

0.0765 g Sbst.: 0.0973 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_7O_5(OCH_3)$. Ber. OCH_3 17.04. Gef. OCH_3 16.79.

Nitrierung des

4-Methyläther-orsellinsäure-methylesters.

Dieselbe erfolgt nach den Angaben von E. Wedekind und K. Fleischer bei der Darstellung des Mononitro-sparassols. Wir lösten aus Methylalkohol um und erhielten gleichfalls ein bei 168—169° schmelzendes Mononitroderivat.

0.0484 g Sbst.: 0.0947 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_5O_4N(OCH_3)_2$. Ber. OCH_3 25.72. Gef. OCH_3 25.82.

Derivate der Orcin-carbonsäure: Wir methylierten nach Herzig und Wenzel Orcin-carbonsäure durch mehrere Tage mit überschüssigem Diazo-methan und erhielten hierbei den bei 84—85° schmelzenden Dimethyläther-orcin-carbonsäure-methylester, für welchen die genannten Autoren den Schmp. 80—84° angeben.

0.0521 g Sbst.: 0.1735 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_5O(OCH_3)_3$. Ber. OCH_3 44.30. Gef. OCH_3 44.01.

Die Jodwasserstoffsäure von der Methoxyl-Bestimmung wurde im Vakuum übergetrieben und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt das bei 106° schmelzende Orcin, das im Gemisch mit wasserfreiem Orcin keine Änderung des Schmelzpunktes gab.

Bei weniger langer Einwirkung von Diazo-methan auf Orcin-carbonsäure erhielt man in der Hauptsache den bereits von Herzig und Wenzel beschriebenen Methyläther-orcin-carbonsäure-methylester vom Schmp. 96—97°.

0.0490 g Sbst.: 0.1170 g AgJ (nach Zeisel).

$C_8H_6O_2(OCH_3)_2$. Ber. OCH_3 31.63. Gef. OCH_3 31.67.

Auch hier konnte aus dem Rückstand der Methoxyl-Bestimmung Orcin gewonnen werden.

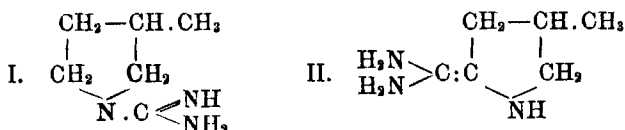
Durch Verseifung des Methyläther-orcin-carbonsäure-methylesters entsteht die bei 169—170° unter Kohlensäure-Entwicklung schmelzende Methyläther-orcin-carbonsäure.

86. Ernst Späth und Sigurd Prokopp: Über das Galegin.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität in Wien.]

(Eingegangen am 10. Januar 1924.)

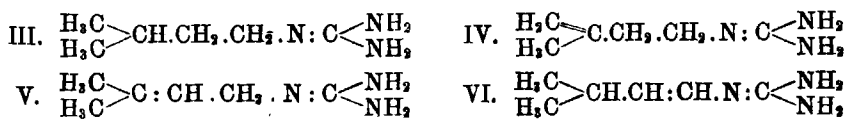
Vor etwa 10 Jahren hat G. Tanret in einer bemerkenswerten Untersuchung aus dem Geisklee (*Galega officinalis*) eine alkaloid-artige Verbindung isoliert, welcher er den Namen Galegin gab. Er ermittelte die Formel dieser Base zu $C_6H_{13}N_3$ und zeigte, daß dieselbe bei der Einwirkung von Barytlaug in 3-Methyl-pyrrolidin und Harnstoff zerfällt. Unter Zugrundelegung dieser Spaltreaktion hat dann dieser Autor auf die Formel I oder II des Galegins geschlossen; eine Entscheidung zwischen diesen beiden Konstitutionen konnte er aber nicht erbringen. Wir versuchten nun durch Synthese eine Klärung herbeizuführen.



¹⁾ Tanret, C. 1914, II 52, 146, 646, 721.

Zunächst haben wir aber die Spaltbase des Galegins, die Tanret für identisch mit dem 3-Methyl-pyrrolidin erklärte, näher untersucht. Das hierfür benützte Galegin verdankten wir einerseits Hrn. G. Tanret, der uns davon 5 g zur Verfügung stellte, andererseits gewannen wir dasselbe nach einem verbesserten Verfahren, das im experimentellen Teil näher beschrieben wird, selber aus *Galega officinalis*. 3-Methyl-pyrrolidin erhielten wir aus Methyl-bernsteinsäure-imid durch elektrolytische Reduktion an Bleikathoden, während J. Tafel hierbei nur bis zum Pyrrolidon gekommen war. Die erhaltene Base war in ihren Derivaten mit den Ergebnissen der Literatur in Übereinstimmung. Die Spaltbase des Galegins war aber entgegen den Angaben von G. Tanret mit 3-Methyl-pyrrolidin nicht identisch. Wir mußten daher die Tanretschen Formeln für das Galegin als unrichtig fallen lassen und vor weiteren synthetischen Versuchen eine genauere analytische Bearbeitung vornehmen.

Wie die nähere Untersuchung der durch Spaltung des Galegins erhaltenen Base $C_5H_{11}N$ zeigte, war diese auch verschieden vom α -Methyl-pyrrolidin und vom Piperidin, die formelgemäß gleichfalls in Betracht kommen konnten. Den richtigen Weg wies uns schließlich die stark ungesättigte Natur des Galegins und die Beobachtung, daß die aus Galegin durch alkalische Spaltung erhaltene Base leicht in höher siedende Verbindungen übergeht. Dieses Verhalten war unter Annahme einer Doppelbindung erklärbar; denn es war längst bekannt, daß ungesättigte Amine häufig in höher molekulare Produkte übergehen, während gesättigte Amine unter den angegebenen Versuchsbedingungen fast durchaus beständig sind. Wir haben daher Galegin bei Anwesenheit von Palladium-Tierkohle katalytisch hydriert, und hierbei wurden entsprechend 1 Mol. Base 2 At. H glatt aufgenommen. Bei der Spaltung des Dihydro-galegins mittels Barytlaug entstand eine Base von der Formel eines Amylamins $C_5H_{11}N$, die, wie der direkte Vergleich zeigte, mit Isoamylamin identisch war. Wegen der gleichzeitigen Bildung von Harnstoff bei der Zersetzung des Dihydro-galegins mußte dieser Verbindung die Formel III zukommen,



wobei auf die Tautomerie-Erscheinungen der Alkyl-guanidine nicht Rücksicht genommen werden kann. Dieses Guanidin konnten wir aus Isoamylamin und Cyanamid leicht synthetisch darstellen, und es wurde mit dem Dihydro-galegin identisch befunden. Wegen dieser eindeutigen Synthese, die sicher zu einem Guanidin führen muß, konnte die durch Reduktion aufgehobene Doppelbindung des Galegins nicht im Guanidin-Komplex selber liegen, sondern mußte im Amylrest vorhanden sein. Es waren daher die Formeln IV—VI für das Galegin denkbar. Die Entscheidung gelang durch Oxydation des Galegins mit Kaliumpermanganat. Bei IV war Formaldehyd, bei V Aceton und bei VI Isobutyraldehyd unter den mit Wasserdampf flüchtigen Produkten zu erwarten. Formaldehyd und Isobutyraldehyd waren, wie wir mittels Dimedons scharf feststellen konnten, nicht vorhanden, dagegen ließ sich Aceton durch Kondensation mit Benzaldehyd zu Dibenzal-aceton leicht nachweisen. Es war somit kein Zweifel, daß die Formel V die Konstitution des

Galegins vorstellt. Die Formel steht in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß das Galegin inaktiv ist, während nach den Tanret'schen Formeln optische Aktivität zu erwarten gewesen wäre. Wir werden demnächst über die Synthese des Galegins berichten.

Alkylierte Guanidine sind, wie wir aus den Arbeiten von Kossel und anderen Forschern wissen, schon mehrfach in der Natur aufgefunden worden. Es ist aber kein Zweifel, daß diese Verbindungen noch häufiger vorkommen werden, als man nach den bisherigen Ergebnissen annehmen kann, weil die Schwierigkeit der Isolierung in vielen Fällen für die Auffindung derselben hemmend gewesen sein dürfte. Durch Anwendung der im Versuchsteil beschriebenen Methode zur Gewinnung des Galegins wird man vielleicht alkylierte Guanidine aus tierischen und pflanzlichen Extrakten leichter fassen können.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Galegins.

G. Tanret zog zur Darstellung des Galegins die Samen von *Galega officinalis* mit 60-proz. wäßrigem Äthylalkohol aus, fällte aus dem von Alkohol befreiten und in Wasser gelösten Extrakte verschiedene Stoffe mittels basischen und neutralen Bleiacetats, entfernte dann Blei und Essigsäure, schied ferner durch Barytlauge die Zuckerarten ab und erhielt schließlich aus dem Rückstand durch Krystallisation das Galegin-Sulfat. Wir bekamen bei Befolgung dieser Angaben einen Sirup, aus dem aber nur wenig Galegin-Sulfat krystallisierte. Daß dieser Rückstand größere Mengen Galegin enthielt, zeigte die Bildung des Galegin-Pikrats, welches aus der wäßrigen Lösung des amorphen Rückstandes als schwerlösliche Krystallmasse leicht ausfiel. Anscheinend wurde hierbei das Ausscheiden des ziemlich schwer löslichen, gut krystallisierenden Galegin-Sulfates durch Verunreinigungen verhindert. Obwohl Tanret mit seinem Verfahren zweifellos Erfolge erzielte und im vorliegenden Falle die Isolierung über das Pikrat denkbar gewesen wäre, haben wir versucht, eine Methode auszuarbeiten, welche sicher zum Ziele führt.

Wenn man die Löslichkeitsverhältnisse des freien Galegins in Betracht zieht, so findet man, daß die Base in Äther, Chloroform und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, dagegen von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen wird. Die Isolierung des Galegins nach der allgemeinen Methode nach Stas war daher nicht denkbar. Doch konnte man annehmen, daß das Galegin in Amylalkohol leicht löslich sein wird, und wir gründeten darauf das folgende vereinfachte Verfahren zur Darstellung des Galegins.

4 kg gemahlene Samen von *Galega officinalis*, welche wir Hrn. Tanret verdankten, wurden in mehreren größeren Soxhlet-Apparaten mit siedendem Äthylalkohol in flottem Tempo extrahiert. Bei schnellem Fließen des Alkohols geht die Extraktion rasch vonstatten. Aus den vereinigten Extrakten wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 2 l Wasser gelöst und in 8 Portionen geteilt. Jeder Teil wird nun mit reichlich 40-proz. Natronlauge versetzt. Entsteht hierbei ein gallertartiger Niederschlag, so muß das Gemisch mit Wasser verdünnt werden, bis gerade Lösung eintritt. Nun wird diese alkalische Lösung, in welcher das Galegin infolge der Anwesenheit der Natronlauge weitaus weniger löslich sein dürfte, als in reinem Wasser, mit 1 l Amylalkohol etwa 10 Min. fest geschüttelt. Die amyloalkoholische Lösung wird im Scheidetrichter roh getrennt, dann in ein trocknes Becherglas abgelassen und von dort in einen reinen Scheidetrichter gegossen, mit der Vor-

sicht, daß nichts von der wäßrigen Mutterlauge mitfließen kann. Jetzt wird der Amylalkohol mit verd. Schwefelsäure durchgeschüttelt und der hierdurch vom Alkaloid befreite Amylalkohol zum neuerlichen Ausschütteln der wäßrig alkalischen Lösung benützt. Das Ausschütteln wird solange fortgesetzt, bis eine gesonderte Partie des Amylalkohols beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure kein Galegin-Sulfat mehr gibt. Die von allen Partien vereinigten schwefelsauren Lösungen werden nun mit Natronlauge neutralisiert, mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure angesäuert und im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit heißem Alkohol erschöpfend ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthylalkohols im Vakuum blieb ein kristallinischer Rückstand, der nach dem Lösen in wenig heißem Wasser und Kochen mit Tierkohle ein Filtrat gab, aus dem beim Stehen in Eis fast farbloses Galegin-Sulfat vom Schmp. 227° auskristallisierte. Ebenso wie Tanret erhielten wir aus 1 kg Samen im Durchschnitt 5 g Galegin-Sulfat. Der Misch-Schmp. des vorliegenden Präparates mit Galegin-Sulfat (Tanret) lag bei 227°. Auch die Pikrate beider Präparate zeigten denselben Schmp. und Misch-Schmp. (180°), so daß die Identität unseres Stoffes mit dem Galegin von Tanret sichergestellt erscheint.

Spaltung des Galegins.

Zunächst wurde eine Spaltung des Galegins mit Barytlauge im Rohr versucht. 4 g Galegin-Sulfat wurden mit 50 g Barythydrat und 20 ccm Wasser 3 Stdn. im evakuierten Rohr auf 145° erhitzt. Das aus der alkalischen Lösung mit Wasserdampf flüchtige Produkt wurde nach dem Versetzen mit 6 ccm konz. Salzsäure im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit Lauge stark alkalisch gemacht und mit Äther erschöpfend ausgezogen. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches unter allmählichem Steigen der Siedetemperatur bei 100–180° übergang und eine unangenehm riechende dickliche Substanz vorstellte. Da es ausgeschlossen schien, daß in dieser Fraktion größere Mengen eines Amins $C_5H_{11}N$ vorhanden seien, durfte man annehmen, daß das im Galegin gebunden vorhandene Amin mit 5 C-Atomen infolge Polymerisation in ein höher molekulares Gebilde übergegangen war.

Wir haben daher zur Isolierung des ungesättigten Amins eine gelindere Methode der Spaltung eingeschlagen. 2 g Galegin-Sulfat wurden am absteigenden Kühler mit 30 g kristallisiertem Bariumhydroxyd und 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und das abdestillierte Wasser durch Hinzutropfenlassen wieder ersetzt. Nun wurde solange destilliert, als nach Basen übergangen. Das Destillat wurde mit verd. Salzsäure gerade neutralisiert und im Vakuum bei mäßiger Badtemperatur zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Chloroform ausgezogen, wobei im Gegensatz zum Chlorhydrat des vorher beschriebenen Basengemisches, ein größerer Teil in Lösung ging. Nach dem Entfernen des Chloroforms im Vakuum hinterblieben 0.7 g einer blättrigen, kristallinischen Masse. Die Analyse zeigt, daß eine Verbindung der Formel $C_5H_{11}N$ vorliegt.

Das Platinsalz der Spaltbase wurde in Form großer, orangefarbiger Krystalle durch Versetzen der Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid und Einengen im Vakuum erhalten.

0.1033 g Sbst. (bei 100° im Vakuum getrocknet): 0.0348 g Pt.

$(C_5H_{11}N)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.64, $(C_5H_{13}N)_2, H_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.47. Gef. Pt 33.60.

Diese Verbindung ist vielleicht nicht identisch mit dem Platinsalz der Tanretschen Spaltbase.

Das Pikrat der Spaltbase erhält man durch Versetzen der Lösung des Chlorhydrates als gelben, kristallinischen Niederschlag vom Schmp. 140°.

0.1602 g Sbst.: 0.2463 g CO_2 , 0.0662 g H_2O .

$C_{11}H_{14}O_7N_4$. Ber. C 42.02, H 4.49. Gef. C 41.93, H 4.62.

2) siehe auch Tanret, l. c.

Wir verglichen nun die erhaltene Spaltbase mit 3-Methyl-pyrrolidin, das wir aus Methyl-bernsteinsäure-imid durch elektrolytische Reduktion leicht darstellen konnten.

Vorerst wurde aus dem Diamid der Methyl-bernsteinsäure das Imid erhalten. 7.2 g Methyl-bernsteinsäure-diamid wurden in einem Kolben 1 Stde. auf 180° und dann noch 3 Stdn. auf 220° erhitzt. Unverändertes Diamid könnte durch Behandlung mit Äther abgetrennt werden, während das Imid leicht in Lösung ging. Es wurden so 5.5 g Imid vom Schmp. 64—65° erhalten, das zur Reinigung im Vakuum destilliert wurde.

Zur Reduktion des Methyl-succinimids wurden 3 g desselben in 40 ccm 60-proz. Schwefelsäure gelöst und im Tafelschen Apparat bei 110 Volt und 38—40 Amp. 6½ Stdn. reduziert. Anfangs wurde die Temperatur auf 30—40° gehalten, in den letzten 2 Stdn. stieg sie auf 50°. Das Reaktionsgemisch wurde mit überschüssiger Lauge destilliert und das mit Salzsäure neutralisierte Destillat im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei eine bräunliche, krystallisierte, aber leicht zerfließliche Masse zurück blieb, die 0.812 g wog. Zur Entfernung der primären Amine wurde das in wenig Wasser gelöste Salz mit der molekularen Menge Natriumnitrit versetzt, einige Stunden sich selbst überlassen und dann ¼ Stde. am Rückflußkühler gekocht. Durch Hinzufügen von konz. HCl und durch weiteres Kochen unter Rückfluß wurde die gebildete Nitrosoverbindung des 3-Methyl-pyrrolidins zerstört und durch Alkalisieren und Übertreiben mit Wasserdampf 0.6 g 3-Methyl-pyrrolidin-Chlorhydrat als eine farblose, krystallisierte, an der Luft aber leicht zerfließliche Masse erhalten.

Das Pikrat schmilzt entsprechend den Angaben von Oldach³⁾ bei 105—106°.

Der Misch-Schmp. mit dem Pikrat der Spaltbase des Galegins, welches bei 140° schmolz, lag bei 87—92°, so daß schon aus diesem Befund die Unrichtigkeit der Annahme von Tanret hervorgeht.

Auch die Goldsalze zeigten deutliche Unterschiede. Das Goldsalz des 3-Methyl-pyrrolidins ist eine beständige, bei 176° schmelzende Verbindung.

0.1213 g Stbst.: 0.0559 g Au. — C₅H₁₁N, H AuCl₄. Ber. Au 46.38. Gef. Au 46.08.

Das Goldsalz der Spaltbase des Galegins ist nicht gut darstellbar. Vermischt man nämlich die berechneten Mengen Goldchlorid und Chlorhydrat der Spaltbase in wäßriger Lösung und läßt das Gemisch im Vakuum eindunsten, so scheidet sich wohl ein Goldsalz aus, doch tritt gleichzeitig eine starke Goldabscheidung ein, was das 3-Methyl-pyrrolidin nicht zeigt.

Dihydro-galegin und seine Spaltung.

3 g Galegin-Sulfat wurden in wäßriger Lösung bei Anwesenheit von Palladium-Tierkohle hydriert, wobei ziemlich rasche H-Aufnahme eintrat. Es wurden bei 25° und 751 mm 408 ccm H aufgenommen, während sich unter der Annahme, daß im Galegin eine Doppelbindung vorhanden ist, 420 ccm berechnen lassen. Die Lösung des Hydrierungsproduktes wurde klar filtriert und dann im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen. Während das Galegin-Sulfat eine ziemlich schwer lösliche Verbindung vorstellt, scheidet sich das Dihydro-galegin-Sulfat erst bei höherer Konzentration als weiße, krystallinische Masse ab.

Das Pikrat des Dihydro-galegins erhält man beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Dihydro-galegin-Sulfats mit Natriumpikrat als gelbe, schwer lösliche Krystallmasse vom Schmp. 173—174°.

³⁾ B. 20, 1657 [1887].

0.1138 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrocknet): 0.1671 g CO₂, 0.0514 g H₂O.
 C₁₂H₁₈O₇N₆. Ber. C 40.20, H 5.07. Gef. C 40.05, H 5.05.

Diese Verbindung läßt sich genau wie Galegin mit Barytlauge spalten. Durch Eindampfen der flüchtigen Amine mit Salzsäure erhält man ein Gemisch von Chlorhydraten, aus dem mit kaltem Chloroform das Chlorhydrat der gesuchten Base leicht ausgezogen werden kann.

Aus der ziemlich konz. Lösung dieses Chlorhydrates wurde mit Natriumpikrat ein bei 133–134° schmelzendes Pikrat gefällt. Diese Verbindung hatte mit Piperidin-Pikrat das bei 148–150° schmolz, einen Misch-Schmp., der bei 100–110° lag.

0.2102 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrocknet): 0.3222 g CO₂, 0.0952 g H₂O.
 C₁₁H₁₆O₇N₄. Ber. C 41.75, H 5.10. Gef. C 41.80, H 5.07.

Da auch bei dieser Spaltbase die Isonitril-Reaktion deutlich auftrat, konnte man nur mehr an ein Amylamin denken. Zunächst stellten wir uns nach v. Braun⁴⁾ *n*-Amylamin dar. Das Pikrat desselben schmolz bei 139.5–140.5°.

0.2501 g Sbst. (im Vakuum bei 100° getrocknet): 0.3857 g CO₂, 0.1036 g H₂O.
 C₁₁H₁₆O₇N₄. Ber. C 41.75, H 5.10. Gef. C 42.06, H 4.59.

Der Misch-Schmp. dieses Pikrats mit dem Pikrat der Spaltbase lag aber bei 120–125°, wodurch die Verschiedenheit sicher erwiesen war.

Dagegen zeigte sich die Spaltbase des Dihydro-galegins identisch mit Isoamylamin. Wir gewannen diese Base aus Leucin durch Abspalten von Kohlensäure und hatten ferner ein Präparat von Kahlbaum zur Verfügung.

Das Isoamylamin-Pikrat bildete gelbe, in Wasser mäßig lösliche Krystalle, die bei 132–134° schmolzen.

0.2312 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.1037 g H₂O.

C₁₁H₁₆O₇N₄. Ber. C 41.75, H 5.10. Gef. C 41.84, H 5.02.

Das Gemisch der Pikrate von Spaltbase und Isoamylamin schmolz gleichfalls bei 132–134°. Die angenommene Identität konnten wir weiter erhärten.

Auch die *m*-Nitrobenzoylverbindung der Spaltbase des Dihydro-galegins war ein charakteristisches Produkt. 0.15 g des Chlorhydrates der Spaltbase wurden in einer Schüttelflasche mit 4 ccm Wasser gelöst, dann 20 ccm absol. Äther und 25 ccm 10-proz. Natronlauge hinzugefügt und nach dem Eintragen von 1 g *m*-Nitrobenzoylchlorid 10 Min. fest geschüttelt. Nach weiterem Hinzufügen von 0.5 g *m*-Nitrobenzoylchlorid wurde 1 Stde. auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine kristallinische, bei 79–81° schmelzende Masse. Zur Reinigung wurde die Verbindung in wenig Äthylalkohol gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und nach dem Filtrieren und 1/4-stdg. Stehen mit Wasser versetzt, wobei sich bald das reine, bei 81–82° schmelzende *m*-Nitrobenzoylprodukt abschied.

0.0872 g Sbst.: 0.1961 g CO₂, 0.0522 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃N₂. Ber. C 60.98, H 6.83. Gef. C 61.33, H 6.69.

Die *m*-Nitrobenzoylverbindung des Isoamylamins schmolz gleichfalls bei 81–82° und gab nach dem Vermischen mit dem *m*-Nitrobenzoylprodukt der Spaltbase des Dihydro-galegins keine Veränderung des Schmelzpunktes.

Synthese des Dihydro-galegins.

1 g Isoamylamin-Chlorhydrat, 0.7 g fein geriebenes Dinatrium-cyanamid und 10 ccm Äthylalkohol wurden zunächst 12 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurden 0.84 ccm rauchende Salzsäure eingetragen und 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.

Nach dem Hinzufügen der gleichen Menge Salzsäure und weiterem 2-stdg. Erhitzen wurde der Alkohol im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit wäbrigen Natriumpikrat versetzt, wodurch ein reichlicher gelber Niederschlag ausfiel. Der-

⁴⁾ B. 43, 3597 [1910].

selbe wog 1,65 g. Der Schmp. des Produktes lag bei 160—170° und nach dem Umlösen aus heißem Wasser bei 173—174°.

0.1306 g Subst. (im Vakuum bei 100° getrocknet): 0.1918 g CO₂, 0.0581 g H₂O.
C₁₂H₁₈O₇N₆. Ber. C 40.20, H 5.07. Gef. C 40.07, H 5.02.

Der Misch-Schmelzpunkt dieser Verbindung mit Dihydro-galegin-Pikrat lag bei der gleichen Temperatur (173—174°).

Oxydation des Galegin-Sulfats.

1 g Galegin wurde in 50 ccm Wasser gelöst und unter Umschwenken 120 ccm 1-proz. KMnO₄-Lösung allmählich bei Zimmertemperatur hinzugefügt. Nach 10 Min. wurde mit 20 ccm 10-proz. Schwefelsäure versetzt und vorsichtig Natriumbisulfid-Lösung zutropfen gelassen, bis der Braunstein gerade gelöst war. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde destilliert, und die ersten 40 ccm wurden gesondert aufgefangen. Hierauf wurde eine wäßrige gesättigte Dimedon-Lösung hinzugefügt, aber auch nach 5-stdg. Stehen keine Abscheidung erzielt. Daher konnte man sicher annehmen, daß bei der Oxydation kein Formaldehyd entstanden war. Nun wurde von der Dimedon enthaltenden Lösung 20 ccm abdestilliert, mit Benzaldehyd und Natronlauge versetzt. Bald schieden sich Krystalle aus, die nach 12-stdg. Stehen abgesaugt und getrocknet wurden. Die Ausbeute war 0.35 g. Das Rohprodukt schmolz bei 105—108°. Nach dem Umlösen aus Alkohol stieg der Schmp. auf 112°. Dibenzal-aceton⁵⁾, das wir aus Aceton und Benzaldehyd darstellten, gab im Gemisch mit der von uns erhaltenen Verbindung keine Veränderung des Schmelzpunktes.

87. Julius v. Braun und Julius Pohl: Cyclische Bisimine und ihr Zerfall (IV).

[Aus d. Chem. Inst. d. Univ. Frankfurt a. M. u. d. Pharmakol. Inst. d. Univ. Breslau.]
(Eingegangen am 22. Januar 1924.)

Wie der eine von uns kürzlich gezeigt hat¹⁾, gelingt es, sowohl das Bis-pyrrolidin (I) als auch das Bis-piperidin (IV) synthetisch aufzubauen. Abgesehen von einer ganzen Reihe rein chemischer Fragen, die bei der Betrachtung dieser vielgliedrigen Ringe und ihrer Alkyl- und sonstigen Derivate auftauchen und die im Laufe der Zeit, soweit dies die ungemein kostspielige Materialbeschaffung zulassen wird, in Angriff genommen werden sollen, bieten diese Verbindungen auch Interesse vom pharmakologischen Gesichtspunkte.

Bekanntlich sind das Tetra- und Pentamethylendiamin (II und V) fast indifferente Stoffe; sie gehen, wenn unter Ammoniak-Austritt ihre Kette zum Ring geschlossen wird, in die pharmakologisch intensiv wirksamen Basen, das Pyrrolidin und Piperidin (III und VI) über.

Bis-pyrrolidin und Bis-piperidin zeigen nun strukturell sowohl mit II und V als auch mit III und VI eine Verwandtschaft: mit den letzteren insofern, als sie eine geschlossene Kette besitzen, mit den ersteren, weil in ihnen die Molekularelemente (CH₂)₄ und (CH₂)₅ auch beiderseitig an Stickstoff angegliedert sind und sie gewissermaßen den Typus eines symmetrisch

⁵⁾ Claisen und Ponder, A. 223, 141 [1884].

¹⁾ B. 57, 185 [1924].