

etwas Wasser gewaschene Säure war schon nahezu rein, da ihr Schmelzpunkt (152°) sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem, verdünntem Methylalkohol nur mehr um wenige Grade hob. Die Ausbeute war fast quantitativ.

Die Propenylsäure krystallisiert in farblosen langen Nadeln, die bei 158° ohne Zersetzung oder Gasentwicklung schmelzen. Die Färbung, die sie in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid gibt, ist rein indigoblau.

0.2898 g Subst. erforderten zur Neutralisierung 16.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.
 $C_{10}H_{10}O_3$. Mol.-Gew. Ber. 178.08. Gef. 173.8.

Festzustellen bleibt noch der Ort, an den das Allyl bei der Umlagerung tritt. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der C-Allylsalicylsäure wird derselbe wohl leicht zu ermitteln sein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll namentlich auf solche Phenole ausgedehnt werden, die neben dem Hydroxyl noch negative Gruppen enthalten (Aldehyd-phenole, Nitro-phenole usw.). Für *o*-Nitrophenol-allyläther wurde schon konstatiert, daß die Umlagerung beim Erhitzen mit großer Lebhaftigkeit eintritt.

412. G. Barger und R. W. L. Clarke: Über die Oxydation des Pikrotoxins.

(Eingegangen am 18. Oktober 1912.)

Die im Ferienhefte dieser Berichte erschienene Mitteilung¹⁾ von Hrn. J. Sielisch über Pikrotoxin veranlaßt uns zur Veröffentlichung einiger Versuche, welche gleichfalls die Gewinnung von Abbauprodukten aus diesem Körpergemisch zum Zweck hatten. Da die Oxydation mit Kaliumpermanganat und mit Chromsäure bis jetzt kein brauchbares Resultat lieferte, haben wir, ausgehend von der Überlegung, daß sich hydroaromatische Substanzen öfters gut mit Salpetersäure oxydieren lassen, die Einwirkung dieses Oxydationsmittels untersucht, zunächst ohne das Pikrotoxin in seine beiden Bestandteile zu trennen, weil das Pikrotoxinin und das Pikrotoxin vielleicht dasselbe Oxydationsprodukt liefern würden. Es wurde anfangs das Pikrotoxin mit der zehnfachen Menge 30-prozentiger Salpetersäure in Röhren auf 130° erhitzt, ein Verfahren, das sich in den Versuchen des einen von uns über die Oxydation des Alkaloids Carpain²⁾ sehr gut bewährt hat.

¹⁾ B. 45, 2555 [1912].

²⁾ Soc. 97, 466 [1910].

Später wurde, der Bequemlichkeit wegen, das Pikrotoxin mit der zehnfachen Menge starker Salpetersäure ($D = 1.4$) am Rückflußkühler zwölf Stunden lang gekocht, die Salpetersäure abgedampft und der Rückstand abermals mit starker Salpetersäure gekocht. Nach beendeter Einwirkung und Fortschaffung der Säure wird das trockne Oxydationsprodukt mit Eisessig kalt ausgezogen; es hinterbleibt eine kleine Menge einer selbst in heißem Eisessig schwer löslichen Säure, die sich aus stark eingengter wäßriger Lösung in großen, tafelförmigen Krystallen abscheidet, welche sich gegen 300° zersetzen, ohne zu schmelzen; sie enthalten kein Krystallwasser.

0.1685 g Sbst. (bei 115° getr.): 0.3080 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1321 g Sbst.: 0.2401 g CO_2 , 0.0536 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_9$. Ber. C 49.7, H 4.5.
Gef. » 49.8, 49.5, » 4.7, 4.5.

Bei der Titration verbrauchten 0.1166 g Substanz 7.35 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, woraus sich das Äquivalent 158.7 ergibt. Für eine zweibasische Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_9$ berechnet sich das Äquivalent zu 157. Durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali auf dem Wasserbade konnte eine Lactongruppe nicht nachgewiesen werden.

Die von Hrn. Sielisch durch Oxydation von Brompikrotoxinin mit Salpetersäure erhaltene Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrO}_7$ leitet sich offenbar von einer Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_7$ ab, von der die unserige sich durch einen Mindergehalt von 2H und einen Mehrgehalt von 2O unterscheidet. Ein solcher Unterschied würde durch die Oxydation einer Methylgruppe zu einer Carboxylgruppe entstehen, aber in diesem Falle müßte unsere Säure dreibasisch sein. Jedenfalls entsteht sie nicht unmittelbar aus Pikrotoxinin, sondern durch weitere Oxydation der zuerst gebildeten Säuren, welche in Eisessig leicht löslich sind. Aus reinem Pikrotoxin konnte diese Säure nicht erhalten werden; es entsteht vielmehr in kleiner Menge ein neutrales krystallinisches Produkt, das bei etwa 250° schmilzt, aber nicht mit Pikrotoxin identisch ist (Mischprobe).

Goldsmiths' College, New Cross London SE, 15. Oktober 1912.