

### 300. Paul Horrmann: Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrotin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. Juni 1910.)

Das Pikrotoxin ist der physiologisch wirksame Bestandteil der Kokkelskörner, der Samen von *Menispermum cocculus*, und wird durch Extraktion aus diesen gewonnen<sup>1)</sup>. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{30}H_{34}O_{13}$ <sup>2)</sup><sup>3)</sup>. Trotz des einheitlichen Äußeren und des konstanten Schmelzpunktes ist es ein Gemisch zweier Körper, des Pikrotoxinins,  $C_{15}H_{16}O_6$ , und des Pikrotins,  $C_{15}H_{18}O_7$ <sup>4)</sup><sup>5)</sup>. Man kann beide sowohl durch verschiedene Lösungsmittel, zum Beispiel Benzol oder Chloroform, als auch auf rein chemischem Wege trennen<sup>6)</sup><sup>7)</sup>. Sie reduzieren ammoniakalische Silberlösung, Pikrotoxinin in der Kälte, Pikrotin in der Wärme. Paternò und Oglialoro<sup>8)</sup> und E. Schmidt<sup>9)</sup> hatten schon durch Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid Derivate des Pikrotins erhalten. R. J. Meyer und P. Bruger<sup>10)</sup> haben mit reinem Pikrotoxinin und Pikrotin die gleichen Versuche angestellt und konnten in beiden zwei Hydroxyle nachweisen. Sie nahmen weiter auf Grund ihrer Arbeit an, daß das Pikrotoxinin ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom enthält.

Meine Absicht war es, die Hydroxyle des Pikrotoxinins und Pikrotins mit Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen und dann die chlorhaltigen Produkte mittels naszierenden Wasserstoffs in sauerstoffärmere Körper überzuführen, um mit Hilfe dieser einen Einblick in die Konstitution zu gewinnen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf Pikrotin in absoluter Chloroformlösung unter den unten angegebenen Bedingungen nicht substituierend, sondern wasserabspaltend. Das Pikrotin geht in der Siedehitze nach einiger Zeit in Lösung; gleichzeitig scheidet sich ein schön krystallisierendes, um ein Molekül Wasser ärmeres Produkt, Anhydripikrotin,  $C_{15}H_{16}O_6$ , ab.

1) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **222**, 315 [1883].

2) Paternò und Oglialoro, Gazz. chim. Ital. **6**, 531; **7**, 193; **11**, 36.

3) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **222**, 321 [1883].

4) Barth und Kretschy, Monatsh. f. Chem. **1**, 99; **2**, 796; **5**, 65.

5) R. J. Meyer und P. Bruger, diese Berichte **31**, 2958 [1899].

6) E. Schmidt, Ann. d. Chem. **222**, 322 [1883].

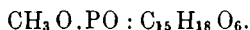
7) R. J. Meyer und P. Bruger, diese Berichte **31**, 2958 [1899].

8) Gazz. chim. Ital. **9**, 58, 59.

9) Ann. d. Chem. **222**, 349 [1883].

10) loc. cit.

Aus den Chloroform-Mutterlaugen läßt sich außerdem ein chlorhaltiger Phosphorsäureester isolieren, der beim längeren Kochen mit Methylalkohol Salzsäure abspaltet und einen Körper der Formel  $C_{16}H_{31}O_8P$  entstehen läßt. Die Salzsäure konnte durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge bestimmt werden. Es ist anzunehmen, daß zwei Chloratome des bei der Reaktion entstehenden Phosphoroxychlorids durch den organischen Rest  $C_{15}H_{18}O_6$  ersetzt sind, und dem chlorhaltigen Körper die Formel  $C_{15}H_{18}O_6:POCl$  zukommt. Dieser reagiert mit Methylalkohol beim Kochen unter Ersatz des Chlors durch die Oxymethylgruppe. Der Phosphorsäureester wäre demnach:



Da er mir für die Aufklärung der Konstitution des Pikrotins nicht von Wichtigkeit erschien, habe ich vorläufig davon Abstand genommen, ihn näher zu untersuchen.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist das Anhydropikrotin,  $C_{15}H_{16}O_6$ . Es reduziert weder Fehlingsche Lösung, noch ammoniakalische Silberlösung, gibt ein Monobenzoat, ein Mono- und ein Diacetat und löst sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge langsam auf. Aus dieser Lösung fällen Mineralsäuren eine gut krystallisierende Säure, die Anhydropikrotinsäure, welche der Analyse nach die Zusammensetzung  $C_{15}H_{18}O_7 + H_2O$  hat, und die ich noch weiter zu charakterisieren gedenke.

Das Anhydropikrotin enthält zwei Hydroxylgruppen und ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom; es gleicht darin vollkommen dem Pikrotin, nur fehlt ihm die reduzierende Eigenschaft gegen Fehlingsche Lösung und gegen ammoniakalische Silberlösung. Das Pikrotin kann mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge titriert werden. Trotzdem gelingt es nicht, ein krystallisierendes Salz herzustellen. Beim Eindampfen der neutralen Lösung hinterbleibt ein firnisartiger Rückstand, der in absolutem Alkohol löslich ist. Versetzt man diese Lösung mit einem Fällungsmittel, so scheidet sich das gesamte Pikrotin wieder aus, und die Flüssigkeit wird stark alkalisch. Anscheinend genügen die geringen Mengen Pikrotins, welche zur vollkommenen Neutralisation der Natronlauge nötig sind, beim Eindampfen der Lösung die Lactonbindung wieder herzustellen und dadurch trotz der Anwesenheit starken Alkalis das Pikrotin als solches auszufällen.

Phosphorsäureester. 12 g Pikrotin werden mit 16 g Phosphorpentachlorid und 400 ccm Chloroform fünf Stunden mit Rückflußkühler gekocht. Es krystallisieren 5.8 g Anhydropikrotin und nach dem Eindunsten 1.5 g aus. Die Chloroform-Mutterlaugen werden einmal mit Wasser durchgeschüttelt und mit trockenem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Trockenrückstand krystallisiert aus Methylalkohol

in Nadeln, welche chlorhaltig sind und beim Stehen über den Mutterlaugen sich auflösen. Schließlich scheiden sich chlorfreie Prismen aus. Schmp. 211°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, löslich in Essigäther, Methylalkohol und Äthylalkohol, schwerer in Benzol.

0.1335 g Sbst.: 0.2498 g CO<sub>2</sub>, 0.0662 g H<sub>2</sub>O. — 0.1245 g Sbst.: 0.2335 g CO<sub>2</sub>, 0.0642 g H<sub>2</sub>O. — 0.2679 g Sbst.: 0.0753 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>P. Ber. C 51.6, H 5.7, P 8.3.

Gef. » 51.0, 51.2, » 5.6, 5.8, » 7.8.

0.4152 g des aus Eisessig kristallisierten, chlorhaltigen Körpers wurden zwei Stunden unter Rückfluß mit Methylalkohol gekocht und mit  $\frac{1}{10}$ -NaOH titriert unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator. Verbrauch 10.8 ccm.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>PCl. Ber. Cl 9.2. Gef. Cl 9.2.

Anhydro-pikrotin. Das Anhydropikrotin wird zur Reinigung aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 317°. So gut wie unlöslich in Aceton, Amylalkohol, Essigäther, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

0.1426 g Sbst.: 0.3202 g CO<sub>2</sub>, 0.0740 g H<sub>2</sub>O. — 0.2261 g Sbst.: 0.5070 g CO<sub>2</sub>, 0.1174 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61.6, H 5.5.

Gef. » 61.2, 61.2, » 5.8, 5.8.

Zur Titration erwärmt man es mit einem geringen Überschuß  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge auf dem Wasserbade zwei Stunden lang und titriert den Überschuß an Lauge mit  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure zurück unter Benutzung von Phenolphthalein als Indicator.

0.5349 g Sbst. verbrauchen . . . . . 18.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> einbasisch . . . 18.3 » »

0.4959 g Sbst. verbrauchen . . . . . 16.9 » »

Berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> einbasisch . . . 17.0 » »

Monobenzoyl-anhydropikrotin. 1 g Anhydropikrotin wird mit 10 g Benzoylchlorid zwei Stunden im Sieden erhalten, die Lösung in Wasser gegeben und mit Natriumcarbonat annähernd neutralisiert. Es scheiden sich 0.6 g eines braunen Produktes ab, welche unter Zugabe von etwas Tierkohle aus Alkohol beim langsamen Erkalten in federartig angeordneten, flachen Kristallen sich abscheiden. Schmp. 250°.

0.1396 g Sbst.: 0.3397 g CO<sub>2</sub>, 0.0660 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 66.7, H 5.1.

Gef. » 66.4, » 5.3.

Acetate. 2 g werden mit einem Gemisch aus 20 g Essigsäureanhydrid und 40 g Essigsäurechlorid fünf Stunden gekocht, im Vakuum das Essigsäureanhydrid und -chlorid abgedunstet, der Rückstand in Essigäther aufgenommen und von geringen Mengen unveränderten Ausgangsmaterials abfiltriert. Der Trockenrückstand der Essigätherlösung enthält zwei Acetate,

welche durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden. In größerer Menge entsteht ein Acetat vom Schmp. 192.5° und in geringerer Menge eins vom Schmp. 237°.

Das Acetat vom Schmp. 237° krystallisiert aus Alkohol in kleinen, filzigen Nadeln. Es ist löslich in Benzol, Essigäther, Aceton, Chloroform.

0.1443 g Subst.: 0.3211 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 61.1, H 5.5.

Gef. » 60.7, » 5.9.

Das Acetat vom Schmp. 192.5° ist in sämtlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich und krystallisiert aus Alkohol in bis 2 cm langen, prismatischen Nadeln.

0.1816 g Subst.: 0.4044 g CO<sub>2</sub>, 0.0913 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 60.7, H 5.3.

Gef. » 60.7, » 5.6.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wird es mit frisch bereitetem Magnesiumhydroxyd sechs Stunden gekocht, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert.

0.3586 g Subst. verbrauchen 19.3 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NaOH = 23.22 % CH<sub>3</sub>CO.

0.3908 » » » 21.6 » » = 23.88 » » .

Für ein Diacetat berechnet sich 22.9 % CH<sub>3</sub>CO. Von dem Acetat vom Schmp. 237° konnte keine Acetylbestimmung gemacht werden, da es in zu geringer Menge bei der Reaktion entsteht. Ich nehme des höheren Schmelzpunktes und auch der geringen Menge wegen, in der es entsteht, an, daß ein Monoacetat vorliegt.

Anhydro-pikrotinsäure. Anhydropikrotin löst sich in <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Natronlauge beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade auf. Die neutrale Lösung wird eingengt und mit Salzsäure angesäuert. Es krystallisiert die Anhydropikrotinsäure aus. Sie zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 221°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, löslich in Essigäther, Aceton, Wasser, so gut wie unlöslich in Benzol und Chloroform. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab:

0.2159 g Subst.: 0.4378 g CO<sub>2</sub>, 0.1181 g H<sub>2</sub>O. — 0.1789 g Subst.: 0.3640 g CO<sub>2</sub>, 0.1006 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Subst.: 0.3184 g CO<sub>2</sub>, 0.0876 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. C 54.9, H 6.1.

Gef. » 55.3, 55.5, 55.5, » 6.1, 6.3, 6.3.

0.8440 g Subst. geben 0.0298 g H<sub>2</sub>O ab.

0.5139 » » » 0.0176 » » » .

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 5.5.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> + <sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 2.8. Gef. H<sub>2</sub>O 3.5, 3.4.

0.3808 g Subst. verbrauchen 11.8 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NaOH (Phenolphthalein).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O einbasisch. Ber. 11.6 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NaOH.

Gef. 11.8 » » .

Die im Vakuum getrocknete Säure zersetzt sich bei 233°.

0.2170 g Sbst.: 0.4602 g CO<sub>2</sub>, 0.1188 g H<sub>2</sub>O. — 0.1798 g Sbst.: 0.3795 g CO<sub>2</sub>, 0.0996 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Bar. C 58.0, H 5.8.

Gef. » 57.8, 57.6, » 6.1, 6.2.

Pikrotin wird mit  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge auf dem Wasserbade einige Minuten bis zur Lösung erwärmt, darauf der Überschuß mit  $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitriert unter Zugabe von Phenolphthalein als Indicator.

0.4765 g Sbst. verbrauchen . . . 15.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> einbasisch berechnet . . . 15.4 » »

0.4932 g Sbst. verbrauchen . . . 15.7 » »

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> einbasisch berechnet . . . 15.9 » »

Ich hoffe, in kurzer Zeit auch über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrotoxinin berichten zu können, und gedenke, die erhaltenen Produkte zur Aufklärung der Konstitution des Pikrotoxins weiter zu verarbeiten.

### 301. Gustav Heller: Reduktion von Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure<sup>1)</sup>. III.

[Mitteil. aus dem Laborat. für angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 9. Juni 1910.)

#### *Reduktion von o-Nitro-benzamid.*

Bei der Reduktion von *o*-Nitro-benzamid mit Zinkstaub und Essigsäure wurden Azoxy- und Azobenzamid erhalten; doch sind diese Verbindungen nicht das Hauptprodukt der Reaktion, sondern Benzisoxazon, über welches zur Zeit dieser Untersuchung noch keine Angaben in der Literatur vorlagen. Diese sind inzwischen von E. Bamberger und Pym an<sup>2)</sup> gemacht worden, welche die Substanz durch Reduktion von *o*-Nitrobenzoesäure mit Zinkstaub und Baryt erhielten, wobei zunächst Hydroxylaminobenzoessäure entsteht, die leicht unter Wasser-Austritt in Benzisoxazon übergeht; auch aus *o*-Nitrobenzoesäureester konnten sie den Körper erhalten.

Da eine eingehende Beschreibung von den genannten Autoren erfolgt ist, werden die hier erhaltenen Versuchsergebnisse nur soweit mitgeteilt, als sie neue Erwägungen und Ergänzungen, bezw. Berichtigungen der Literaturangaben enthalten.

<sup>1)</sup> Vorhergehende Mitteilungen: diese Berichte 41, 2689, 2692 [1908].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 42, 2297 [1909].