

Beide Säuren müssen wie Lävulose und Dextrose dasselbe Osazon liefern. Die Beständigkeit der Säure gegenüber Oxydationsmitteln, wie Bromwasser, sowie gegen Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser, spricht aber dafür, dass eine Ketonsäure, nicht eine Aldehydsäure vorliegt und dass der fragliche Körper die Oxybrenztraubensäure ist. Vielleicht spricht auch die Eigenschaft der Säure, die Ebene des polarisirten Lichts nach links zu drehen, wie es auch der Fruchtzucker thut, dafür, dass in beiden die gleiche Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ enthalten ist.

Im Uebrigen zeigt die Säure neben den Reactionen eines Ketons auch die eines Alkohols. So lässt sich das Wasserstoffatom und die Alkoholgruppe leicht durch einen Benzoylrest ersetzen u. s. f. Ueber das weitere Studium derselben, besonders auch inwiefern sie weiter die Reactionen der Brenztraubensäure zeigt, wird später berichtet werden.

Hrn. Dr. Schlör spreche ich an dieser Stelle für die eifrige Unterstützung bei dieser Untersuchung besten Dank aus.

73. C. Liebermann und O. Kühling: Ueber die Oxydation des Hygrins.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann).

In einer früheren Abhandlung hat der Eine von uns¹⁾ mitgetheilt, dass das Hygrin aus Coca- (Truxillo-) Blättern keine einheitliche chemische Verbindung, sondern ein Gemisch einer grösseren Anzahl flüssiger Basen ist, welche sich nur äusserst schwer von einander trennen lassen, und von denen vorläufig nur die niedrigst und eine hochsiedende Base in reinem Zustande untersucht werden konnten. Für die als »niedrig siedendes Hygrin« bezeichnete erstere Base war die Formel $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, für die als »hochsiedendes Hygrin« bezeichnete letztere die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ gefunden worden.

Seitdem wurde, wieder durch das freundliche Entgegenkommen der Braunschweiger Chininfabrik und ihres chemischen Leiters Hrn. Dr. F. Giesel, dem Einen von uns eine beträchtliche Menge Rohhygrin zur Verfügung gestellt, welches als Nebenproduct, diesmal nicht aus Truxillo-, sondern aus peruanischen Cuskoblättern gewon-

¹⁾ Diese Berichte XXII, 675.

nen war. Letztere enthalten nach Dr. Giesel's freundlicher Mittheilung etwa 0.2 pCt. Hygrin, während der Gehalt der Truxilloblätter nur etwa 0.05 pCt. ausmacht.

Das »peruanische« Hygrin ist in dem Laboratorium des Einen von uns von Hrn. Dr. Neumark noch zunächst auf seine Identität mit dem früheren Präparat untersucht und mit demselben identisch befunden worden.

Hier sei erwähnt, dass das Präparat, welches uns in Form einer salzsauren, concentrirten Lösung der Basen als wässrige, tief braune dicke Flüssigkeit geliefert worden war, zuerst durch Ausäthern von ätherlöslichen Substanzen befreit wurde. Dann wurden die Basen durch starkes Alkali in Freiheit gesetzt und nun mit Aether aufgenommen.

Concentrirtes Alkali ist hierbei erforderlich, weil bei Anwendung von verdünntem der Aether die Basen dem Wasser nur ganz unvollständig entzieht.

Die Basen wurden dann einer oft wiederholten Destillation im theilweisen Vacuum unterworfen, bei welcher sie von 100—250° übergingen, während ein noch höher siedender Antheil sich bei weiterer Destillation unter Braunfärbung und Verharzung zersetzte. Auch hier stellten sich allmählich wieder zwei Hauptfractionen heraus: niedrig- und hochsiedendes Hygrin.

Die Siedepunkte fand Hr. Neumark allerdings etwas niedriger, als früher der Eine von uns, dies dürfte aber ausser von der bei Hrn. Neumark fehlenden Thermometercorrection zum Theil daher rühren, dass er die Destillation etwas zu langsam verlaufen liess.

Im Uebrigen wurden die Eigenschaften ganz wie früher gefunden.

Das niedrig siedende Hygrin ergab ausserdem bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NO$
C	67.62	68.08 pCt.
H	10.77	10.64 »
N	10.27	9.93 »

Das Drehungsvermögen derselben Fraction ergab sich zu $(\alpha)_D = 3.78^\circ$.

Beiläufig seien hier noch einige Salze erwähnt, welche es Hrn. Neumark ¹⁾ darzustellen gelang.

1. Niedrig siedendes Hygrin. Salzsaures Salz $C_8H_{15}NO \cdot HCl$.

Durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die ätherische Lösung erhält man es in hübschen Nadeln, wenn jede Spur Feuchtigkeit ver-

¹⁾ Inaug.-Diss. Erlangen 1891.

mieden wird; andernfalls entstehen nur Syrupe, die schwer zum Krystallisiren zu bringen sind.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}NOHCl$
Cl.	19.87	20.00 pCt.

Jodwasserstoffsäures Salz $C_8H_{15}NO \cdot HJ$.

Ebenso mit trockenem Jodwasserstoffgas erhalten. Hübsche, weisse Nadeln.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{15}NO \cdot HJ$
C	36.39	37.18	37.01	35.69 pCt.
H	5.86	6.07	6.46	5.95 »
N	5.77	5.11	—	5.21 »
J	47.71	47.54	—	47.21 »

2. Hochsiedendes Hygrin. Bromwasserstoffsäures Salz $C_{14}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$.

Wie oben mit Bromwasserstoffgas.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{24}N_2O \cdot 2HBr$
Br	40.74	40.20 pCt.
N	6.93	7.03 »

Jodwasserstoffsäures Salz. Weisse Nadeln.

	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{24}N_2O \cdot 2HJ$
C	33.25	33.21	33.15	34.14 pCt.
H	5.98	5.34	5.37	5.28 »
N	6.40	6.20	—	5.69 »
J	52.32	52.79	52.48	51.62 »

Auch hier, wie in den früheren Analysen des Einen von uns, scheinen die Zahlen auf die Mitawesenheit des nächstniederen Homologen $C_{13}H_{22}N_2O$ hinzudeuten. Die etwas grössere Menge des Letzteren in den Versuchen des Hrn. Neumark mag mit dem von ihm etwas niedriger gefundenen Siedepunkt zusammenhängen.

Zahlreiche Versuche, durch Reactionen einen besseren Einblick in die Constitution des Hygrins zu erlangen, blieben ohne Erfolg.

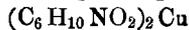
Auch die Oxydationsmethoden haben wir in vielfachen Varianten vergeblich in Anwendung gebracht, bis es uns endlich zunächst beim niedrig siedenden Hygrin gelang, ein Oxydationsproduct desselben zu fassen.

Am besten oxydirt man das Hygrin mit Chromsäure unter Verhältnissen, die den bei der Oxydation des Tropins von Merling angewendeten ziemlich nahe kommen.

40 g niedrigsiedendes Hygrin wurden in Wasser gelöst und auf ein Mal mit einer Lösung von 100 g Chromsäure und 150 g concentrirter Schwefelsäure in ca. 600 g Wasser gemischt, und diese Mischung

4—5 Stunden im Sieden erhalten. Die hiernach noch stets vorhandene überschüssige Chromsäure wurde durch Einleiten von schwefliger Säure zerstört, der Ueberschuss der letzteren durch Kochen verjagt, und die stark verdünnte Flüssigkeit heiss mit Ammoniak gefällt. Im Filtrat vom Chromoxyd fällt man die Schwefelsäure mit Baryt, kocht bis zum Verjagen alles Ammoniaks und fällt den überchüssigen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure. Im Filtrat vom Baryumcarbonat beseitigt man die letzten (übrigens stets sehr geringen) Mengen von Baryt durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und dampft auf ein geringes Volumen ein. Die Flüssigkeit, welche jetzt nur noch die Oxydationsproducte des Hygrins enthält, wird nun mit frisch gefälltem Kupferoxyd gekocht. Das Filtrat vom unangegriffen gebliebenen Kupferoxyd stellt eine grünblaue Lösung dar, welche man zur Trockne verdampft. Die zurückbleibende schwarzgrüne Masse wird so lange mit Chloroform extrahirt, als sich dieses noch blau färbt, und dann aus der Chloroformlösung das Chloroform abdestillirt, und der hier bleibende blauschwarze Rückstand mit so wenig Wasser aufgenommen resp. wieder abgedampft, dass eine zähe Masse entsteht. Letztere wird auf Porzellan gestrichen, wobei die Verunreinigungen von diesem aufgesaugt werden, und das Kupfersalz als schön hellblaue Krystallmasse an der Oberfläche zurückbleibt. Zur völligen Reinigung wird das so erhaltene Kupfersalz in Chloroform gelöst und mit absolutem Aether gefällt; nöthigenfalls wird diese Operation wiederholt bis der entstehende Niederschlag aus isolirten Nadelchen von rein blauer Farbe besteht.

Das auf diese Weise gereinigte hydrinsaure Kupfer



krystallisirt in hellen, blauen Nadeln, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich, unlöslich in Aether und Benzol.

Da das Kupfersalz immer von derselben Beschaffenheit erhalten wurde, und in aus verschiedenen Oxydationen herrührenden Proben stets denselben Kupfergehalt zeigte, so musste die Einheitlichkeit der Substanz angenommen werden. Zur Kenntniss seiner Zusammensetzung wurde es daher ganz durchanalysirt. Nach dem Trocknen bei 125° ergab es

	Gefunden			Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$
C	45.19	—	—	45.11 pCt.
H	6.40	—	—	6.27 »
Cu	19.49	19.40	19.15	19.78 »
N	8.56	—	—	8.77 »

Dem Kupfersalz musste daher eine einbasische Säure $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ zu Grunde liegen, welche möglicherweise eine Piperidincarbonsäure sein konnte.

Hygrinsäure $C_6H_{11}NO_2$.

Diese Säure liess sich aus dem Kupfersalz leicht darstellen. Aus der wässrigen Lösung desselben wurde durch Schwefelwasserstoff das Kupfer vollständig ausgefällt, wobei das Schwefelkupfer sich meist gut absetzt. Falls dies noch nicht der Fall sein sollte, lässt sich die Abscheidung der letzten Theilchen Schwefelkupfers leicht durch theilweises Eindampfen des Filtrates erzielen. Die nun erhaltene wasserhelle Flüssigkeit wird darauf zur Trockne verdampft; es hinterbleibt ein gelblicher Syrup, der beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung streicht man die Masse auf Porzellan, löst die hierdurch schneeweiss gewordenen Krystalle in Alkohol oder in siedendem Chloroform und versetzt bis zur starken bleibenden Trübung mit absolutem Aether. Nach einigen Stunden hat dann die Flüssigkeit nahezu ihren ganzen Gehalt an Hygrinsäure in Form von schönen weissen, zu Rosetten vereinigten Nadeln abgesetzt.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{11}NO_2$

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2$
C	55.25	55.81 pCt.
H	8.81	8.53 >

Ihrer Abstammung vom Hygrin wegen wollen wir die Säure »Hygrinsäure« nennen.

Die Hygrinsäure ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol, löslich dagegen in heissem Chloroform. Wenn sie nicht vollkommen rein ist, ist sie etwas hygroskopisch, welche Eigenschaft sie bei der Reinigung verliert. Ein genauer Schmelzpunkt liess sich anfangs nicht feststellen, da sie schon bei etwa 85° zu erweichen begann, ein letzter Rest aber erst gegen 130° schmolz. Dies scheint daran zu liegen, dass die Säure sehr leicht, z. B. schon beim Verdunsten des Lösungsmittels, Hydratwasser aus der Luft aufnimmt. Die anhaltend bei 60° getrocknete Säure schmolz bei 164° . Doch bedarf der Schmelzpunkt wie das ebenerwähnte Verhalten beim Schmelzen noch näherer Aufklärung. — Im Reagensglase erhitzt, zersetzt sich die Hygrinsäure unter Bildung pyridinähnlich riechender, basischer Dämpfe, zum Theil destillirt sie aber auch unzersetzt, wie das aus dem Destillat regenerirte Kupfersalz bewies. Gegen Lackmuspapier reagirt sie deutlich sauer. Kaliumpermanganatlösung reducirt sie schon in der Kälte aufs Lebhafteste, Chromsäurelösung selbst beim Kochen nur wenig.

Salzsaure Hygrinsäure $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$. Dargestellt durch Befeuchten der Säure mit Salzsäure und Trocknen über Aetzkalk, sowie darauf folgendes Lösen und Fällen mit absolutem Aether, wobei sich die Verbindung in hübschen Nadeln abscheidet, die bei 188° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl$
Cl	21.29	21.45 pCt.

In derselben Weise kann man auch das salpetersaure Salz darstellen. Die aus dessen alkoholischer Lösung durch Aether sich abscheidenden eisblumenartigen Krystalle des Nitrats sind aber stark hygroskopisch.

Mit Platin- und Goldchlorid giebt die Hygrinsäure keine Niederschläge, mit letzterem eine schwache ölige Trübung.

Salzsaures Hygrinsäuregoldchlorid, $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Löst man Hygrinsäure kalt in wenig einer concentrirten Goldchloridlösung und lässt im Exsiccator verdunsten, so bleibt bei vorsichtigem Behandeln mit wenig Wasser das Goldsalz ungelöst. Immerhin ist es aber noch so löslich in Wasser, dass man es nicht ohne starke Verluste auswaschen kann. Daher wurde auch der Goldgehalt etwas zu hoch gefunden.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{11}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	42.50	42.44	41.98 pCt.

Von Salzen der Hygrinsäure versuchten wir noch das Calcium- und das Baryumsalz durch Kochen der Säure mit überschüssigem Kalk- oder Barytwasser und Entfernung des Ueberschusses an letzteren durch Einleiten von Kohlensäure darzustellen. Aber es zeigte sich, dass die eingedampften Filtrate nicht die betreffenden Erdsalze, sondern die freie Säure neben geringen Mengen der Salze (1—2 pCt. Ca oder Ba) darstellen. Diese bei einer sauer reagirenden Substanz auffällige Thatsache erklärt sich daraus, dass in der Hygrinsäure die Carbonsäure einer sehr starken Base mit dadurch so geschwächter Säurenatur vorliegt, dass die Erdsalze durch Kohlensäure fast vollständig zersetzt werden. Während nämlich die Carbonsäuren des Pyridins, als einer sehr schwachen Base, durchgehends der Carboxylzahl ganz entsprechende Kalk- und Barytsalze bilden, fehlen auch für die Amidosäuren der stärkeren Fettbasen z. B. für Glycokoll und Leucin in der Literatur Angaben über deren Erdalkalisalze. Der Grund hierfür ist, wie besondere von uns angestellte Versuche zeigten, darin zu suchen, dass diese Amidosäuren beim Zusammenbringen mit Baryt unter den obigen Verhältnissen gleichfalls keine Salze bilden, indem sie nur wenig Baryt (4—5 pCt. statt 48 resp. 37 pCt. Ba) aufnehmen.

Durch die obigen Thatsachen ist die Zusammensetzung der Hygrinsäure als $C_6H_{11}NO_2$ sichergestellt, es fragt sich nun, ob sie vielleicht eine Piperidincarbonsäure $C_5H_{10}N \cdot CO_2H$ sei. Dieser Säure hier zu begegnen, musste um so willkommener sein, als die Hexahydroderivate der so zahlreichen Pyridincarbonsäuren bisher so gut wie unbekannt sind¹⁾, weil sie bei der Reduction leicht ihren Stickstoff verlieren. Nur von der Picolinsäure ist das Hexahydroderivat von Ost²⁾

¹⁾ In der Richtung der Darstellung der Hydroxyridincarbonsäuren sind jetzt Versuche in meinem Laboratorium im Gange. Liebermann.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 27, 287.

kurz erwähnt worden. Nach der vorliegenden Beschreibung stellt dasselbe aber einen Syrup dar, dessen salzsaures Salz in Warzen krystallisirt, und ist daher mit der Hygrinsäure wohl nicht identisch¹⁾.

Die geringe Menge Material an Hygrinsäure — bisher verfügten wir im Ganzen über etwa 15 g — gestattete nur eine geringe Anzahl von Versuchen in der Richtung der Aufklärung der Constitution dieser Säure. Durch Erhitzen für sich, mit Natronkalk, concentrirter Natronlauge oder in eisessigsaurer Lösung war eine glatte Spaltung der Säure nicht zu erreichen. Bessere Resultate erzielt man mit entwässertem Glycerin; dabei tritt der sehr charakteristische Geruch nach Piperidin auf. Aber als wir die Versuche in grösserem Maassstabe wiederholten, verloren wir unser Material, indem Verharzung der Masse eintrat. Besser verläuft der Versuch bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure.

1 g Hygrinsäure wurde mit 8 g englischer Schwefelsäure schnell bis gegen 300° erhitzt, bei welcher Temperatur die Kohlensäureentwicklung begann, und einige Minuten auf dieser Temperatur erhalten, wobei sich die Schwefelsäure etwas braun färbte und etwas schwefelige Säure entwich. Das Product, in Wasser gelöst und mit überschüssigem Alkali übersättigt, ergab eine aus dem Wasserbade destillirende Base, welche Lackmus stark bläute und den Geruch des Piperidins besass. In den späteren Antheilen trat der Pyridingeruch deutlich hervor. Es dürften also beide Basen zusammen vorhanden gewesen sein, wie auch nicht anders zu erwarten war, da das Piperidin unter den Bedingungen des Versuchs (durch Erhitzen mit Schwefelsäure) nach Königs zum Theil in Pyridin übergeführt wird. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat gab mit Goldchlorid jetzt einen reichlichen, sehr schwer löslichen Niederschlag (dem Piperidin und Pyridingoldsalz ganz ähnlich). Leider brachte eine Spur mitübergrissener Verunreinigung eine geringe Reduction hervor, so dass die Goldbestimmung etwas zu hoch ausfiel.

		Berechnet	
Gefunden		für $C_5H_5N.HCl. AuCl_3$	für $C_5H_{11}N.HCl. AuCl_3$
Au	47.50	47.03	46.36 pCt.

Die Zerlegung durch Schwefelsäure erfolgt übrigens ziemlich glatt.

Eine erfreuliche Bestätigung dieser Resultate wurde auf andere Weise gewonnen.

Kocht man nämlich Hygrinsäure mit überschüssiger Goldchloridlösung, so bemerkt man sofort eine heftige Kohlensäureentwicklung, welche sich auch nach Entfernung der Flamme stürmisch fortsetzt. Gleichzeitig scheidet sich auch metallisches Gold aus, und in der

¹⁾ Von Paal und Strasser (diese Berichte XX, 2762) ist ferner die α' -Diphenylpiperidincarbonensäure beschrieben worden.

Flüssigkeit befindet sich nun ein beim Erkalten krystallisirendes schwerlösliches Goldsalz, das in reichlicher Ausbeute entsteht. Für 1 g Hygrinsäure genügt 5 — 10 Minuten fortgesetztes Kochen vollständig, bei weiterem Kochen scheidet sich noch Gold, aber keine Kohlensäure mehr ab. Will man das neugebildete Goldsalz zur Analyse bringen, so muss das Filtriren schnell geschehen und das Filtrat sofort gekühlt werden, um weitere Goldausscheidung in letzterem zu verhindern.

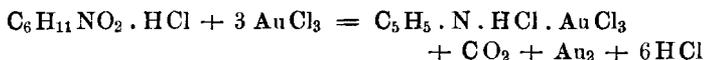
Das so reichlich ausgeschiedene Goldsalz wurde einer vollständigen Analyse unterworfen.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_5H_{11}NHCl \cdot AuCl_3$	für $C_5H_5 \cdot N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	14.44	14.14	14.34 pCt.
H	2.54	2.82	1.43 «
Cl	33.38	33.37	33.61 «
Au	46.60	46.36	47.03 »

Bei Vorversuchen, bei welchen die Kühlung des Filtrats noch nicht beachtet worden war, wurden ausserdem 47.20 pCt., 47.20 pCt. Gold gefunden.

Die Analyse zeigt deutlich, dass hier ein Gemisch von Piperidin- und Pyridingoldsalz vorlag, welches vorwiegend aus Piperidinsalz bestand. Dies zeigte auch die Zersetzung des Salzes durch Kalilauge, bei welcher der Piperidingeruch auf's Lebhafteste hervortrat, welchem, nachdem er abgeklungen war, ein schwächerer Geruch nach Pyridin folgte. Auch die Löslichkeit und der Schmelzpunkt entsprechen einem Gemisch beider Goldsalze bei vorwiegendem Piperidinsalz, indem unser Salz in siedendem Wasser noch unschwer löslich war (Piperidingoldsalz im Gegensatz zum Pyridingoldsalz).

Der Schmelzpunkt unseres Goldsalzes lag bei 178° , war also in Folge der Beimischung von Pyridinsalz unter den des Piperidingoldchlorids, den wir bei 220° fanden [Ladenburg¹⁾ giebt $204 - 206^\circ$ an] heruntergedrückt. Dass die Hygrinsäure nur zum kleineren Theil zu Pyridin oxydirt wird, zeigt auch die Menge des ausgeschiedenen Goldes, welches nach der Gleichung:



das dreifache Gewicht der angewendeten Hygrinsäure betragen sollte, aber in mehreren Fällen nur $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{5}$ dieser verlangten Gewichtsmenge ausmachte. — Des Vergleichs wegen haben wir noch festgestellt, dass Picolinsäure beim Kochen mit Goldchloridlösung weder Kohlensäure verliert noch Gold reducirt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 55.

Hiernach ist die Natur der Hygrinsäure als Piperidincarbonsäure nicht zweifelhaft, und da diese Säure in einer immerhin nicht viel schlechteren Ausbeute entsteht, als die analogen Säuren bei der Oxydation der Alkaloïde, so muss die Constitution des Hygrins auf dieselbe aufgebaut werden.

Jedenfalls kann auch hiernach, abgesehen von der Zusammensetzung des Hygrins, letzteres kein Trimethylchinolin sein, wie Hesse behauptet hat ¹⁾.

Vielmehr dürfte es nahe Beziehungen zum Tropin oder Coniin haben z. B. könnte es ein Oxyallylpiperidin $C_5H_{10}(C_3H_5O)N$ oder eine Verbindung der Formel C_5H_9 sein. Auf derartige Beziehungen würden auch der coniinähnliche Geruch, die Giftigkeit und der Siedepunkt der Verbindung hinweisen. Doch sind bei dem Stand unserer Kenntniss des Hygrins derartige Formulierungen noch verfrüht.

Welche der möglichen isomeren Piperidincarbonsäuren hier vorliegt, hoffen wir durch die weitere Untersuchung zu entscheiden, die wir jetzt vorzunehmen in der Lage sind, nachdem wir wieder in den Besitz genügender Mengen Hygrin gelangt sind und wir auch jetzt eine bessere Ausbeute an Hygrinsäure (15 pCt. vom niedrig siedenden Hygrin) erzielen.

Unmöglich ist es noch nicht, dass sie die Hexahydropicolinsäure ist, da möglicherweise die Ost'sche Säure noch unrein war, wobei dann derartige Verbindungen oft flüssig bleiben und nicht krystallisiren.

Es war von Interesse, zu erfahren, ob auch das hochsiedende Hygrin sich von derselben Grundlage wie das niedrig siedende ableite. Leider wurde dabei die Erfahrung gemacht, dass dasselbe sich weitaus schlechter oxydirt, als das niedrigsiedende. Neben einer Anzahl zerfliesslicher Oxydationsproducte, die auf sehr complicirte Art entfernt werden mussten, wurde endlich auch reines Kupfersalz der Hygrinsäure gewonnen (gef. 19.12 pCt. Cu ber. 19.78 pCt.), dessen Ausbeute aber relativ sehr gering war. Hiernach scheint die Zugehörigkeit des höher siedenden Hygrins zu derselben Piperidingrundlage zwar recht wahrscheinlich, aber noch nicht ganz endgültig festgestellt.

Organ. Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

¹⁾ Pharmazeutische Zeitung 1887. 669.