

0.2814 g Subst. verbrauchten 23.0 ccm n -H₂SO₄.

C₁₄H₁₄N₂S. Ber. N 11.60. Gef. N 11.44.

Der Methyläther gibt beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in essigsaurer Lösung das entsprechende Azin, [CH₃S.C₆H₄.CH:N—]₂, das in gelben Nadeln vom Schmp. 119° krystallisiert und in Alkohol, Eisessig usw. löslich ist.

0.2020 g Subst.: 16.7 ccm N (16°, 760 mm).

C₁₆H₁₆N₂S₂. Ber. N 9.35. Gef. N 9.77.

0.1432 g Subst.: 0.2198 g BaSO₄.

Ber. S 21.35. Gef. S 21.07.

261. Paul Horrmann: Über die Zusammensetzung des Pikrotoxinins.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 26. Juni 1912.)

Dem Pikrotoxin, einem aus den Kokkelskörnern nach verschiedenen Methoden isolierbaren Bitterstoffe, wurde von Paterno und Oglialoro¹⁾ die Formel C₃₀H₃₄O₁₃ zugeschrieben. Es läßt sich mit Hilfe indifferenten Lösungsmittel wie Benzol²⁾ und Chloroform³⁾ in zwei Körper zerlegen und zwar in das äußerst giftige Pikrotoxinin, C₁₅H₁₆O₆, und in das ungiftige Pikrotin C₁₅H₁₈O₇. R. J. Meyer und Bruger⁴⁾ haben zur Reindarstellung der beiden Spaltprodukte empfohlen, das Pikrotoxin in wäßriger Lösung zu bromieren. Das Pikrotoxinin bildet dabei ein Bromsubstitutionsprodukt und fällt als solches aus, das Pikrotin bleibt unverändert und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadeln, mit wenig Brompikrotoxinin verunreinigt. Beim Kochen des Brom-pikrotoxinins in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub wird dieses entbromt, und Pikrotoxinin scheidet sich nach dem Verjagen der Essigsäure durch Wasserdampf ab. Es hat den Schmp. 200—201° und krystallisiert in derben Nadeln.

Bei meinen Untersuchungen über das Pikrotoxin, welche ich vor 3 Jahren in Angriff nahm, stieß ich insofern auf Schwierigkeiten, als die erhaltenen Derivate des Pikrotoxinins nicht mit der für das letztere aufgestellten Formel in Einklang zu bringen waren. Es zeigte sich immer im Kohlenstoffgehalt eine größere oder geringere Abweichung gegen das Ausgangsmaterial, so daß ich mich genötigt sah,

¹⁾ Paterno und Oglialoro, G. **6**, 531; **7**, 193; **9**, 57; **11**, 36.

²⁾ Barth und Kretschy. M. **1**, 99; **2**, 796; **5**, 65.

³⁾ E. Schmidt, A. **222**, 322 [1883].

⁴⁾ R. J. Meyer und Bruger, B. **31**, 2958 [1899].

die Zusammensetzung des nach der Arbeitsweise von R. J. Meyer und Bruger¹⁾ erhaltenen Pikrotoxinins nachzuprüfen. Während die angenommene Formel $C_{15}H_{16}O_6$ für Kohlenstoff einen Wert von 61.6% erwarten läßt, gaben die Analysen des Meyerschen Pikrotoxinins geringere Zahlen, welche nach öfterem Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln wie z. B. Eisessig, Wasser, Alkohol bis auf 60.0 heruntergeben. Einige der Analysen wurden auch nach den Methoden von Messinger und von Dennstedt ausgeführt, stimmten aber mit den nach Liebig gefundenen Werten gut überein. Dieses Ergebnis veranlaßte mich, auf das Brom-pikrotoxinin zurückzugehen; dabei stellte es sich heraus, daß das in wäßriger Lösung ausfallende Brom-pikrotoxinin kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch von ca. 14% eines α -Brom-pikrotoxinin und 86% eines β -Brom-pikrotoxinin genannten Derivats. Die Elementaranalysen der beiden Körper zeigen zum Teil nicht unerhebliche Abweichungen von der für sie aufgestellten Formel $C_{15}H_{15}BrO_6$ und zwar hauptsächlich im Kohlenstoffwert, der bei allen Analysen zu niedrig gefunden wurde.

Paterno und Oglialoro geben als Zersetzungspunkte 240—250°, Schmidt und Löwenhardt 250—255°, Meyer und Bruger 259—260°; sie haben nur Gemische der beiden Derivate in Händen gehabt. Der Schmelzpunkt des α -Derivats liegt bei 290°, der des β -Derivats bei 280°; Gemische beider schmelzen je nach den Mengenverhältnissen trübe von 240° an und zersetzen sich lebhaft einige Grade über dem Schmelzpunkt; die Krystallform ist verschieden, die Drehung bei beiden links, bei dem einen ungefähr doppelt so groß wie bei dem anderen. Zur Entbromung mittels Zinkstaub und Eisessig sind nach R. J. Meyer und Bruger immerhin einige Stunden lebhaften Kochens nötig, so daß die Gefabr einer Racemisierung bei den optisch-aktiven Körpern nahe lag. Um diese zu vermeiden, wurde das Brom in wäßrig-alkoholischer Lösung durch Zinkstaub bei Gegenwart von Ammoniumchlorid eliminiert und aus beiden Bromderivaten das gleiche Pikrotoxinin äußerst rein in quantitativer Ausbeute erhalten. Der auf diese Weise hergestellte Körper schmilzt bei 209.5° und krystallisiert meistens in prachtvollen, breiten Prismen, manchmal auch in kleinen, wasserhaltigen, derben Krystallen. R. J. Meyer und Bruger haben die spez. Drehung — 5.85° bestimmt; die großen wasserfreien Krystalle zeigten sowohl in absolut-alkoholischer, als auch in Aceton-Lösung eine schwache Rechtsdrehung. Die Analysen ergaben im Mittel 60.3% C, 5.6% H, woraus sich die Formel $C_{14}H_{16}O_6$ ergibt, für welche sich berechnet

¹⁾ loc. cit.

60.0% C, 5.8% H, während die bis jetzt angenommene Formel $C_{15}H_{16}O_6$ 61.6% C und 5.5% H verlangt.

Im Einklang mit dieser Formel steht ein Benzoylderivat, welches E. Schmidt¹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Pikrotoxinin erhalten hat.

Trotz des scharfen Schmelzpunktes und der augenscheinlichen Reinheit der Benzoylverbindung hat E. Schmidt keine mit der Formel $C_{15}H_{15}O_6 \cdot C_7H_5O$ übereinstimmende Werte erhalten können; während die Analysen innerhalb der Fehlergrenzen für $C_{14}H_{15}O_6 \cdot C_7H_5O$ gute Zahlen lieferten.

Aus dem reinen Pikrotoxinin entsteht durch Bromierung wieder dasselbe Brom-pikrotoxinin wie aus dem Pikrotoxin selbst. Pikrotoxinin ist gegen Alkalien äußerst empfindlich und neutralisiert in der Kälte 2 Mol. Alkali, beim Erhitzen mit einem Überschuß von Alkali spaltet es ebenso wie das Pikrotin Aceton ab.

Während aber ein höher molekulares Spaltprodukt aus dem Pikrotoxinin bis jetzt nicht isoliert werden konnte, soll in kurzer Zeit über die Alkalisplaltung des Pikrotins und über einige Derivate der beiden Körper berichtet werden.

Experimenteller Teil.

200 g Pikrotoxin wurden in Portionen von 40 g in 2 l Wasser gelöst, mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, in der Hitze vom Brom-pikrotoxinin (102 g) abfiltriert und nach dem Erkalten das abgeschiedene Pikrotin (87 g) abgesaugt.

Die sauren Mutterlaugen wurden mit Kalilauge annähernd neutralisiert und auf 1.5 l eingedampft. Es schieden sich 20.3 g aus. Die beiden Pikrotin-Krystallisationen wurden je viermal mit heißem Chloroform extrahiert, wobei aus der ersten 65 g, aus der zweiten 17.4 g Pikrotin ungelöst blieben. Die Chloroformauszüge hinterließen beim Verdunsten 18.5 g und 2.0 g Brom-pikrotoxinin mit wenig Pikrotin. Das in Alkohol relativ leicht lösliche Pikrotin konnte diesem Gemisch durch Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol entzogen werden. Dabei blieben ungelöst aus beiden 13.4 g Brom-pikrotoxinin und in der alkoholischen Lösung 7.1 g, welche hauptsächlich aus Pikrotin, verunreinigt mit wenig Brom-pikrotoxinin, bestehen.

Die Ausbeute aus 200 g Pikrotoxin setzt sich zusammen aus 115.4 g Brom-pikrotoxinin, 82.4 g Pikrotin und 7.1 g eines Gemisches von Pikrotin und Brom-pikrotoxinin.

Das Brom-pikrotoxinin wurde mit zur Lösung ungenügender Mengen Alkohol ausgekocht, und zwar so, daß die Mutterlaugen des Auskrystallisierenden von neuem zur Lösung neuer Mengen benutzt

¹⁾ E. Schmidt, A. 222, 343 [1883].

wurden. Dadurch wurde es zerlegt in 1.8 g α -, 82.8 g β -Brom-pikrotoxinin und 27.1 g eines Gemisches aus annähernd gleichen Teilen beider vom Zersetzungspunkt 242—250°.

Durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig und später aus Alkohol gelang es, das Gemisch in α - und β -Produkt zu trennen.

α -Brom-pikrotoxinin krystallisiert aus Alkohol in dünnen, flachen Prismen. Zersetzungspunkt 290°. 100 Tle. Alkohol lösen in der Siedehitze etwa 0.7 g.

0.1996 g Sbst.: 0.3491 g CO₂, 0.0741 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 0.0617 g AgBr. — 0.2136 g Sbst.: 0.3762 g CO₂, 0.0780 g H₂O.

C₁₅H₁₅BrO₆. Ber. C 48.5, H 4.2, Br 21.6.
Gef. » 47.7, 48.0, » 4.2, 4.1, » 21.1.

Zur Bestimmung der Drehung wurde Chloroform als Lösungsmittel benutzt.

$c=0.9520$, $l=2$ dm, $\alpha_D = -1^\circ 19'$, $[\alpha]_D^{17} = -69^\circ 9'$.

β -Brom-pikrotoxinin zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und krystallisiert in prachtvollen dünnen Nadeln vom Zersetzungspunkt 280°.

0.1848 g Sbst.: 0.3243 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1995 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1939 g Sbst.: 0.3397 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.2241 g Sbst.: 0.3905 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — 0.2426 g Sbst.: 0.4242 g CO₂, 0.0902 g H₂O. — 0.2128 g Sbst.: 0.1089 g AgBr. — 0.3739 g Sbst.: 0.1893 g AgBr.

C₁₅H₁₅BrO₆. Ber. C 48.5, H 4.2, Br 21.6.

C₁₄H₁₅BrO₆.

Ber. C 46.8, H 4.2, Br 22.3.
Gef. » 47.9, 47.6, 47.8, 47.5, 47.7, » 4.3, 4.3, 4.2, 4.2, 4.2, » 21.8, 21.5.

Zur Bestimmung der Drehung wurde ebenfalls Chloroform als Lösungsmittel benutzt.

$c=0.9608$, $l=2$ dm, $\alpha_D = -2^\circ 29'$, $[\alpha]_D^{17} = -129^\circ 14'$.

Bei der Entbromung des Gemisches nach R. J. Meyer und Brugger scheidet sich das Pikrotoxinin in großen Nadeln vom Schmp. 200—201° ab.

Für die Analysen wurde es aus den verschiedenen Lösungsmitteln immer von neuem krystallisiert. Dreimal aus Wasser, zweimal aus Alkohol:

Nach Liebig: 0.2062 g Sbst.: 0.4589 g CO₂, 0.1036 g H₂O. — 0.1746 g Sbst.: 0.3862 g CO₂, 0.0893 g H₂O. — Nach Messinger: 0.1797 g Sbst.: 0.3993 g CO₂. — Von neuem aus Wasser und Alkohol krystallisiert: Nach Messinger: 0.1855 g Sbst.: 0.4096 g CO₂. — 0.1959 g Sbst.: 0.4320 g CO₂. — Nach Liebig: 0.1866 g Sbst.: 0.4134 g CO₂, 0.0938 g H₂O.

Noch einmal je einmal aus Eisessig, Wasser, Alkohol: nach Liebig: 0.1223 g Sbst.: 0.2717 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.2045 g Sbst.: 0.4495 g

CO₂, 0.0970 g H₂O. Nach Dennstedt: 0.1892 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.0900 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₆. Ber. C 61.6, H 5.5.

C₁₄H₁₆O₆.

Ber. C 60.0,

H 5.8.

Gef. » 60.7, 60.3, 60.6, 60.2, 60.1, 60.4, 60.6, 60.0, 60.1, » 5.7, 5.7, 5.6, 5.4, 5.3, 5.3.

0.2002 g Sbst.: in 16.2 g Eisessig gaben eine Depression von 0.169°. — 0.4939 g Sbst.: 0.415° Depression. — 0.6941 g Sbst.: 0.561° Depression.

Mol.-Gew. Gef. 285, 287, 298.

Zur Herstellung des reinen Pikrotoxinins wurden 10 g β-Brompikrotoxinin in 200 ccm Alkohol suspendiert, 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 hatte; dann wurde noch einmal dieselbe Menge Ammoniumchlorid in wäßriger Lösung und Zinkstaub hinzugefügt, bis die Gesamtmenge Zink 6 g betrug.

Es wurde vom überschüssigen Zink abfiltriert, das Filtrat erst auf dem Wasserbade, dann im Vakuum zur Trockne gebracht, mit 50 ccm 2-n. Schwefelsäure aufgenommen, eine Stunde in der Kälte digeriert und abgesaugt. Der Rückstand betrug 7.6 g. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurden 7.3 g reines Pikrotoxinin gewonnen (Theorie 7.8 g). Der Schmelzpunkt liegt bei 209.5°. Beim Abkühlen des Bades erstarrt die Substanz wenige Grade unter dem Schmelzpunkt, um bei 209.5° wieder zu schmelzen. Im allgemeinen scheiden sich beim langsamen Erkalten der wäßrigen Lösung bis zu 10 cm lange, dünne, schwertförmige, wasserfreie Krystalle ab, unter Umständen aber auch wasserhaltige, kleine, derbe Prismen. Die beiden ersten Analysen sind mit letzteren ausgeführt. Der hohe Kohlenstoffwert der einen dürfte wohl auf das längere Erhitzen des Körpers im Vakuum bei 100° zurückzuführen sein.

0.1920 g Sbst.: 0.0058 g H₂O. — 0.1871 g Sbst.: 0.0097 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₆ + H₂O. Ber. H₂O 6.0.

C₁₄H₁₆O₆ + 1/2 H₂O. » » 3.1. Gef. H₂O 3.0, 5.2.

0.1862 g Sbst. im Vakuum getrocknet: 0.4113 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 0.3957 g CO₂, 0.0885 g H₂O. Die wasserfreien Krystalle ergaben: 0.2279 g Sbst.: 0.5057 g CO₂, 0.1152 g H₂O. — 0.1681 g Sbst.: 0.3706 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 0.3478 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₆. Ber. C 61.6,

H 5.5.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. » 60.0,

» 5.8.

Gef. » 60.2, 60.8, 60.5, 60.1, 59.9, » 5.4, 5.6, 5.7, 5.6, 5.7.

0.2444 g Sbst. geben in 22 g Chloroform eine Siedeerhöhung von 0.161°. — 0.3534 g Sbst.: 0.249° Erhöhung. — 0.4820 g Sbst.: 0.340° Erhöhung.

Mol.-Gew. Ber. 278. Gef. 247, 232, 231.

Die Drehung wurde sowohl in absolut-alkoholischer als auch in Aceton-Lösung bestimmt.

In absolutem Alkohol ergibt sich:

$$c = 4.2788, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +24', [\alpha]_D^{17} = +4^\circ 40'.$$

In Aceton:

$$c = 8.1312, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +40', [\alpha]_D^{17} = +4^\circ 5'.$$

Nach derselben Vorschrift wurde auch das α -Brom-pikrotoxinin entbromt. Der dabei resultierende Körper hatte dieselben Eigenschaften wie der aus dem β -Brom-pikrotoxinin hergestellte.

0.1926 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. C 60.0, H 5.8.

Gef. » 60.0, » 5.5.

Die Drehung wurde in Acetonlösung bestimmt.

$$c = 7.576, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +34', [\alpha]_D^{17} = +3^\circ 49'.$$

Aus dem reinen Pikrotoxinin entsteht durch Bromieren in wäßriger Lösung dasselbe Brom-pikrotoxinin wie aus dem Pikrotoxin.

3 g ergaben 3.35 g Bromprodukt vom Zersetzungspunkt 258°. Es wurde, ohne es umzukristallisieren, lufttrocken analysiert.

0.1540 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.2912 g Sbst.: 0.1462 g AgBr.

C₁₅H₁₅BrO₆. Ber. C 48.5, H 4.2, Br 21.6.

C₁₄H₁₅BrO₆. » » 46.8, » 4.2, » 22.3.

Gef. » 47.2, » 4.4, » 21.4.

Zum Schluß möchte ich noch die von E. Schmidt für das Benzoyl-pikrotoxinin gefundenen Werte anführen, welche gut mit der von mir für das Pikrotoxinin angenommenen Formel im Einklang stehen.

C₁₅H₁₅O₆C₇H₅O. Ber. C 66.6, H 5.1.

C₁₄H₁₅O₆C₇H₅O. Ber. » 65.6, » 5.2.

Schmidt fand im Mittel » 65.1, » 4.8.

262. A. Hedvall: Über Rinmanns Grün.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juni 1912).

Wenn man Zinkoxyd (oder in ZnO durch Erhitzung umwandelbare Zinksalze) zusammen mit Kobaltoxyd (oder in Kobaltoxyd durch Erhitzung umwandelbare Kobaltsalze) glüht, entsteht die grüne Substanz, die man Rinmanns Grün oder Kobaltgrün nennt. Denselben Körper erhält man, wenn man durch Lötrohranalyse mit Kobaltnitrat auf Zink prüft. Über die Zusammensetzung dieses Körpers wird nichts Bestimmtes in der Literatur gesagt.