

Nach dem Reduciren mit Zinn und Salzsäure erhielten wir ein Amin, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Baeyer'schen Hexamethylenamin identisch war. Es siedete bei 132—134° (Baeyer giebt 133—134° an) und gab ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches salzsaures Salz, das, mit Aether aus alkoholischer Lösung gefällt, bei 204° schmolz und mit Goldchlorid ein aus heissem Wasser in goldgelben Blättchen krystallisirendes Salz bildete. Dieses Salz enthielt ein Molekül Krystallwasser, welches beim Trocknen im Exsiccator oder bei 100° entweicht. Getrocknetes Salz gab beim Glühen 44.63 pCt. Gold. Die Theorie fordert 44.84 pCt. Unser Kohlenwasserstoff bestand also unzweifelhaft hauptsächlich aus Hexanaphten oder Hexamethylen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt und wir beabsichtigen auch diesen interessanten Kohlenwasserstoff in reinem Zustande darzustellen, um seine Eigenschaften näher kennen zu lernen.

Bei diesen Untersuchungen hat mir Herr I. Th. Murawieff Beistand geleistet, wofür ich ihm meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Moskau, $\frac{10.}{22.}$ März 1895.

130. C. Liebermann und G. Cybulski: Ueber Hygrin und Hygrinsäure.

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.]

Für die aus weiter unten angeführten Gründen nothwendig gewordene Neubearbeitung der Hygrinsäure erhielten wir das Rohhygrin wieder durch die freundliche Fürsorge der Braunschweiger Chininfabrik. Dies Material stammte aus bolivianischen, namentlich Cuskoblättern, welche bei 0.8 pCt. Gesamttalkaloïden bis 0.2 pCt. Hygrin enthielten, und war an dem für die Hygrinsäuredarstellung erforderlichen »niedrig siedenden« Hygrin schon in der Fabrik dadurch angereichert worden, dass man die ätherische Hygrinlösung mit starker (1.4 spec. Gew.) Salpetersäure ausgeschüttelt hatte. Hierbei scheidet sich ein Theil des »hochsiedenden« Hygrins als krystallisirtes Nitrat aus (s. weiter unten), und kann so abgetrennt werden.

Unser Rohhygrin bestand aus den wieder frei gemachten Basen der vom krystallisirten Nitrat abfiltrirten Salze, und stellte eine dickflüssige braune Masse dar, die wir folgendermaassen auf niedrigsiedendes Hygrin verarbeiteten. Je 200 g Rohbase wurden zur Zerstörung etwaiger Acylegonine ohne Verdünnung mit 150 g 33proc. Salzsäure stark übersäuert¹⁾ und im Wasserbade 1 Stunde am Luft-

¹⁾ Die Neutralisation erforderte ca. 120 g derselben Säure.

kühler gekocht. Nachdem dieser Lösung durch Ausäthern organische Säuren entzogen waren, wurde durch 250 g ganz concentrirte Kalilauge (2 Th. Stangenkali, 1 Th. Wasser) die Base in Freiheit gesetzt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mit Stangenkali oder über entwässertem Baryt getrocknet. Die Entwässerung muss sehr sorgfältig geschehen, da die Basen sehr hartnäckig Wasser zurückhalten. Darauf wurde der Aether abdestillirt und die rückständigen öligen Basen im Vacuum, meist bei 20 mm Druck, fractionirt. Zur Hygrinsäurearstellung war die Base vom Sdp. 92—105° bei 20 mm Druck genügend rein. 3 kg Rohhygrin gaben 850 g dieser Basenfraction.

Den Siedepunkt des niedrig siedenden Hygrins $C_8H_{15}NO$ haben wir von Neuem bestimmt und fanden ihn etwas niedriger als früher nämlich bei 92—94° bei 20 mm und bei 111—113° bei 50 mm Druck, das spec. Gew. $^{17}_4$ ° betrug 0.935; die spezifische Drehung $\alpha_D = -1.30$.

Hier mögen auch gleich einige Bemerkungen bezüglich des oben erwähnten krystallisirten Nitrats des hochsiedenden Hygrins Platz finden. Diese Verbindung, welche schon in der Fabrik aus Alkohol umkrystallisirt und so gut wie rein war, stand uns in beträchtlichen Mengen (1 kg) zur Verfügung.

Die zugehörige Base macht also offenbar einen beträchtlichen Bestandtheil des Hygrins der Cuskoblätter aus, wir schlagen daher für dieselbe den Namen Cuskhygrin vor. Diese Base ist aus dem Nitrat leicht rein zu erhalten. Sie bildet ein farbloses, schwach riechendes Oel, welches unter 32 mm Druck constant bei 185° (Therm. ganz im Dampf) siedet; das spec. Gew. $^{17}_{17}$ ° beträgt 0.9767; sie ist optisch inactiv. Mit Wasser ist sie ohne Trübung mischbar. Ihre ätherische Lösung scheidet mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.4) das Nitrat krystallisirt aus. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird das Salz durch viel absol. (99.5 procentigen) Alkohol wieder gefällt. 93 procentiger Alkohol fällt dagegen nicht mehr.

Das salzsaure Cuskhygrin, $C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2HCl$, erhält man durch Zusatz alkoholischer Salzsäure zur Lösung der Base in absol. Alkohol als weissen, krystallinischen, stark hygroskopischen Niederschlag. Bei 110° getrocknet ergab es:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2HCl$.

Procente: C 52.52, H 8.75, Cl 23.90,

Gef. » » 52.14, » 8.98, » 23.56, 23.12, 23.86.

Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Goldchlorid das salzsaure Cuskhygringoldchlorid, $C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$, als gelben Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Au 43.58.

Gef. » » 43.89, 43.59.

Das Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{24}N_2O \cdot 2 HCl) PtCl_4$, wird nicht aus wässriger, aber aus der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch alkoholisches Platinchlorid ausgefällt.

Analyse: Ber. Procente: Pt 30.68.

Gef. » » 30.19.

Offenbar ist das Cuskyhydrin diejenige Verbindung, deren nicht völlige Abtrennbarkeit von dem früher beschriebenen »hochsiedenden« Hydrin dessen Analysenzahlen in der Richtung etwas beeinflusste, dass damals auf eine Beimischung kleiner Mengen eines niedrigeren Homologen geschlossen wurde¹⁾. Dasselbe ist wohl auch mit die Ursache des von Neumark zu niedrig gefundenen Siedepunkts des »hochsiedenden« Hydrins. Vielleicht werden sich mit der Zeit auch noch andere als die drei jetzt bekannten Basen aus dem Rohhydrin isoliren lassen.

Hygrinsäure haben wir bisher nur bei der Oxydation des »niedrigsiedenden« Hydrins $C_8H_{15}NO$ erhalten. Zu ihrer Darstellung bedienten wir uns der früher²⁾ angegebenen Methode mit dem Unterschiede, dass wir nach der Oxydation und Zerstörung der überschüssigen Chromsäure durch Schwefligsäureanhydrid das Chromoxyd und die Schwefelsäure gemeinsam durch gesättigte heisse Barytlösung fällten. Mittels des Pukall'schen Saugkolbens lässt sich der entstandene Brei von Chromhydroxyd und Baryumsulfat sehr gut filtriren und auswaschen. Im Filtrat wird dann der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt und das letztere Filtrat unter Zusatz von Blutkohle im Kupferkessel auf ein kleines Volum eingekocht. So kann man relativ grosse Mengen Hygrinsäure trotz der dabei ins Spiel kommenden grossen Flüssigkeits- und Niederschlagsmengen, in wenigen Tagen darstellen. Die Weiterreinigung der Hygrinsäure durch das Kupfersalz geschah wie früher, nur wurde das Letztere aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und die Mutterlaugen davon mit absolutem Aether ausgefällt. Aus dem Porzellan vom Absaugen des Kupfersalzes wurden noch neue Mengen Kupfersalz gewonnen, bis man zuletzt auf unkrystallisirbare Schmierien stiess. Aus dem reinen Kupfersalz wird die Säure leicht mittels Schwefelwasserstoffs, bei möglichstem Luftabschluss, gewonnen.

400 g niedrig siedendes Hydrin gaben 125 g hydrinsaures Kupfer und daraus 80 g Hygrinsäure. Letztere wurde zur Beurtheilung ihrer Reinheit von Neuem analysirt, und ergab, nach 6stündigem Trocknen bei 50° :

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO_2$.

Procente: C 55.81, H 8.53, N 10.84.

Gef. » » 55.42, » 8.77, » 10.64.

¹⁾ Diese Berichte 22, 679.

²⁾ Liebermann und Kühling, diese Berichte 24, 407.

Die früher ¹⁾ beobachtete Schwierigkeit beim Schmelzpunkt klärte sich einfach dahin auf, dass die Hygrinsäure, auch aus Aetheralkohol umkrystallisirt, ihr Mol. Krystallwasser behält; letzteres auch leicht aus der Luft wiederaufnimmt. Die beobachteten niedrigeren unregelmässigen Schmelzpunkte gehören der wasserhaltigen Verbindung an, der Schmelzpunkt 164° ist der der wasserfreien Säure.

Der Trockenverlust der wasserhaltigen Hygrinsäure betrug (bis zur Gewichtsconstanz bei 50°)

Analyse: Ber. für $C_6H_{11}NO_2 + H_2O$.

Procente: H_2O 11.56.

Gef. » » 11.55.

Hygrinsaures Kupfer war dagegen krystallwasserfrei.

Die auf demselben Wege vor mehreren Jahren zuerst von Kühling und dem Einen von uns²⁾ erhaltene Hygrinsäure wurde damals als eine Piperidinmonocarbonsäure angesprochen, weil sie beim Kochen mit Goldchlorid in Kohlensäure und ein Golddoppelsalz von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Piperidingolddoppelsalzes zerfiel. Eine Untersuchung letzterer Base konnte damals aus Mangel an Material nicht über einige der einfachsten Kennzeichen (leicht flüchtige, stark alkalische, nach Piperidin riechende Base) hinaus ausgedehnt werden.

Auch von dem beabsichtigten Vergleich mit den damals erst zum Theil bekannten drei theoretisch möglichen Piperidinmonocarbonsäuren wurde auf Wunsch des Hrn. Prof. Ladenburg Abstand genommen, da dieser bereits mit der Synthese der Piperidincarbonsäuren beschäftigt war. Ladenburg³⁾ zeigte dann später in Verbindung mit den HHrn. Wendler und Karau, dass keine der drei Piperidinmonocarbonsäuren mit Hygrinsäure identisch ist. Hierdurch war eine weitere Aufklärung der Hygrinsäure erforderlich geworden.

Diese konnte offenbar dem analytischen Material zufolge nur in der Richtung gesucht werden, dass in der Hygrinsäure event. die Carbonsäure einer mit dem Piperidin gleich zusammengesetzten und diesem auch in anderer Richtung ähnlichen Base vorläge. In dieser Hinsicht liess sich zunächst an die verschiedenen Methylpyrrolidine denken. Im Folgenden wird in der That gezeigt werden, dass die Spaltbase $C_5H_{11}N$ der Hygrinsäure ein solches und zwar das *n*-Methylpyrrolidin ist.

Es war daher nöthig, jetzt die Spaltbase der Hygrinsäure in grösserer Menge darzustellen, wozu diesmal allerdings ein beträchtliches Quantum Hygrinsäure zur Verfügung stand. Für die Kohlensäureabspaltung schien aber das frühere Verfahren des Kochens mit Gold-

¹⁾ Liebermann und Kühling, diese Berichte 24, 407.

²⁾ Diese Berichte 24, 407. ³⁾ Diese Berichte 24, 640 und 25, 2768.

chlorid wenig geeignet, da hierbei — wie das gleichzeitige Auftreten von metallischem Gold früher (l. c.) gezeigt hatte — eine partielle Oxydation der Base als Nebenreaction auftrat. Auch Versuche der Destillation von Hygrinsäure über Kalk, Baryt u. A. ergaben weniger günstige Resultate. Dagegen lässt sich durch trockene Destillation der Hygrinsäure, entgegen der früheren Angabe, ganz gut die Kohlensäureabspaltung bewerkstelligen, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass die Hygrinsäure vorher von ihrem Krystallwasser und von Feuchtigkeit gänzlich befreit wird. Die trockene Hygrinsäure wird dazu zweckmässig im Sandbade aus einer Fraktionirkugel destillirt, deren seitliches Ansatzrohr etwa 10 cm über der Kugel liegt. Bald nach dem Schmelzen der Substanz (164°) tritt stürmische Kohlensäureentwicklung ein, und es geht eine farblose Base über. Je 5 g Hygrinsäure gaben 2.3 g Destillat (ber. 3.2 g). Eine Verkohlung tritt dabei nicht ein, doch bleibt zuletzt etwas einer schwer flüchtigen Substanz im Fractionirgefäss zurück.

War die Hygrinsäure noch wasserhaltig, so geht viel weniger von der leichtflüchtigen Base, sondern bei höherer Temperatur eine Substanz über, welche im Destillat eine mit der erstübergelenden nicht mischbare untere Schicht bildet, die zum Theil eine concentrirte wässrige Lösung des Carbonats der Base darstellt. Auch bei trockner Hygrinsäure ist das Destillat keineswegs einheitlich, wie die fractionirte Destillation zeigt. Der Haupttheil geht allerdings bei 81—83° über, dann aber folgen höher siedende Fractionen, die wohl von Veränderungen herrühren, welche die erstere Base bei der Temperatur der Zersetzung der Hygrinsäure erfährt. Bisher haben wir indessen nur die niedriger siedende Base genauer untersucht.

Das *n*-Methylpyrrolidin, als welches sich, wie das Folgende zeigt, die letztere Verbindung erwies, ist von Ciamician und Magnaghie¹⁾ vom Pyrrol und Methylpyrrolin aus dargestellt, aber nur ganz kurz als eine bei 81—83° siedende Base beschrieben worden, welche ein schönes Goldsalz giebt, das in Blättchen krystallisirt und in kaltem Wasser wenig löslich ist. Offenbar ist die Verbindung nur in kleiner Menge erhalten worden.

Die von uns erhaltene Base siedet (corr.) von 81—83° und ist eine sehr starke Base, die an der Luft Kohlensäure und Wasser anzieht. Ihr Geruch ist zugleich pyridin- und piperidinähnlich, erinnert aber auch an Coniïn und Nicotin. Ihre Dämpfe verursachen beim Einathmen heftige Kopfschmerzen²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2080.

²⁾ In allerdings weit geringerem Grade wirkt auch niedrig siedendes Hygrin so, aber mehr individuell; bei einem der Mitarbeiter meines Laboratoriums riefen schon ganz geringe Mengen der Dämpfe, namentlich des *n*-Methylpyrrolidins, heftiges Erbrechen hervor.

Aus der mit Salzsäure abgestumpften Lösung der Base fällt Goldchlorid sehr reichlich einen eigelben Niederschlag. Derselbe löst sich beim Sieden der Flüssigkeit schnell auf; beim Erkalten krystallisiren federartig gruppirte breite Nadeln oder schmale Blättchen aus. Der Niederschlag ist in kaltem Wasser nicht gerade leicht, aber doch noch so weit löslich, dass das Auswaschen vorsichtig geschehen muss. Der Schmelzpunkt des Goldsalzes liegt bei 218°. Das Salz ist wasserfrei.

Analyse: Ber. für $C_5H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$.

Procente: C 14.14, H 2.82, Au 46.36.

Gef. » I¹⁾: » 14.37, » 3.28, II: » 46.28, III: 46.11.

Dies Salz hat daher mit dem entsprechenden Piperidinsalz die grösste Aehnlichkeit.

Salzsaures *n*-Methylpyrrolidinplatinchlorid,
 $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Mit wässrigem Platinchlorid giebt salzsaures *n*-Methylpyrrolidin keinen Niederschlag. Die Fällung erfolgt erst nach Zusatz von viel absolutem Alkohol, wie dies auch beim Piperidin der Fall ist. Das Salz schmilzt bei 233°. Nach dem Trocknen bei 105° gab es:

Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Procente: Pt 33.51.

Gef. (3 succ. Fällungen) » » 33.24, 33.45, 33.53

Aus dem salzsauren Salz des *n*-Methylpyrrolidins fällt:

Pikrinsäure das Pikrat in hübschen Nadeln;

Sublimatlösung nach einigen Augenblicken schöne farblose Nadeln;

Kaliumquecksilberjodid eine gelbe Milch, die bald zu schönen Nadeln erstarrt.

Die grössere Menge Materials gestattete diesmal auch leicht die Unterschiede unserer Base vom Piperidin festzustellen. Sie liegen namentlich darin, dass:

unsere Base unter den Bedingungen, unter welchen Piperidin Nitrosopiperidin bildet, keine Nitrosoverbindung giebt;

Benzoylchlorid keine dem Benzoylpiperidin ähnliche Verbindung bildet;

die Base mit Schwefelkohlenstoff nicht reagirt, während Piperidin damit sofort zu dithiocarbopiperidylsaurem Piperidin erstarrt.

Zugleich lässt sich hieraus schliessen, dass unsere Base tertiär ist. Hiernach wird es verständlich, weshalb auch die Hygrine tertiäre Basen sind, sowie die Heftigkeit, mit der sie sich mit Jodmethyl verbinden.

Auch der Pyrrolrest markirt sich in unserer Base sehr schön und leicht. Leitet man in die ätherische Lösung der Base Salzsäure-

¹⁾ I: besondere Darstellung; II, III: succ. Anschüsse.

gas, so fällt das salzsaure Salz zuerst in weissen krystallinischen Flocken aus, die aber bald harzig zusammenballen; im Ueberschuss des Salzsäuregases färbt sich das Salz bald schön fuchsinroth. Daher wird auch ein mit Salzsäure getränkter Fichtenspahn, namentlich in den überhitzten und dadurch theilweise zersetzten Dämpfen der Base roth. Ebenso färbt natürlich auch der Dampf der überhitzten Hygrinsäure den salzsäuregetränkten Fichtenspahn roth; ebenso, wenn auch schwächer, reagirt der überhitzte Dampf des Hygrins.

Die von J. Herzig und H. Meyer¹⁾ vor Kurzem veröffentlichte schöne Methode der Bestimmung am Stickstoff vorhandener Methylgruppen gab uns die erwünschte Gelegenheit, auch noch diesen Punkt in der Constitution unserer Base besonders festzustellen.

Analyse: Ber. für $C_4H_9 \cdot N \cdot CH_3$.

Procente: CH_3 17.6.

Gef. » » 17.0, 17.2.

Der gleiche Versuch ergab bei der Hygrinsäure:

Analyse: Ber. für $C_4H_8 \cdot NCH_3 \cdot CO_2H$.

Procente: CH_3 11.6.

Gef. » » 11.3, 10.4.

Hiernach halten wir die Constitution der Hygrinsäure als *n*-Methylpyrrolidinmonocarbonsäure für scharf bewiesen.

Welche der beiden theoretisch möglichen Isomeren, α oder β , vorliegt, lässt sich noch nicht übersehen; die leichte Kohlensäureabspaltung dürfte aber wohl auf die α -Verbindung hindeuten.

Die Methode von Herzig und Meyer wurde noch gleich weiter auf die Hygrine angewendet, nachdem sich gezeigt hatte, dass dieselben nach der Methode von Zeisel nicht reagiren, also kein Methyl am Sauerstoff enthalten.

Es wurde gefunden²⁾:

Analyse: Ber. für niedrig siedendes Hygrin: $C_8H_{15}NO = C_7H_{13}(NCH_3)O$.

Procente: CH_3 10.6.

Gef. » » 9.8.

Ber. für Cuskygrin $C_{11}H_{18}(NCH_3)_2O$.

Procente: CH_3 13.4.

Gef. » » 12.2.

Für das Hygrin $C_8H_{15}NO$ liegt, da auch der Carbonylcharakter seines Sauerstoffs, durch Ueberführung in ein Oxim, nachgewiesen

¹⁾ Monatshefte 15, 613.

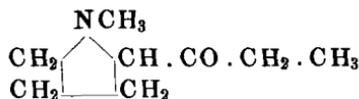
²⁾ Beiläufig wurde auch noch Tropinsäure auf am Stickstoff befindliches Methyl untersucht:

Analyse: Ber. für $C_7H_{10}(NCH_3)O_4$.

Procente: CH_3 8.0.

Gef. » » 7.4.

ist ¹⁾, die Wahl nur noch zwischen wenigen Formeln, d. h. an welcher Stelle der Dreikohlenstoffseitenkette man die Carbonylgruppe annehmen will. In dem Gedanken, dass die Constitution vielleicht die folgende sein möchte:



wurde ein vorläufiger Versuch der Synthese des Hygrins $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ aus Hygrinsäurechlorid und Zinkäthyl angestellt. Derselbe ergab auch eine Base, die aber bisher noch nicht eingehender untersucht werden konnte.

Zu dem Hygrin $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ steht das Cuskygrin $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ der Formel nach anscheinend in dem einfachen Verhältnis, dass ein Wasserstoff der ersteren durch einen einwerthigen *n*-Methylpyrrolidinrest ersetzt ist. Doch ist dieser Auffassung vorläufig der Oxydationsverlauf nicht gerade günstig.

Noch möchten wir erwähnen, dass die Hygrine beim Erhitzen mit festem Kali energisch zersetzt werden, und dass diese Reaction vielleicht weitere Aufschlüsse über ihre Constitution zu liefern im Stande sein wird.

Mit dem Nachweis, dass die Hygrine *n*-Methylpyrrolidinabkömmlinge sind, treten dieselben in eine gewisse nähere Beziehung zum Nicotin, in welchem Pinner ²⁾ aus seinen Untersuchungen gleichfalls auf den *n*-Methylpyrrolidinrest schliesst, ohne ihn allerdings bisher aus dieser Verbindung isolirt zu haben. Das Nicotin ist also jedenfalls nicht mehr der einzige Vertreter dieser Grundform unter den natürlich vorkommenden Alkaloiden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

131. Emil Fischer und Hugo Hütz: Ueber eine neue Bildungsweise von Indolderivaten.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. März.)

Das α -Benzoïnoxim ³⁾ verliert beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$, welche bei Einwirkung von reducirenden Agentien leicht und vollständig in Pr2-Phenylindol übergeht. Da dieselbe ferner den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv

¹⁾ Diese Berichte 26, 851.

²⁾ Diese Berichte 26, 292.

³⁾ M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte 16, 504.