²⁾ C₁₅H₂₀O₈ und das Pikrotoxinin³⁾ bei der gleichen Behandlung dieselbe Verbindung lieferten, und benutzte dann das Pikrotoxin zu ihrer Gewinnung⁴⁾.

Angelico hat einmal versucht, durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung die Säure C₁₅H₁₈O₄ in bekannte Verbindungen überzuführen, und ferner mit Hilfe eines Nitrierungsprodukts C₁₃H₁₅NO₅⁵⁾, welches er nach der Reduktion zum Aminoderivat⁶⁾ weiter oxydierte, einen Einblick in ihre Konstitution zu erlangen. Das Endprodukt der letzten Versuche war eine dreibasische Säure der Formel C₇H₁₀O₆⁷⁾, während die Oxydation mit Permanganat Veranlassung gab zur Bildung einer Anzahl zweibasischer Säuren, deren Kohlenstoffgehalt von C₁₅ auf C₁₂ sinkt⁸⁾.

¹⁾ Oglialoro und Forte, G. 21, II, 235 [1891].

²⁾ Angelico, G. 40, I, 396 [1910].

³⁾ Angelico, G. 41, II, 343 [1911].

⁴⁾ Angelico, G. 41, II, 343 [1911].

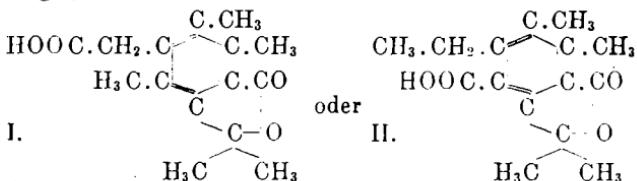
⁵⁾ Angelico, G. 41, I, 52 [1911].

⁶⁾ Angelico, G. 41, II, 347 [1911].

⁷⁾ Angelico, G. 41, II, 348 [1911].

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

Der Abbau des Ketons $C_{14}H_{16}O_3$ zu dem Dimethyl-dimethylphthalid¹⁾ veranlaßte Angelico, für das Pikrotoxinin und das Picrotin Konstitutionsformeln aufzustellen²⁾, auf Grund deren sich zwei Möglichkeiten für die Konstitution der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ ergeben, wenn man den Erwägungen Angelicos für ihre Bildung aus den Bitterstoffen folgt³⁾:



Vor kurzer Zeit wurde darauf hingewiesen, daß der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Angelico sich nicht mit Hilfe dieser Formeln erklären läßt⁴⁾. Da der Dimethylphthalidrest sehr widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe ist, war als Endprodukt des oxydativen Abbaus eine vierbasiache Säure $C_{14}H_{10}O_4$ zu erwarten, wenn der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ eine der erwähnten Formeln zu kommt⁵⁾. Die Tatsache aber, daß nur zweibasische Säuren entstehen, deren Kohlenstoffgehalt schließlich bis auf C_{12} fällt, deutet darauf hin, daß nur zwei Substituenten am Benzolkern haften und einer dieser Reste aus einer Kette von vier Kohlenstoffatomen besteht, während der andere die Methylgruppe ist.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, habe ich die Säure einem allmählichen Abbau unterworfen.

Sie wurde in das Chlorid übergeführt, und das Chlor durch die Aminogruppe ersetzt. Das Amid $C_{14}H_{17}O_2.CO.NH_2$, ließ sich nach dem Hofmannschen Verfahren beim Behandeln mit Natriumhypochlorit zum Amin $C_{14}H_{17}O_2.NH_2$ abbauen. Dieses wurde der erschöpfenden Methylierung unterworfen und ergab dabei das quaternäre Ammoniumjodid $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3J$. Setzt man das letztere mit Silberoxydschlamm um und unterwirft die quaternäre Ammoniumbase der trocknen Destillation, so resultiert zu einem Teil die tertiäre Base $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_2$ und ein neutraler Körper, dessen Analyse Werte für die Formel $C_{14}H_{16}O_2$ gibt. Der Siedepunkt dieser Verbindung war kein einheitlicher (172—183°, 13 mm) und deutete darauf hin, daß ein Gemisch vorlag. Es ist mir zwar gelungen, nach längerem Stehen

¹⁾ Angelico, G. 42, II, 540 [1912].

²⁾ Angelico, G. 42, II, 545 [1912].

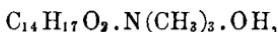
³⁾ Angelico, G. 41, II, 339 [1911]; 42, II, 544 [1912].

⁴⁾ A. 411, 279 [1916]. ⁵⁾ A. 411, 280 [1916].

des Destillats eine geringe Menge eines krystallisierenden Körpers zu erhalten, diese reichte aber nicht aus, eingehende Versuche damit anzustellen. Das Rohprodukt wurde daher der Einwirkung von Ozon unterworfen. Bei der Spaltung des Ozonids zerfiel etwa die Hälfte in die carbonylhaltige Verbindung $C_{12}H_{12}O_3$ und Essigsäure, während der andere Teil in Form eines Körpers vom Schmp. 67° isoliert wurde, welcher bei $182-183^\circ$ unter 13 mm siedet und dessen Analyse der des Ausgangsmaterials sehr nahe liegt. Es hat den Anschein, als ob die zuletzt erwähnte Verbindung bei der Spaltung der quaternären Ammoniumbase entsteht und bei der Reaktion mit Ozon nicht angegriffen wird. Ich möchte aber diese Frage fürs erste noch offen lassen, da das vorliegende experimentelle Material noch kein Urteil über die Natur der Verbindung zuläßt.

Der Körper $C_{12}H_{12}O_3$ wird durch ammoniakalische Silberlösung zu einer einbasischen Säure der Formel $C_{12}H_{12}O_4$ oxydiert, ist also ein Aldehyd.

Sieht man von dem noch nicht aufgeklärten zweiten, bei der trocknen Destillation der quaternären Ammoniumbase:



entstehenden Körper ab, so ergibt sich für den übrigen Teil des neutralen Spaltprodukts $C_{14}H_{16}O_2$ aus der Zerlegung des Ozonids in den Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$ und Essigsäure, wenn man den Rest $C_{11}H_{11}O_2$ als R bezeichnet, die Konstitution $R.CH:CH.CH_3$ und für die Säure $C_{15}H_{18}O_4 = R.C_3H_6.COOH$.

Über die Stellung des Carboxyls an der Gruppe $.C_3H_6.$ lässt sich auf Grund des durchgeföhrten Abbaus kein sicherer Schluß ziehen, da einerseits der Zerfall der quaternären Ammoniumbase nicht vollkommen aufgeklärt werden konnte, andererseits Verschiebungen der Doppelbindung bei dieser Reaktion vorkommen können. Die Bildung des Aldehyds $C_{12}H_{12}O_3$ bei der Ozonidspaltung der Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$ beweist aber, daß der eine Substituent des Benzolkerns aus einer Kette von vier Kohlenstoffatomen besteht. Die Säure $C_{15}H_{18}O_4$ ist danach aufzufassen als eine durch den Rest $C_{11}H_{11}O_2$ substituierte Buttersäure.

Über die Konstitution dieses Restes wird der weitere Abbau des Aldehyds $C_{12}H_{12}O_3$ Aufschluß geben, während die Synthese einiger der fünf möglichen Säuren der Formel $C_{15}H_{18}O_4$ mit Hilfe derselben Verbindung versucht werden soll.

Der Aufbau der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ ist für die Chemie des Pikrotoxins insofern wichtig, als sie als Reduktionsprodukt der Reihe von Verbindungen zu betrachten ist, welche ihre Entstehung dem um-

lagernden Einfluß von Mineralsäuren auf die Bitterstoffe verdanken. Über einige dieser Produkte wird in kurzer Zeit berichtet werden.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in der Säure
 $C_{15}H_{18}O_4$ ¹⁾.

0.2421 g Sbst. geben 19.5 ccm Methan bei 0° unter 760 mm Druck. Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff 0.362. Aktiver Wasserstoff im Molekül.
 Gef. 0.95.

Die Säure enthält also von ihren 4 Sauerstoffatomen 2 in Form der Carboxyl-, zwei in Form einer Lactongruppe.

Überführung der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ in das Säureamid
 $C_{14}H_{17}O_2 \cdot CO \cdot NH_2$.

26 g Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ werden im Vakuum bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten mit 27 g Phosphorpentachlorid gemischt, wobei sich die Masse allmählich verflüssigt. Es wird langsam auf etwa 60—65° erhitzt und etwa 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten, darauf das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst, und in die Lösung trocknes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich das Säureamid abscheidet. Nach einem Stehen wird abgesaugt, das Amid nach dem Trocknen mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt nach einmaliger Krystallisation 22 g = 85 % der Theorie. Das Amid ist sehr leicht löslich in Chloroform,

¹⁾ Von Tanberg (Am. Soc. 36, 335 [1914]) ist gegen die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Körpern nach Th. Zerewitinoff (B. 40, 2023 [1907]; 41, 2233 [1908]; 43, 3590 [1910]; 45, 2384 [1912]; 47, 2417 [1914]) der Einwand erhoben worden, daß das für die Reaktion verwandte Pyridin durch Behandeln mit Bariumoxyd nicht von Verbindungen frei gemacht werden kann, welche mit Magnesiumjodmethyl unter Abgabe von gasförmigen Produkten reagieren. Pyridin sollte danach als Lösungsmittel nicht brauchbar sein. Die kürzlich mitgeteilten Ergebnisse (A. 411, 289 [1916]) über die Bestimmung von aktivem Wasserstoff in Derivaten des Pikrotoxins lagen abgeschlossen vor, als die Arbeit von Tanberg erschien. Da es in der Tat schwierig ist, das Pyridin so zu reinigen, daß es als Lösungsmittel für die fraglichen Versuche benutzt werden kann, habe ich mit einem bestimmten Volumen des mit Bariumoxyd längere Zeit getrockneten und filtrierten Pyridins (Pyridin gereinigt, Kahlbaum) jedesmal eine Kontrollbestimmung ausgeführt. Zur Lösung der Substanzen wurde dann dieselbe Menge Pyridin benutzt und die vom Lösungsmittel abgegebene Gasmenge vom Gesamtvolume abgezogen. Es werden so einwandfreie Resultate erzielt. Die angegebenen Zahlen (A. 411, 314 [1916]) sind auf diese Weise gefunden worden.

Methylalkohol, Aceton, löslich in Alkohol, Eisessig, wenig löslich in Benzol, Toluol, Essigester und Wasser und krystallisiert aus letzterem in Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1333 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₉O₃N. Ber. C 68.9, H 7.3, N 5.4.
Gef. » 69.0, » 7.6, » 5.4.

Nitril der Säure C₁₅H₁₈O₄, C₁₄H₁₇O₂.CN.

Aus den Mutterlaugen der Darstellung des Säureamids kann das Nitril in geringer Menge gewonnen werden. Zu diesem Zweck wird das Benzol verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 200° tritt lebhaftes Aufsieden ein und bei 225—235° unter 13 mm destilliert ein zähes Öl. Die Masse war nach 3 Monaten mit derben Krystallen durchsetzt, welche nach dem Absaugen auf Ton und nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 80° hatte. Es siedet bei 223° unter 12 mm Druck, geht als farblose Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit erstarrt.

0.1581 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.1949 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₇O₂N. Ber. C 74.0, H 7.1, N 5.8.
Gef. » 73.7, » 7.4, » 5.8.

Abbau des Säureamids C₁₄H₁₇O₂.CO.NH₂ zu dem Amin C₁₄H₁₇O₂.NH₂.

Der Abbau des Säureamids C₁₄H₁₇O₂.CO.NH₂ zu dem Amin C₁₄H₁₇O₂NH₂ mit unterbromigsaurem Natrium gibt nur geringe Ausbeuten. Es ist zweckmäßig, auch beim Arbeiten mit Natriumhypochlorit die Lösung möglichst konzentriert zu nehmen, da sonst die Ausbeute beeinträchtigt wird. Am besten bewährte sich folgende Arbeitsmethode: Das aus 6.3 g Kaliumpermanganat und 43 ccm roher Salzsäure (D 1.17) entwickelte Chlor wird in 90 ccm Natronlauge (aus 18 ccm NaOH und 80 ccm Wasser) eingeleitet und 26 g Säureamid mit dieser Lauge angerieben. Das Gemisch wird im Wasserbade auf etwa 23° angewärmt, die Temperatur steigt dann von selbst, das Säureamid löst sich zu einer trüben Flüssigkeit. Bei 70° fängt das Amin an sich abzuscheiden. Man erhitzt dann noch kurze Zeit auf 90°, lässt erkalten und äthert aus. In den Äther geht außer dem Amin noch etwas unverändertes Säureamid. Er wird mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und hinterlässt beim Verdunsten 4 g Säureamid = 14 % des Ausgangsmaterials. Die schwefelsaure Lösung wird alkalisich gemacht und das Amin in Äther aufgenommen, der Äther

verjagt und im Vakuum destilliert. Sdp. 200.5° unter 10 mm Druck. Es ist eine zähe, farblose Flüssigkeit. Ausbeute 14 g = 60 % der Theorie.

0.1820 g Sbst.: 0.4807 g CO₂, 0.1367 g H₂O. — 0.2132 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₄H₁₉O₂N. Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0.
Gef. » 72.0, » 8.4, » 5.9.

Hydrochlorid der Base C₁₄H₁₉O₂N.

Löst man das Amin in der berechneten Menge H_2O_2 -Salzsäure, so scheidet sich nach einigem Stehen das Hydrochlorid in derben Rhomboedern ab.

0.1482 g Sbst. (lufttrocken): 0.3186 g CO₂, 0.1035 g H₂O, 0.0181 g Cl. — 0.1592 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0098 g H₂O.

C₁₄H₁₉O₂N, HCl + H₂O. Ber. C 58.4, H 7.7, Cl 12.3, H₂O 6.3.
Gef. » 58.6, » 7.8, » 12.2, » 6.2.

Chloroplatinat der Base C₁₄H₁₉O₂N.

0.25 g Hydrochlorid der Base C₁₄H₁₉O₂N werden in 15 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze eine Lösung von 0.25 g Platinchloridchlorwasserstoff in wenig Wasser hinzugegeben. Beim Erhalten scheidet sich das Chloroplatinat in derben Prismen ab. Zersetzungspunkt 229°.

0.2406 g Sbst.: 0.3380 g CO₂, 0.0964 g H₂O, 0.0533 g Pt, 0.0580 g Cl.
(C₁₄H₁₉O₂N)₂H₂PtCl₆. Ber. C 38.4, H 4.6, Pt 22.2, Cl 24.3.
Gef. » 38.3, » 4.5, » 22.2, » 24.1.

Pikrat der Base C₁₄H₁₉O₂N.

Eine Lösung der Base C₁₄H₁₉O₂N in überschüssiger Salzsäure wird mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzt. Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen Nadeln krystallwasserhaltig ab. Aus Alkohol krystallisiert es in Prismen vom Schmp. 198°.

0.1345 g Sbst. (lufttrocken): 13.7 ccm N (21°, 759 mm). — 0.2082 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0093 g H₂O.

C₂₀H₂₂O₉N₄ + H₂O. Ber. N 11.7, H₂O 3.8.
Gef. » 11.6, » 4.5.

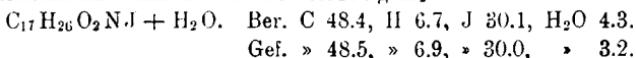
0.1819 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3441 g CO₂, 0.0786 g H₂O.
C₂₀H₂₂O₉N₄. Ber. C 51.9, H 4.8.
Gef. » 51.6, » 4.8.

Quaternäres Ammoniumjodid, C₁₄H₁₇O₂.N(CH₃)₂J.

14.4 g krystallisiertes Hydrochlorid der Base C₁₄H₁₇O₂.NH₂ werden in der dreifachen Menge Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung 12.5 ccm 4-n. methylalkoholische Kalilauge und 7.2 g Jodmethyl hinzugegeben. Nach 24-stündigem Stehen ist die Lösung neutral. Es werden dann noch einmal 12.5 ccm Kalilauge und 7.2 g Jodmethyl

eingetragen und nach 24 Stunden wiederum dieselbe Menge Kalilauge und Jodmethyl. Nach eintägigem Stehen fügt man 15 g Jodmethyl zu und läßt in die siedende Lösung 35 ccm 4-n. Kalilauge eintropfen, erhitzt noch eine Stunde, verdunstet den Methylalkohol und nimmt den Rückstand in der Kälte mit 25 ccm Wasser auf, saugt vom Un gelösten ab und krystallisiert das quaternäre Ammoniumjodid aus der gleichen Gewichtsmenge Wasser um. Es bildet derbe Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Aus beute 19.8 g = 94 % der Theorie. Schmp. 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, krystallisiert aus Wasser, schwer löslich in Essigester und Benzol.

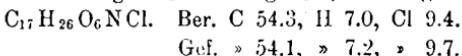
0.1852 g Sbst.: 0.3296 g CO₂, 0.1140 g H₂O, 0.0555 g J. — 0.3289 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0104 g H₂O.



Perchlorat der quaternären Ammoniumbase,
 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{.N(CH}_3)_3\text{.OH.}$

Das Jodid der quaternären Base $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{.N(CH}_3)_3\text{.J}$ gibt in wässriger Lösung mit einer 20-prozentigen Lösung von Überchlor säure eine Krystallisation von federförmigen Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Schmp. 235°.

0.1959 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.1269 g H₂O, 0.0190 g Cl.



Abbau der quaternären Ammoniumbase,
 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{.N(CH}_3)_3\text{.OH.}$

20 g des quaternären Ammoniumjodids $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{.N(CH}_3)_3\text{.J}$ werden in 100 ccm Wasser gelöst, in der Kälte der aus 17 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd-Schlamm hinzugefügt und so lange geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Abscheidung von Jodsilber mehr gibt. Die stark alkalische Lösung ist frei von Silber. Sie wird eingedampft und im Metallbade bis auf 220° Außentemperatur erhitzt. Die Zersetzung tritt bei etwa 190° ein. Die Spaltprodukte werden im Vakuum destilliert und gehen unter 11 mm Druck bei 170—200° über. Das Destillat wird mit Äther aufgenommen und der Lösung die gebildete tertiäre Base durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen.

Ungesättigte Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

Der Äther hinterläßt beim Verdunsten die ungesättigte Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Sie siedet unter 13 mm bei 172—183° und bildet bei ge-

wöhnlicher Temperatur eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche beim längeren Stehen derbe Krystalle abscheidet.

0.1505 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.1019 g H₂O. — 0.1514 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.1039 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂. Ber. C 77.7, H 7.5.
Gef. » 77.4, 77.4, » 7.6, 7.7.

Tertiäre Base, C₁₄H₁₇O₂.N(CH₃)₂.

Die schwefelsaure Lösung der tertiären Base wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther mit geglähter Pottasche getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Kolbeninhalt destilliert. Die tertiäre Base ist eine farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp. 196° unter 10 mm Druck.

0.1369 g Sbst.: 0.3673 g CO₂, 0.1078 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 9.2 ccm N (14°, 758 mm).

C₁₆H₂₃O₂N. Ber. C 73.5, H 8.9, N 5.4.
Gef. » 73.2, » 8.8, • 5.5.

Die Ausbeute an tertiärem Amin und an neutralen Produkten schwankte bei mehreren Versuchen. Sie ist im Mittel an tertiärem Amin ca. 30 %, an neutraler Verbindung ca. 62 % der theoretisch zu erwartenden. Da sich das tertiäre Amin leicht mit Hilfe von Jodmethyl in das quaternäre Ammoniumjodid überführen lässt, geht der Abbau fast ohne Substanzverlust vor sich.

Das Hydrochlorid der tertiären Base C₁₆H₂₃O₂N konnte im Gegensatz zum salzauren Salz des primären Amins nicht krystallisiert erhalten werden.

Chloroplatinat der tertiären Base, C₁₄H₁₇O₂.N(CH₃)₂.

Etwa 0.2 g der tertiären Base C₁₆H₂₃O₂N werden in salzaurer Lösung mit 0.2 g einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff versetzt. Es scheidet sich ein Niederschlag aus, der auch in heißem Wasser nicht leicht löslich ist. Er krystallisiert aus Wasser in orangefarbenen, schön ausgebildeten Nadeln und löst sich kaum in Alkohol. Schmp. 223° unter Zersetzung.

0.2147 g Sbst.: 0.3273 g CO₂, 0.1051 g H₂O, 0.0449 g Pt, 0.0483 g Cl.
(C₁₆H₂₃O₂N)₂, H₂PtCl₆. Ber. C 41.2, H 5.2, Pt 20.9, Cl 22.8.
Gef. » 41.6, » 5.5, » 20.9, » 22.5.

Chlorgoldsalz der tertiären Base C₁₄H₁₇O₂.N(CH₃)₂.

Mit Goldchlorid gibt die tertiäre Base C₁₄H₁₇O₂.N(CH₃)₂ in salzaurer Lösung einen Niederschlag, der auch in heißem Wasser kaum löslich ist. Er krystallisiert aus 15-prozentiger Salzsäure in kleinen,

federförmigen Nadeln. In Alkohol ist er in der Siedehitze leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in derben Prismen ab. Schmp. 160°.

0.2157 g Sbst.: 0.2556 g CO₂, 0.0828 g H₂O, 0.0707 g Au, 0.0506 g Cl.
 $(C_{16}H_{23}O_2N)HAuCl_4$. Ber. C 31.9, H 4.0, Au 32.8, Cl 23.6.
 Gef. » 32.3, » 4.3, » 32.7, » 23.5.

Ozonisation der Verbindung C₁₄H₁₆O₂.

Die Verbindung C₁₄H₁₆O₂ wird von gewaschenem Ozon nur sehr langsam angegriffen. Für den Nachweis der Essigsäure bei der Spaltung des Ozonids wurde Hexan als Lösungsmittel benutzt, sonst wurde nach der folgenden Vorschrift gearbeitet:

10.5 g der Verbindung C₁₄H₁₆O₂ werden in 100 ccm Essigester gelöst und mit etwa 12-prozentigem Ozon ozonisiert, bis Brom in Essigester nicht mehr entfärbt wird. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum verdunstet, der Rückstand mit 100 ccm Wasser und einer genügenden Menge Bariumcarbonatschlamm auf dem Wasserbade eine Stunde unter häufigem Umschütteln digeriert, und nach dem Erkalten das Bariumcarbonat abfiltriert.

Die wäßrige neutrale Lösung enthält etwa 0.2 g des Aldehyds C₁₂H₁₂O₃, der durch Äther der Lösung entzogen wurde, Essigsäure und wenig einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure. Die Gesamtmenge der letzteren betrug, als Bariumsalz gewogen, 0.4 g. Es wurde der geringen Menge wegen auf ihre Identifizierung verzichtet.

In dem Bariumcarbonat ist die Hauptmenge der organischen Verbindungen enthalten, die durch Extrahieren mit Äther gewonnen wurden. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten 9.6 g. Beim Umkristallisieren dieses Rückstandes aus Alkohol scheiden sich 2.8 g Aldehyd C₁₂H₁₂O₃ ab, aus den Mutterlaugen werden als Semicarbazons gewonnen 0.5 g. Die Gesamtausbeute beträgt 3.5 g = 35 % des angewandten Materials.

Der Rückstand nach dem Verdunsten der Mutterlaugen des Semicarbazons wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleiben 5.5 g = 52 % des Ausgangsmaterials. Der Körper siedet unter 13 mm bei 182–183° und scheidet sich beim Umkristallisieren aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 67° ab.

0.1450 g Sbst.: 0.4086 g CO₂, 0.0947 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 0.4386 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₂. Ber. C 77.7, H 7.5.
 Gef. » 76.9, 76.7, » 7.3, 7.1.
 C₁₃H₁₄O₂. Ber. » 77.2, » 6.9.

Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$.

Der Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$ krystallisiert aus Alkohol in dünnen Blättchen, welche zu ansehnlicher Größe auswachsen, fängt bei 140° unter 14 mm Druck an in derben Tafeln zu sublimieren und siedet bei 195° unter 14 mm unzersetzt, färbt sich an der Luft gelb, ist mit Wasserdampf flüchtig und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

0.1531 g Sbst.: 0.3980 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . — 0.1578 g Sbst.: 0.4066 g CO_2 , 0.0861 g H_2O .

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.6, H 5.9.
Gef. » 70.9, 70.3, » 5.5, 6.1.

Semicarbazone.

0.3 g Aldehyd werden mit 0.3 g Natriumacetat in 20 ccm Alkohol gelöst und 0.2 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst zu gegeben. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Semicarbazone in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzpunkt unter Zersetzung 256° . Löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Essigester. Das Semicarbazone liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Aldehyd in guter Ausbeute zurück.

0.1322 g Sbst.: 0.2897 g CO_2 , 0.0730 H_2O . — 0.1092 g Sbst.: 14.9 ccm N (15° , 767 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_2$. Ber. C 59.7, H 5.8, N 16.1.
Gef. » 59.8, » 6.2, » 16.1.

Phenylhydrazone.

0.35 g Aldehyd werden in etwa 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure in der Siedehitze gelöst, dazu eine Lösung von 0.3 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gegeben. Beim Erkalten krystallisiert das Phenylhydrazone in feinen Blättchen aus. Aus Alkohol scheidet es sich in prachtvollen, gelblichen Nadeln ab. Löslich in Essigester, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Essigsäure und Chloroform. Schmp. 236° .

0.1452 g Sbst.: 0.3916 g CO_2 , 0.0846 g H_2O . — 0.1320 g Sbst.: 10.6 ccm N (14° , 770 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 73.4, H 6.2, N 9.6.
Gef. » 73.6, » 6.5, » 9.6.