

Durch Ausziehen der Pilze selbst konnte kein Sorbit und überhaupt kein krystallisierter Körper erhalten werden, auch die mit etwas Bleizucker geklärte alkoholische Lösung ergab nichts Krystallinisches; sie zeigte merkliche Rechtsdrehung, über deren Quelle sich jedoch nichts Näheres angeben läßt. Der  $\alpha$ -Sorbit ist an sich bekanntlich schwach linksdrehend.

#### 456. Paul Horrmann: Über die Pikrotinsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 22. November 1912.)

Bei der Aufspaltung des Pikrotins haben Paul Horrmann und Karl Seydel<sup>1)</sup> gezeigt, daß durch Anlagerung von 1 Mol. Wasser an das Pikrotin,  $C_{15}H_{18}O_7$ , zwei verschiedene einbasische Säuren der Formel  $C_{15}H_{20}O_8$  entstehen. Die eine dieser Säuren mit dem Zersetzungspunkt 258 wurde, da Angelico zwei durch Oxydation des Pikrotins mit Kaliumpermanganat erhaltene Säuren  $C_{15}H_{18}O_8$  mit dem Index  $\alpha$  und  $\beta$  versehen hat, als  $\delta$ -Pikrotinsäure beschrieben.

Angelico gibt in seiner ersten und zweiten Arbeit<sup>2)</sup> an, daß die  $\beta$ -Säure in großer Menge, die  $\alpha$ -Säure nur in kleiner Ausbeute bei der Oxydation sich isolieren läßt, während er in der dritten Abhandlung<sup>3)</sup> die  $\alpha$ -Säure als Hauptprodukt bezeichnet und die  $\beta$ -Säure nicht mehr erwähnt.

Bei der Durchsicht der analytischen Daten<sup>4)</sup> zeigte es sich, daß die gefundenen Wasserstoffwerte reichlich hoch und daß außerdem Angelico verschiedene Irrtümer bei der Berechnung untergelaufen sind. Er gibt der  $\alpha$ -Pikrotinsäure die Formel  $C_{15}H_{18}O_8$ , dem Äthylester  $C_{17}H_{24}O_8$ , während dem Äthylester einer einbasischen Säure  $C_{15}H_{18}O_8$  die Formel  $C_{17}H_{22}O_8$  zukommt. Vergleicht man die für die Formeln  $C_{15}H_{18}O_8$  und  $C_{17}H_{22}O_8$  einerseits,  $C_{15}H_{20}O_8$  und  $C_{17}H_{24}O_8$  andererseits berechneten Zahlen, so weichen zwar die Kohlenstoffwerte nur wenig von einander ab, dagegen differieren die Wasserstoffwerte um 0.5%. Es scheint, als ob Angelico für die berechneten Formeln in beiden Fällen den Kohlenstoffwert der wasserstoffreicheren und den Wasserstoffwert der wasserstoffärmeren Formel zum Vergleich herangezogen hat. Außerdem finden sich bei den gefundenen Werten ebenfalls kleine Fehler in der Berechnung. Es berechnet sich aus der gefundenen Kohlendioxidmenge beim Äthylester 57.4 (Angelico 57.18), für die zweite Analyse des Zersetzungsprodukts der  $\alpha$ -Pikrotinsäure 59.2 (Angelico 58.73).

<sup>1)</sup> B. 45, 3080 [1912].

<sup>2)</sup> G. 36, II, 654 [1907]; 39, I, 302 [1909].

<sup>3)</sup> G. 40, I, 395 [1910].

<sup>4)</sup> G. 40, I, 395–396 [1910].

$C_{18}H_{18}O_8$ .	Ber. C 55.2,	H 5.6.
$C_{18}H_{20}O_8$ .	» » 54.9,	» 6.1.
Nach Angelico	» » 54.87,	» 5.52.
	Gef. » 54.41, 54.59,	» 6.09, 6.04.
$C_{17}H_{22}O_8$ .	Ber. C 57.6,	H 6.3.
$C_{17}H_{24}O_8$ .	» » 57.3,	» 6.8.
Nach Angelico	» » 57.3,	» 6.22.
	Gef. » 57.4,	» 6.7.

Auf den ersten Blick fielen die hohen Wasserstoffwerte der  $\alpha$ -Säure und des aus ihr gewonnenen Äthylesters auf, ebenso zeigten die übrigen Eigenschaften (Zersetzungspunkt der Säure, Schmelzpunkt des Esters) so geringe Differenzen gegen die Konstanten der von Paul Horrmann und Karl Seydel beschriebenen  $\delta$ -Pikrotinsäure<sup>1)</sup> und ihres Äthylesters, daß sich mir die Vermutung aufdrängte, die beiden Säuren seien identisch.

Der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht wahrscheinlich in schwach alkalischer, wäßriger Lösung eine ähnliche Aufspaltung zu den beiden Oxysäuren,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Pikrotinsäure, voraus, wie sie in alkoholisch-alkalischer Lösung stattfindet. Die beiden Säuren, der Einwirkung von Kaliumpermanganat ausgesetzt, müssen als Endergebnis eine Aboxydation der  $\gamma$ -Säure zur Folge haben, während die  $\delta$ -Säure ihrer großen Beständigkeit gegen Permanganat wegen sich als Reaktionsprodukt unverändert nachweisen lassen müßte.

Ich habe durch Wiederholung der Oxydation des Pikrotins nach der Vorschrift von Angelico meine Vermutung vollauf bestätigt gefunden.

25 g Pikrotin liefern 10.5 g  $\alpha$ -Pikrotinsäure mit dem Zersetzungspunkt 245°, der entgegen den Angaben von Angelico nach einmaligem Krystallisieren aus Essigester auf 258° steigt. Ein Gemisch der  $\alpha$ - und  $\delta$ -Pikrotinsäure zersetzt sich bei 258°. Die Methyl- und Äthylester der beiden Säuren sind ebenfalls in ihren Eigenschaften übereinstimmend. Einen geringen Unterschied habe ich nur in der spezifischen Drehung konstatieren können<sup>2)</sup>. Der Versuch hat

<sup>1)</sup> B. 45, 3084—3085 [1912].

<sup>2)</sup> Bei der Nachprüfung der Drehung des Methylresters aus Pikrotin und methylalkoholischem Kali fand ich neuerdings in absolut-alkoholischer Lösung:

$$c = 3.010, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = 4^\circ 43', [\alpha]_D^{17.5} = 78^\circ 21',$$

$$c = 5.981, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = 9^\circ 24', [\alpha]_D^{17.5} = 78^\circ 34'.$$

Die Konzentration ist also scheinbar auf die Drehung ohne Einfluß, da aber die Aufklärung der optischen Eigentümlichkeiten nicht im Rahmen meiner Arbeit liegt, nehme ich fürs erste Abstand davon, auf diese Unterschiede näher einzugehen.

also den von mir vermuteten Verlauf genommen. Das Pikrotin ist ungefähr zur Hälfte aboxydiert worden, während der Rest sich in Form der  $\alpha$ - resp.  $\delta$ -Pikrotinsäure isolieren ließ.

Die  $\alpha$ -Pikrotinsäure ist also kein Oxydationsprodukt des Pikrotins, wie Angelico annimmt, sondern nur durch Wasseranlagerung an das Pikrotin entstanden<sup>1)</sup>.

Außer den Oxydationsprodukten<sup>2)</sup> des Pikrotins habe ich eine zweite Säure der Formel  $C_{15}H_{18}O_8$ , von der Angelico in seinen Abhandlungen spricht, nicht nachweisen können und werde in meinen Arbeiten von jetzt ab die  $\delta$ -Pikrotinsäure  $\alpha$ -, die  $\gamma$ -Pikrotinsäure  $\beta$ -Pikrotinsäure benennen.

Die Oxydation von 25 g Pikrotin wurde genau nach der Vorschrift von Angelico<sup>3)</sup> ausgeführt, ebenso wie die Herstellung der beiden Ester, so daß ich mich darauf beschränke, nur die rein analytischen und physikalischen Daten der Körper anzugeben.

Die Ausbeute an  $\alpha$ -Pikrotinsäure beträgt 10.5 g. Zersetzungspunkt 245°. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Essigester steigt der Zersetzungspunkt auf 258°.

Ein Gemisch mit reiner  $\delta$ -Pikrotinsäure zersetzt sich ebenfalls bei 258°.

0.4014 g Sbst. verbrauchen 12.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -Kalilauge (Indikator Phenolphthalein). Ber. für einbasisch 12.2. Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$$c = 3.909, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = 5^\circ 44', [\alpha]_D^{17.5} = 73^\circ 20'.$$

0.1640 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.3275 g  $CO_2$ , 0.0935 g  $H_2O$ .  
— 0.1500 g Sbst.: 0.3010 g  $CO_2$ , 0.0870 g  $H_2O$ .

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

$$\text{Gef. } \gg 54.5, 54.7, \gg 6.4, 6.5.$$

Der Schmelzpunkt des Methylesters, ebenso der Mischschmelzpunkt mit dem Methylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure lag bei 239°.

Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$$c = 2.790, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = 4^\circ 25', [\alpha]_D^{17.5} = 79^\circ 9'.$$

0.1234 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.2516 g  $CO_2$ , 0.0748 g  $H_2O$ .  
— 0.1503 g Sbst.: 0.3066 g  $CO_2$ , 0.0880 g  $H_2O$ .

$$C_{16}H_{22}O_8. \text{ Ber. C } 56.1, \quad \text{H } 6.4.$$

$$\text{Gef. } \gg 55.6, 55.6, \gg 6.8, 6.6.$$

<sup>1)</sup> Inzwischen ist es mir gelungen, durch längeres Kochen des Pikrotins mit verdünnter Mineralsäure die  $\alpha$ -Pikrotinsäure in guter Ausbeute zu erhalten, so daß kein Zweifel darüber bestehen dürfte, daß sie durch Hydrolyse aus dem Pikrotin gebildet wird.

<sup>2)</sup> Die Identifizierung der Abbauprodukte ist in Arbeit.

<sup>3)</sup> G. 40, I, 395—396 [1910].

Der Schmelzpunkt der Äthylesters lag bei 199°. Ein Gemisch mit dem Äthylester der  $\delta$ -Pikrotinsäure schmolz ebenfalls bei 199°. Die Drehung wurde in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

$$c = 4.082, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = 6^\circ 25', [\alpha]_D^{17.5} = 78^\circ 36'.$$

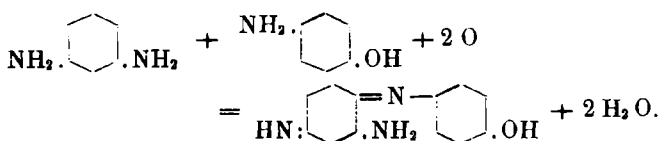
0.1388 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getr.): 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.0864 g H<sub>2</sub>O.  
— 0.1397 g Sbst.: 0.2909 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

$$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8. \quad \text{Ber. C } 57.3, \quad \text{H } 6.8. \\ \text{Gef. } > 56.8, 56.8, > 7.0, 6.9.$$

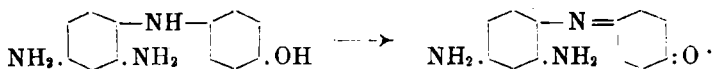
#### 457. Fritz Ullmann und Johann Gnaedinger: Über Indamine.

(Eingegangen am 18. November 1912.)

Fügt man zu einer verdünnten, wäßrigen Lösung von *m*-Phenylendiamin die äquivalente Menge salzsaures *p*-Amino-phenol und hierauf verdünnte Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit an der Oberfläche rapid blau. Beim Einblasen von Luft scheiden sich alsbald metallisch glänzende, violette Nadeln aus unter gleichzeitiger Entfärbung der Flüssigkeit. Die Untersuchung dieses Körpers ergab, daß die Reaktion in nachstehender Weise vor sich gegangen ist:



Die Substanz ist als ein Abkömmling der von Otto N. Witt<sup>1)</sup> im Jahre 1879 entdeckten Indamine anzusprechen. Nietzki<sup>2)</sup> hat den gleichen Körper durch Oxydation von 2.4-Diamino-4-oxy-diphenylamin gewonnen und betrachtet ihn als ein Amino-indo-phenol von nachstehender Formel:



Da aber die Substanz in kalter, verdünnter Lauge sehr leicht löslich ist und beim Behandeln mit Säuren kein Chinon nachgewiesen werden konnte, so dürfte dem Produkt wohl die Indamin-Formel zukommen.

Die oben geschilderte Bildungsweise dieser Indamine aus *p*-Amino-phenol und *m*-Phenylendiamin ist, wie im experimentellen Teil gezeigt

<sup>1)</sup> B. 12, 933 [1879].

<sup>2)</sup> B. 28, 2974 [1895].