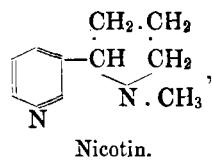
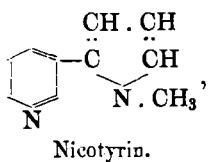


342. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber die Hydrirung
des Nicotyrins.

(Eingegangen am 1. August.)

Nachdem es uns gelungen war, die Constitution des Nicotyrins, des ersten Oxydationsproductes des Nicotins, durch die Synthese seines Jodmethylats festzustellen¹⁾, haben wir uns mit Versuchen beschäftigt, um die Rückverwandlung des Nicotyrins in Nicotin zu bewerkstelligen. Alle Eigenschaften der beiden Basen stimmen darauf überein, dass sie unter einander in derselben Beziehung stehen, wie Pyrrol und Pyrrolidin, entsprechend folgender Formeln:



Unsere Aufgabe bestand also darin, vier Wasserstoffatome in den Pyrrolkern des Nicotyrins einzuführen, ohne zu gleicher Zeit den Pyridinkern zu hydriren.

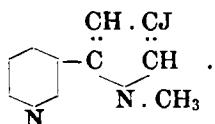
Diese Reduction einer Hälfte des Moleküls erwies sich aber beim Versuch als nicht direct ausführbar. Die beiden ungesättigten Ringe des Nicotyrins verhalten sich nämlich gegen die Hydrirung durchaus ähnlich. Bei Anwendung schwacher Reductionsmittel wird keiner angegriffen, bei energischer Hydrirung aber stets beide gleichzeitig reducirt.

Wir konnten aber durch folgenden Umweg zu einer wenigstens theilweisen Lösung des Problems gelangen. Bekanntlich werden die Pyrrollderivate durch Jod in alkalischer Lösung substituirt, während diese Eigenschaft den Pyridinderivaten abgeht. Dieses verschiedene Verhalten der beiden Körperklassen konnte ein Mittel bieten, das Nicotyrin bloss im Pyrrolkern zu jodiren und dadurch diesen der Hydrirung leichter zugänglich zu machen, als den unveränderten Pyridinkern.

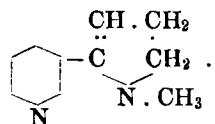
Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Durch Behandlung des Nicotyrins mit Jod und Natronlauge erhielten wir ein prächtig krystallisirendes Jodderivat. Während aber beim Pyrrol alle vier an Koblenstoff gebundenen Wasserstoffatome sofort durch Jod, unter Bildung des sogenannten Jodols, ersetzt werden, wird beim Nicotyrin, wenigstens unter den von uns innegehaltenen Versuchsbedingungen, nur ein Atom Jod aufgenommen. Nach verschiedenen Beobachtungen, über welche wir später berichten werden, glauben

¹⁾ Diese Berichte 28, 1904.

wir annehmen zu dürfen, dass die Jodirung in der β' -Stellung des Pyrrolringes erfolgt, sodass dem erhaltenen Jodnicotyrin folgende Formel zuzuschreiben wäre:



Dieser Körper erwies sich nun als viel leichter reducierbar, als das Nicotyrin. Behandelt man ihn mit Zink und Salzsäure, so wird nicht nur das Jod durch Wasserstoff ersetzt, sondern auch Wasserstoff zum Pyrrolkern addiert, und es entsteht eine zweisäurige, **bitertiäre** Base, die mit Nicotin die grösste Aehnlichkeit zeigt. Sie ist mit demselben aber nicht identisch, sondern enthält zwei Wasserstoffatome weniger, indem ihre Zusammensetzung der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2$ entspricht. Die Reduction mittels Zink und Salzsäure bewirkt also nicht die vollständige Hydrirung des Pyrrols zum Pyrrolidin, sondern bleibt bei der Bildung des intermediären Pyrrolins stehen und man bekommt nur ein Dihydronicotyrin, welches wahrscheinlich folgende Constitution besitzt:



Wir werden nun versuchen, das Nicotin entweder durch weitere Reduction dieser Base oder durch Einführen zweier Halogenatome in das Nicotyrin und darauf folgende Hydrirung zu erhalten.

Im Folgenden geben wir eine kurze Beschreibung der erwähnten Verbindungen.

Jodnicotyrin.

1 Theil Nicotyrin (durch Oxydation von Nicotin mittels Silberoxyd nach der Vorschrift von Blau¹) dargestellt) wird mit einer Lösung von 4 Theilen Jod in verdünnter Natronlauge geschüttelt und zu der bald entstehenden klaren Lösung Essigsäure langsam zugegeben, bis sich ein dicker rother Niederschlag, wahrscheinlich ein Perjodid, gebildet hat. Man macht dann das Gemisch durch Zusatz von Natronlauge wieder alkalisch. Der rothe Niederschlag löst sich wieder auf, und kurz darauf beginnt das Jodnicotyrin sich in Form kleiner, farbloser Nadeln auszuscheiden. Dieselben werden abfiltrirt und aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 27, 2537.

umkristallisiert. Man kann die Verbindung auch vollständig rein erhalten, indem man sie mit Wasserdämpfen destilliert. Die Analyse ergab:

$C_{10}H_9JN_2$. Ber. C 42.33, H 3.17, J 44.62.
Gef. » 42.13, » 3.31, » 44.77.

Das Jodnicotyrin bildet lange, abgeplattete, blendend weiße Nadeln, die bei 110^0 schmelzen. Es löst sich in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr wenig, und verflüchtigt sich langsam mit den Wasserdämpfen. In Chloroform ist es außerordentlich leicht, in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Ligroin kaum löslich. Verdünnte Mineralsäuren nehmen es mit gelber Farbe auf. Seine alkoholische Lösung färbt nach Zusatz von Salzsäure einen eingetauchten Fichtenspahn grün. Es hat, wie das Nicotyrin selbst, den Charakter einer einsäurigen, tertiären Base.

Das Pikrat krystallisiert aus heißem Wasser in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 124^0 .

Das Platinsalz wird aus kochendem Wasser in kleinen, hellgelben Nadeln erhalten; es schmilzt bei 171^0 unter Zersetzung.

Das Quecksilbersalz scheidet sich durch Zusatz von Quecksilberchlorid zur Lösung des Chlorhydrats als ein voluminöser, hellgelber Niederschlag aus, welcher aus kleinen, farnkrautähnlich angeordneten Nadeln besteht. Schmp. 155^0 .

Das Monojodmethylat entsteht beim Behandeln der Base mit überschüssigem Methyljodid bei Wasserbadtemperatur. Durch Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man es in langen, hellgelben Nadeln, die bei $196-197^0$ schmelzen. Durch Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung dieses Salzes wird nur ein Atom Jod als Jodsilber eliminiert.

$C_{10}H_9JN_2 \cdot CH_3J$. Ber. J 29.76. Gef. J 29.89.

Reduziert man das Jodnicotyrin mit Zinkstaub und Natronlauge, so wird nur das Jod durch Wasserstoff ersetzt, und es wird Nicotyrin regeneriert. Behandelt man es aber mit granulirtem Zink und verdünnter Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich quantitativ, wie schon oben angegeben, in

Dihydronicotyrin (*N*-Methyl- $\alpha\beta$ -pyridylpyrrolin).

Dasselbe wird aus der salzauren Lösung durch Zusatz von viel concentrirter Kalilauge und Extrahiren mit Aether gewonnen. Nach Abdestilliren des Aethers bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück, die vom ersten bis zum letzten Tropfen constant bei 248^0 (corr.), d. h. 4^0 höher als Nicotin, übergeht.

$C_{10}H_{12}N_2$. Ber. C 75.00, H 7.50, N 17.50.
Gef. » 75.00, » 7.28, » 17.58.

In allen seinen Eigenschaften zeigt das Dihydronicotyrin eine grosse Aehnlichkeit mit dem Nicotin, während es dagegen vom Nicotyrin stark abweicht. Sein Geruch gleicht dem des Nicotins. Es löst sich leicht und ohne Fluorescenz in Wasser, Alkohol und Aether und besitzt eine stark alkalische Reaction. Es färbt den Fichtenspahn nicht. Seine Lösungen in kalten Mineralsäuren sind farblos, werden aber durch Eindampfen an der Luft roth. In Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure entfärbt es Kaliumpermanganat augenblicklich, ein Beweis, dass es ausserhalb des Pyridinringes noch eine doppelte Bindung enthält.

Aus der Zusammensetzung seiner Salze geht hervor, dass das Dihydronicotyrin eine zweisäurige Base ist.

Das Platinsalz bildet einen ziegelrothen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop als aus kleinen Kugeln bestehend erscheint. Es fängt bei ungefähr 210° an sich zu schwärzen, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Es enthält kein Krystallwasser.



Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in kleinen, gelben, sternförmig gruppierten Nadeln vom Schmp. 156° .

Beim Kochen der Base mit überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbade entsteht ein Dijodmethylat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2(\text{CH}_3\text{J})_2$. Daselbe bildet eine sirupöse Masse, die wir auf keine Weise zur Kry stallisation zu bringen vermochten. Wir führten es deshalb durch Schütteln mit Chlorsilber in das entsprechende, ebenfalls amorphe Dichlormethylat, und dasselbe in das Platinsalz über. Letzteres ist ein aus kleinen Kugeln bestehender, ziegelrother, wasserfreier Körper, der sich bei etwa 220° zu schwärzen beginnt und bei $240-242^{\circ}$ unter Zersetzung schmilzt.



Nach allen diesen Eigenschaften steht das Dihydronicotyrin in denselben Beziehungen zum Nicotyrin einerseits und zum Nicotin andererseits wie das Pyrrolin zum Pyrrol und zum Pyrrolidin. Es darf unter Anderem hervorgehoben werden, dass im Betreff der Siedepunkte eine bemerkenswerthe Analogie in den beiden Reihen zu beobachten ist:

Pyrrol . . .	131°	Nicotyrin . . .	$280-281^{\circ}$
Pyrrolin . . .	91°	Dihydronicotyrin . . .	248°
Pyrrolidin . . .	88°	Nicotin . . .	244°

Versuche, das Dihydronicotyrin direct aus Nicotin zu gewinnen, haben bisher zu keinem befriedigenden Resultat geführt.

Es sei noch bemerkt, dass das Dihydronicotyrin verschieden ist von einer Base derselben Zusammensetzung, dem Dehydronicotin,

welches Pinner und Wolffenstein¹⁾ durch Destillation des Nicotols oder Pseudonicotinoxyds erhalten haben. Nach den Angaben der genannten Autoren soll nämlich das Dehydronicotin zwischen 265 und 275° sieden, in Wasser recht schwer löslich sein und ein pikrinsaures Salz liefern, welches bei 208° schmilzt.

Genf, Universitätslaboratorium.

343. G. Barth und C. J. Lintner:
Zur Kenntniss der Lupulinsäure (β -Hopfenbittersäure).
 (Eingegangen am 3. August.)
 (Vorläufige Mittheilung.)

Der Bitterstoff des Hopfens, der zum Bierbrauen verwendeten reifen Fruchtstände der weiblichen Blüthen von *Humulus Lupulus L.*, besteht aus einer Harzmasse, aus welcher bisher zwei krystallisirende bittere Substanzen von schwach saurem Charakter isolirt werden konnten. Hayduck²⁾), welcher das Hopfenharz näher untersuchte, konnte dasselbe in drei leicht unterscheidbare Harze, zwei bittere und ein geschmackloses Harz zerlegen. Die ersten bezeichnete er als α - und β -Harz, das letztere als γ -Harz. Sowohl aus dem α - als auch aus dem β -Harz scheiden sich unter günstigen Bedingungen Krystalle ab, welche offenbar zu den Harzen in Beziehnug stehen derart, dass, wie Hayduck annimmt, die Harze aus den krystallisirenden Substanzen, eben den erwähnten bitteren Stoffen von saurem Charakter, entstanden sind, während das geschmacklose Harz möglicherweise dem Hopfenöl seine Entstehung verdankt. Die krystallisirenden Substanzen hat man als Hopfenbittersäuren bezeichnet und nach ihrem Vorkommen in den Hayduck'schen Harzen als α - und β -Hopfenbittersäure unterschieden. Bereits vor 30 Jahren hat Lermér³⁾ aus dem Hopfen eine krystallisirende, bitter schmeckende Säure gewonnen und in Form einer Kupferverbindung analysirt. Viel später hat ferner H. Bungener⁴⁾ aus dem Lupulin oder Hopfenmehl, dem drüsigen Secret des Hopfens, in welchem die Hauptmenge des Harzes enthalten ist, ebenfalls eine Bittersäure dargestellt und als Lupulinsäure bezeichnet. Bungener's Lupulinsäure findet sich im β -Harz und ist daher als β -Hopfenbittersäure anzusprechen. Bezüglich der Lermér'schen Säure erschien es zweifelhaft, ob sie

¹⁾ Diese Berichte 25, 1431.

²⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1888, 937.

³⁾ Dingler's polyt. Journ. 169, 54.

⁴⁾ Z. f. d. ges. Brauwesen 1884, 93. Bull. de la soc. chim. 45, 487.