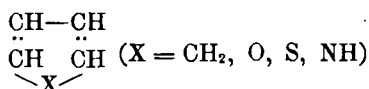


könne, ist nicht nur an sich unwahrscheinlich, sondern nach den Untersuchungen von Stobbe und Reuß sicher ausgeschlossen.

Das Cyclo-pentadien ähnelt mithin in seinem spektrochemischen Verhalten den analog gebauten heterocyclischen Verbindungen Furan, Thiophen und Pyrrol, denn die Refraktionen dieser Körper weisen bekanntlich gleichfalls Depressionen in verschiedener Stärke auf, während ihre Dispersionen normal sind oder nur unbedeutend hinter dem berechneten Wert zurückbleiben. Es gewinnt danach den Anschein, als ob isocyclische und heterocyclische Ringsysteme von der allgemeinen Form



regelmäßig durch eine Depression des molekularen Brechungsvermögens ausgezeichnet sind. Die Ursache dieser Erscheinung wäre somit nicht in einem irgendwie gearteten Einfluß supplementärer oder Nebenvalenzen des fünften Ringgliedes zu suchen, sondern in der Gruppe CH:CH.CH:CH, die in den fünfgliederigen Ringen in einer bestimmten Lage festgehalten wird. Dadurch wird es zu einer besonderen Art des Ausgleiches ihrer Haupt- und Partial-Valenzen kommen, und dem entspricht eine spezifische spektrochemische Wirkung.

Dieser kurze Hinweis möge vorläufig genügen, da erst nach Abschluß anderer Versuchsreihen ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse am Platze sein wird.

Greifswald, Chemisches Institut.

#### 400. Paul Horrmann und Karl Seydel: Zur Kenntnis des Pikrotins.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. Oktober 1912.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> ist gezeigt worden, daß dem Pikrotin Lacton-Eigenschaften zukommen. Es sättigt beim Behandeln mit Alkalien in wäßriger Lösung ein Mol. Alkali ab und fällt, wofern man gleich nach der Auflösung ansäuert, unverändert wieder aus. Es gelang damals aber weder die freie Oxysäure, noch eines ihrer Deri-

<sup>1)</sup> Horrmann, B. 43, 1904 [1910].

vate zu isolieren. Kürzlich hat J. Sielisch<sup>1)</sup> dem Pikrotin ebenfalls Lacton-Charakter zugeschrieben und experimentelles Material über dieses Thema angekündigt, so daß wir uns genötigt sehen, schon jetzt unsere Versuche über dasselbe Gebiet zu veröffentlichen.

Wir studierten die Einwirkung von Kaliumhydroxyd, gelöst in Methyl- und Äthylalkohol, und von Kalium-methylat und -äthylat in den entsprechenden Alkoholen auf Pikrotin. Die Reaktionsprodukte sind im wesentlichen die gleichen. Es entsteht durch Kaliumhydroxyd und durch Kaliummethylat aus dem Pikrotin unter den unten angegebenen Bedingungen in einer Ausbeute von 45 % ein Kaliumsalz einer Pikrotin-carbonsäure der Formel  $C_{15}H_{19}O_8K$  und zu 55 % ein Methylester einer zweiten Säure der Formel  $C_{16}H_{22}O_8$ . Ganz ähnlich verlief die Reaktion in Äthylalkohol, nur war die Ausbeute an Kaliumsalz wesentlich geringer, während auch hier die Menge des Äthylesters 55 % des Ausgangsmaterials betrug.

Aus dem Kaliumsalz konnten wir durch Mineralsäuren, aus den Estern durch Verseifen und Eindampfen der wäßrigen Lösungen des resultierenden Kaliumsalzes mit äquivalenten Säuremengen zwei verschiedene Säuren derselben Formel in guter Ausbeute gewinnen, die sowohl in chemischer wie physikalischer Beziehung wesentlich verschieden von einander sind. Ihre Formel ist  $C_{15}H_{20}O_8$ , sie sind einbasisch, die Zersetzungspunkte, das Drehungsvermögen, sowie die Löslichkeitsverhältnisse sind bei beiden verschieden, ebenso ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Wir bezeichnen die Säure mit dem niedrigeren Zersetzungspunkt als  $\gamma$ -, die mit dem höheren als  $\delta$ -Pikrotinsäure<sup>2)</sup>.

Die  $\gamma$ -Pikrotinsäure wirkt in alkalischer Lösung sofort reduzierend gegen Kaliumpermanganat, während die  $\delta$ -Säure auch in der Wärme kaum darauf einwirkt. Gegen überschüssiges Alkali zeigt sich namentlich die  $\gamma$ -Pikrotinsäure sehr reaktionsfähig ebenso wie das Pikrotin, aus welchem unter geeigneten Bedingungen eine zweibasische Säure der Formel  $C_{15}H_{22}O_9$  entsteht.

Neben dem entsprechenden Ester der  $\delta$ -Pikrotinsäure und dem Kaliumsalze der  $\gamma$ -Pikrotinsäure konnten wir noch in kleiner Menge bei allen Versuchen ein drittes Produkt isolieren, ein Lacton der Formel  $C_{15}H_{18}O_7$ , Pikrotin-lacton, welches ebenfalls bei der Verseifung der Ester der  $\delta$ -Pikrotinsäure in einer Ausbeute von 20 % entsteht.

<sup>1)</sup> J. Sielisch, A. 391, 22 [1912].

<sup>2)</sup> Wir wählen die Bezeichnung  $\gamma$ - und  $\delta$ -Pikrotinsäure, weil Angelico, G. 39, I, 302 [1909] zwei durch Oxydation des Pikrotins mit Kaliumpermanganat hergestellte Säuren der Formel  $C_{15}H_{18}O_8$  mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pikrotinsäure bezeichnet hat.

Die Verseifung der Ester wurde, da ein Überschuß von Alkali die Ausbeute wesentlich verringert, so geleitet, daß wir in die siedende wäßrige Lösung der Ester 10 % mehr wie die berechnete Menge an  $n_{10}$ -Alkali eintropfen ließen und solange erhitzen, bis im Destillat durch Kaliumpermanganat kein Alkohol mehr nachweisbar war.

Durch die Bildung der beiden Pikrotinsäuren  $C_{15}H_{20}O_8$  aus dem Pikrotin  $C_{15}H_{18}O_7$  glauben wir den Beweis erbracht zu haben, daß das Pikrotin mindestens eine Lacton-Bindung enthält. Gleichzeitig aber ist bei der Reaktion der stark reduzierende Charakter des Ausgangsmaterials (Reduktionsfähigkeit gegen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme) vollkommen verschwunden, so daß die Annahme an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daß mit der Anlagerung von Wasser an das Pikrotin eine Änderung im Aufbau des Moleküls vor sich geht.

Ganz ähnliche Reaktion zeigt das Pikrotoxinin. Die dabei entstehenden Produkte sind ebenfalls ohne Einwirkung auf Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung auch in der Wärme, zeigen aber im Gegensatz zu den Körpern aus Pikrotin das Verhalten ungesättigter Verbindungen.

1.3 g Kalium wurden in 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und mit einem Male 9 g Pikrotin eingetragen. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei feiner Nadelchen. Das Kaliumsalz wurde abgesaugt, die Mutterlaugen im Vakuum eingeengt, wobei sich neue Menge Kaliumsalz abschieden. Der Trockenrückstand wurde in wenig Wasser gelöst und mit 14 ccm 2-n. Salzsäure angesäuert, worauf sich die Hauptmenge des Methylesters abschied (Ausbeute an Kaliumsalz 4.0 g, an Methylester 5.0 g).

Ein in derselben Weise mit Kaliumhydroxyd ausgeführter Versuch ergab aus 1.9 g Kaliumhydroxyd, 80 ccm Methylalkohol und 10 g Pikrotin 4.7 g Kaliumsalz und 5.0 g Methylester.

#### Kaliumsalz der $\gamma$ -Pikrotinsäure, $C_{15}H_{19}O_8 K$ .

Das Salz kann aus wasserfreiem Methylalkohol durch Eindampfen der in der Siedehitze erhaltenen Lösung umkrystallisiert werden. Es sintert bei  $245^\circ$  unter schwacher Bräunung, quillt bei  $247^\circ$  langsam auf und zersetzt sich bei  $260^\circ$  lebhaft.

0.1896 g Sbst. verlieren bei  $60^\circ$  im Vakuum 0.0149 g.

$C_{15}H_{19}O_8 K + CH_3.OH$  Ber.  $CH_3.OH$  8.0. Gef.  $CH_3.OH$  7.9.

0.4042 g bei  $60^\circ$  getr. Sbst.: 0.0950 g  $K_2SO_4$ . — 0.4014 g Sbst.: 0.0924 g  $K_2SO_4$ . — 0.1969 g Sbst.: 0.3494 g  $CO_2$ , 0.1000 g  $H_2O$ . — 0.1818 g Sbst.: 0.3274 g  $CO_2$ , 0.0877 g  $H_2O$ . — 0.1754 g Sbst.: 0.3117 g  $CO_2$ , 0.0878 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{19}O_8 K$ . Ber. C 49.1, H 5.2, K 10.7.

Gef. » 48.4, 49.1, 48.5, » 5.7, 5.4, 5.6, » 10.6, 10.3.

Die Drehung wurde in wäßriger Lösung bestimmt.

$$c = 9.287, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = -44', [\alpha]_D^{17.5} = -3^\circ 57'.$$

Methylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure,  $C_{16}H_{20}O_8$ .

Der Ester scheidet sich beim Ansäuern der wäßrigen alkalischen Lösung aus, verunreinigt mit wenig Pikrotin-lacton. Zur Reinigung löst man ihn in der Kälte in der 15-fachen Menge kalten Wassers, saugt vom Pikrotin-lacton ab und dampft ein. Er krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, so gut wie unlöslich in Ligroin. Schmp. 239°.

0.1626 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3350 g  $CO_2$ , 0.0956 g  $H_2O$ .  
— 0.1954 g Sbst.: 0.4082 g  $CO_2$ , 0.1131 g  $H_2O$ . — 0.1840 g Sbst.: 0.3794 g  $CO_2$ , 0.1051 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{22}O_8$ . Ber. C 56.1, H 6.5.  
Gef. » 56.2, 56.3, 56.2, » 6.6, 6.5, 6.4.

Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$$c = 5.960, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +9^\circ 12', [\alpha]_D^{17.5} = +77^\circ 11'.$$

Die entsprechenden Versuche mit Äthylalkohol wurden in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, ausgeführt.

1.7 g Kalium, 80 ccm absoluter Äthylalkohol und 12 g Pikrotin gaben 1.4 g Kaliumsalz und 6.7 g Äthylester.

1.5 g Kaliumhydroxyd, 25 ccm absoluter Äthylalkohol und 7.5 g Pikrotin gaben 0.2 g Kaliumsalz und 5.0 g Äthylester. Das Kaliumsalz wurde im Vakuum bei 60° zur Konstanz gebracht.

0.1602 g Sbst.: 0.2854 g  $CO_2$ , 0.0786 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{19}O_8K$ . Ber. C 49.1, H 5.2.  
Gef. » 48.6, » 5.5.

Äthylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure,  $C_{17}H_{24}O_8$ .

Der Äthylester wurde ebenso wie der Methylester von wenig Pikrotin-lacton befreit. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Eisessig, löslich in Essigester, Äther, schwer in Benzol, Chloroform und Ligroin. Aus Wasser krystallisiert er in feinen Nadeln. Schmp. 199°.

0.1579 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3309 g  $CO_2$ , 0.0959 g  $H_2O$ . —  
0.1580 g Sbst.: 0.3329 g  $CO_2$ , 0.0920 g  $H_2O$ . — 0.1907 g Sbst.: 0.4003 g  $CO_2$ ,  
0.1170 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{24}O_8$ . Ber. C 57.3, H 6.8.  
Gef. » 57.2, 57.5, 57.3, » 6.8, 6.5, 6.9.

Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$$c = 6.025, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +8^\circ 58', [\alpha]_D^{17.5} = +74^\circ 25'.$$

$\gamma$ -Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{20}O_8$ .

Zur Herstellung der freien Säure wurden 2.4 g des bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd oder Kaliummethylat gewonnenen Kaliumsalzes in 10 ccm Wasser gelöst, mit 6.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure versetzt und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Es wurden im ganzen 1.8 g freie Säure gewonnen (85% der Theorie). Sie krystallisiert aus Wasser in derben, schön ausgebildeten Krystallen, ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, schwer in Essigester, Aceton, so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, addiert in wäßriger Lösung kein Brom, reduziert Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung langsam in der Kälte, sofort beim Erwärmen und ist ohne Einwirkung auf Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung in der Wärme. Zersetzungspunkt 204—205°.

0.1619 g Sbst.: 0.3227 g  $CO_2$ , 0.0887 g  $H_2O$ . — 0.1504 g Sbst.: 0.3014 g  $CO_2$ , 0.0839 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{20}O_8$ . Ber. C 54.9, H 6.1.

Gef. » 54.4, 54.7, » 6.1, 6.2.

0.4996 g Sbst. verbrauchen 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (Indicator Phenolphthalein). Ber. für einbasisch 15.2. Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$c = 2.096$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha_D = +11'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = +4^{\circ}23'$ .

Dieselbe Säure wurde aus dem mit Hilfe von Kaliumäthylat aus Pikrotin erhaltenen Kaliumsalze in gleicher Weise hergestellt. Zersetzungspunkt 204—205°.

1.2 g Kaliumsalz gaben 1 g Säure = 90% der Theorie.

0.1749 g Sbst.: 0.3493 g  $CO_2$ , 0.0965 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{20}O_8$ . Ber. C 54.9, H 6.1.

Gef. » 54.5, » 6.2.

 $\delta$ -Pikrotinsäure,  $C_{15}H_{20}O_8$ .

4.8 g Methyl ester wurden in 80 ccm Wasser gelöst, in die siedende Lösung 160 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge eintropfen gelassen und so lange unter Ersatz des verdampfenden Wassers abdestilliert, bis einige Tropfen des Destillats alkalische Permanganatlösung nicht mehr reduzierten. Beim Eindampfen der mit 16 ccm  $\frac{1}{10}$ -Salzsäure versetzten Salzlösung schied sich 1.0 g Pikrotin-lacton ab. Die vom Pikrotin-lacton abgesaugten Mutterlaugen wurden zur Trockne gebracht, mit absolutem Alkohol extrahiert. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieben 3.5 g schwach gelblich gefärbter Rückstand von  $\delta$ -Pikrotinsäure.

Die Säure wurde aus Essigester umkrystallisiert. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, löslich in Essigester, so gut wie unlöslich in Chloroform, Benzol, Li-

groin. Zersetzungspunkt 258°. Sie ist beständig gegen Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung, auch in der Wärme, wirkt weder auf Fehlingsche Lösung noch auf ammoniakalische Silberlösung in der Wärme ein.

0.1517 g Sbst.: 0.3029 g CO<sub>2</sub>, 0.0826 g H<sub>2</sub>O. — 0.1530 g Sbst.: 0.3064 g CO<sub>2</sub>, 0.0861 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 54.9, H 6.1.  
Gef. » 54.5, 54.6, » 6.1, 6.3.

0.3754 g Sbst. verbrauchen 11.3 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge (Indicator Phenolphthalein). Ber. für einbasisch 11.4.

Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$c = 4.099$ ,  $l = 2$  dm,  $\alpha_D = +5^{\circ}54'$ ,  $[\alpha]_D^{17.5} = +71^{\circ}58'$ .

#### Pikrotin-lacton, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>.

Das Pikrotin-lacton wurde aus siedendem Alkohol umkrystallisiert, in dem es ca. 1 : 500 löslich ist; es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, gegen Fehlingsche Lösung in der Wärme, gegen alkalisches Permanganat in der Kälte beständig. Zersetzungspunkt 338°. Es neutralisiert 1 Mol. Alkali und fällt beim Ansäuern unverändert aus.

0.1330 g Sbst.: 0.2838 g CO<sub>2</sub>, 0.0694 g H<sub>2</sub>O. — 0.1543 g Sbst.: 0.3264 g CO<sub>2</sub>, 0.0822 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 58.0, H 5.8.  
Gef. » 58.2, 57.7, » 5.8, 6.0.

0.5140 g Sbst. wurden mit 20 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge auf dem Wasserbade zur Lösung gebracht, der Überschuß an Alkali mit <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Schwefelsäure zurücktitriert (Indicator Phenolphthalein).

Verbrauch 16.3 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>. Ber. 16.5 ccm.

Unter den gleichen Bedingungen entstehen aus dem Äthylester dieselben Produkte wie aus dem Methyl-ester. Wie notwendig aber die Vermeidung eines Überschusses an Alkali ist, zeigte ein Versuch, bei dem das Dreifache der berechneten Menge an <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-Kalilauge zur Verseifung angewandt wurde. Die Ausbeute an reiner  $\delta$ -Pikrotinsäure ging dabei auf 30%, auf das Ausgangsmaterial berechnet, zurück.

Die Säure hatte dieselben Eigenschaften wie die aus dem Methyl-ester gewonnene. Zersetzungspunkt 258°.

0.1828 g Sbst.: 0.3661 g CO<sub>2</sub>, 0.1025 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 54.9, H 6.1.  
Gef. » 54.6, » 6.3.

Um sicher zu sein, daß durch das Kochen der Ester mit Alkali die Säure nicht in ihrer Konstitution verändert wurde, haben wir

daraus den Methylester hergestellt. Er ist mit dem aus dem Pikrocin direkt gewonnenen identisch.

1 g  $\beta$ -Pikrocin säure wurde in 10 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, der Trockenrückstand nach dem Verdunsten des Alkohols aus Wasser umkrystallisiert. Die im Vakuum zur Konstanz gebrachte Substanz hatte den Schmp. 239°.

0.1499 g Sbst.: 0.3072 g CO<sub>2</sub>, 0.0883 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 56.1, H 6.5.

Gef. » 55.9, » 6.6.