



aufzufassen sein.

Das Cinnamylhydrazin wurde durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Zimmtsäure oder Zimmtsäureester auf 190° dargestellt. Die Ausbeute ist nur bei Anwendung ganz reiner Zimmtsäure befriedigend. Durch Umkristallisiren aus Alkohol gewinnt man das Hydrazid in Nadelchen vom Schmelzpunkt 183° und der Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$.

| | Berechnet | Gefunden |
|---|-----------|-----------|
| C | 75.6 | 76.0 pCt. |
| H | 5.9 | 6.0 » |

Erhitzt man das Hydrazid im Destillirkölbchen, so tritt plötzlich lebhafte Reaction ein und es destillirt über 300° ein bald zu Kristallen erstarrendes Oel über. Die Krystalle besitzen mit Aether gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert den Schmelzpunkt 251° und die Zusammensetzung $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

| | Berechnet | I. | II. | III. | IV. | V. | Gefunden |
|---|-----------|------|------|------|------|------|----------|
| C | 76.3 | 76.6 | 76.0 | 76.4 | — | — | pCt. |
| H | 5.1 | 5.3 | 5.1 | 5.2 | — | — | » |
| N | 11.9 | — | — | — | 11.6 | 11.9 | » |

Das Product ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Alkalien und Säuren. Aus heissem Alkohol krystallisiert es in seideweichen grün fluorescirenden Nadeln.

Eingehenderen Versuchen muss es vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob der Körper in der That ein Pyrazolderivat darstellt.

Ich beabsichtige, die Reaction auch bei anderen Säuren der Acrylsäurerreihe zu studiren.

234. C. Stoehr: Skatol aus Strychnin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]
(Eingegangen am 4. April.)

Meiner Mittheilung im letzten Hefte dieser Berichte S. 810 möchte ich einen ergänzenden Nachtrag anreihen. Es wurde dort der Scatolgeruch erwähnt, den die Destillationsprodukte des Strychnins mit Kalk zeigten, sowie die Fichtenholzreaction. Inzwischen ist es auch gelungen den betreffenden Körper zu isoliren.

Wie früher angegeben, wurden der ätherischen, blaugrüne Fluorescenz zeigenden Lösung des ölichen, dickflüssigen Destillates die Pyridinbasen durch mehrmaliges Ausschütteln mit Salzsäure entzogen. Der Aether hinterliess nach dem Abdestilliren ein braungelbes, dickflüssiges Oel, das allmählich sich beim Stehen an der Luft noch dunkler färbte. Dieses Product wurde nach Zugabe von Wasser und etwas kohlensaurem Natron der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Das Destillat zeigte sich milchig getrübt, auf der Oberfläche schwammen gelbliche Oeltröpfchen eines Kohlenwasserstoffes — dem terpenartigen Geruch nach zu urtheilen. Bald aber machte sich in intensiver Weise facaler Geruch geltend. Um den Träger desselben aus den wässrigen Destillaten zu isoliren, wurden dieselben direkt mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzt. Sofort schieden sich rothe Flocken ab, die unter dem Mikroskop als ein Haufwerk rother Nadelchen erschienen; Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure beförderte und vermehrte die Abscheidung. Diese Pikrinsäureverbindung wurde abfiltrirt, durch Pressen von dem anhaftenden Kohlenwasserstoff befreit, getrocknet und aus Ligroin umkristallisiert. Sie löste sich hierin auch beim Kochen nur sehr schwer und schied sich beim Abkühlen rasch wieder in Form feiner, rother Nadeln ab.

Das so gereinigte Product wurde nun wieder mit kohlensaurem Natron in wässriger Lösung zersetzt und abermals der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Im ersten Augenblick ging ein milchiges Destillat über mit farblosen, ölichen Tröpfchen; sehr rasch aber erstarren letztere schon auf dem Weg durch das Kühlrohr zu glänzenden, weissen Blättchen. Dieselben zeigten intensiv den Geruch des Scatols, sowie dessen charakteristische Reactionen.

Die Fichtenholzreaction kam, wenn auch nicht immer gerade sehr prägnant, doch stets zur Geltung, gleichviel, ob der Span zuerst mit Salzsäure oder dem Indolderivat in Berührung kam; nach kurzer Zeit ging die rothe Färbung in ein dunkles Violett über.

Characteristischer erscheint das Verhalten gegen salpetrige Säure. Bekanntlich wird eine wässrige Lösung von Indol durch rauchende Salpetersäure oder Salpetersäure und Natriumnitrit intensiv roth gefärbt und scheidet das gleichfarbige sogenannte Nitrosoindolnitrat ab. Anders verhalten sich nach E. Fischer¹⁾ die α - und β -Derivate des Indols; das Scatol geht beim Behandeln mit salpetriger Säure über in ein Nitrosamin. In der wässrigen Lösung des erhaltenen Productes entstand durch salpetrige Säure keine Spur von Rothfärbung; ein Tropfen concentrirter Salpetersäure erzeugte eine gelbliche Färbung und nach Zusatz von etwas Natriumnitrit schieden sich gelbliche Flocken ab. Genau ebenso verhielt sich synthetisches Scatol.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 216.

Die durch Zerlegung der Pikrinsäureverbindung mittelst kohlen-saurem Natron im Dampfstrom erhaltene Base wurde wieder in das Pikrat zurückverwandelt, dieses aus Ligroin krystallisiert und analysirt. Zu bemerken ist noch, dass diese Verbindung keine sehr stabile ist und dass das Pikrat stets schwachen Scatolgeruch zeigt.

| Gefunden | Berechnet für C ₉ H ₉ N · C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH |
|-------------|---|
| C 50.1 | 50.0 pCt. |
| H 4.1 | 3.3 » |

Dem Scatol, einem specifischen Product der Eiweisszersetzung, sowohl im Darmrohr und bei Fäulnissprocessen, als auch beim Schmelzen mit Aetzkali, begegnen wir also hier zum ersten male als Zersetzungsp product eines Alkaloides. Uebrigens möchte ich hier darauf hinweisen, dass bereits H. Goldschmitt¹⁾ beim Schmelzen von Strychnin mit Kali Producte erhielt, welche Indolreaction zeigten, auch Loebisch und Schoop²⁾ dies nachträglich bestätigen konnten. Das so erhaltene Indol verdankt offenbar seine Entstehung der energischeren Wirkung des Aetzkalis und röhrt von zersettem Scatol her, wie ja auch Indol entsteht, wenn Dämpfe von Scatol durch eine rothglühende, mit Porzellanstückchen gefüllte Röhre streichen oder schon beim Erhitzen von kleinen Mengen Scatol im Reagensrohr.

Angesichts dieser Ergebnisse ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass von den beiden Stickstoffatomen des Strychnins das eine einem Scatol- resp. Indolkern angehört, das zweite aber einem hydrirten Pyridinkern, vielleicht einem hydrirten Methylpyridin.

Durch diese Auffassung fände auch das chemische Verhalten des Strychnins seine Erklärung. Bekanntlich zeigt dasselbe trotz seiner 2 Atome Stickstoff, doch das Verhalten eines Monamins, sowohl bei der Salzbildung und gegen Alkylhalogenide, als auch bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin³⁾, Monochloressigsäure⁴⁾ etc. Das physiologische Verhalten wäre gleichfalls dem entsprechend und erklärlieb gegenüber den Wirkungen der in ihrer empirischen Zusammensetzung dem Strychnin so ähnlichen Chinabasen.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass ich das Brucin in gleicher Weise zu behandeln gedenke. Nachdem Oechsner de Coninck⁵⁾ durch Destillation mit Aetzkali ein Tetrahydrochinolin daraus erhalten, erscheint die Verwandtschaft der beiden Alkaloiden,

¹⁾ Diese Berichte XV, 1977.

²⁾ Monatshefte für Chemie Bd. VII, 91.

³⁾ Messel, Ann. Chem. Pharm. 157, 7.

⁴⁾ Diese Berichte IV, 821.

⁵⁾ Compt. rend. 99, 1077.

Strychnin und Brucin, doch keine so nahe zu sein, wie dies angenommen zu werden pflegt, trotzdem sie in der Natur nebeneinander vorkommen. Vielleicht liegt auch dem Brucin ein durch die heftigere Wirkung des Kalis zerstörter Indolkern zu Grunde neben dem Atomcomplex eines Tetrahydrochinolins.

Kiel, den 1. April 1887.

235. J. H. Ziegler: Ueber das Hydrazid des Tetramethyldiamidobenzophenons.

(Eingegangen am 1. April.)

In der im letzten Heft dieser Berichte erschienenen Abhandlung F. Münchmeyer's über Condensation von Dialdehyden und Ketonen mit Hydroxylamin, bezüglich Phenylhydrazin theilt der Verfasser mit, »dass das Tetramethyldiamidobenzophenon mit Hydroxylamin relativ leicht, hingegen mit Phenylhydrazin in keiner Weise in Verbindung gebracht werden konnte, weder mit salzaurem, noch mit freiem Phenylhydrazin, noch nach der von E. Fischer bevorzugten Methode in essigsaurer Lösung«. Obgleich ihm die negativen Resultate seiner Versuche in der genannten Richtung selbst befremdlich erscheinen und er »für die Thatsache, dass gerade jenes Keton kein Hydrazid bildet, keine Erklärung geben kann«, so glaubt er doch, dass durch seine Versuche ein abweichendes Verhalten des Michler'schen Ketons constatirt sei, und stellt diese merkwürdige Anomalie am Schlusse seiner Arbeit geradezu als bewiesen hin.

Da das gesuchte Condensationsproduct wegen der Aehnlichkeit in der Constitution mit dem Auramin, diesem in den letzten Jahren zu grösserer Bedeutung gelangten gelben Baumwollenfarbstoff, ein gewisses Interesse beanspruchen kann, so habe ich dasselbe vor Kurzem dargestellt. Dabei bin ich auf keinerlei Schwierigkeiten gestossen, sondern habe gefunden, dass die Condensation hier ebenso leicht und vollständig stattfindet, wie in allen anderen Fällen.

Am einfachsten führt folgendes Verfahren zum Ziele. Man löst die einem Molekül entsprechende Menge des Keton in einem Ueberschuss von verdünnter Salzsäure auf und vereinigt diese Lösung mit einer solchen der äquivalenten Menge salzauren Phenylhydrazins. Beim Erwärmen der Mischung findet die Condensation statt, welche sich schon durch die intensive Gelbfärbung der Flüssigkeit sehr deut-