

Eine nähere Untersuchung der beschriebenen Verbindungen und Versuche, welche bezwecken, die in vorliegender Arbeit ausgeführte Bildungsweise substituierter Thiamide auch mit andern Imidchloriden zu versuchen, sind bereits in Angriff genommen.

**546. R. Laiblin: Zur Kenntniss des Nicotins.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 13. December.)

Vor längerer Zeit wurde von Wallach und Claisen<sup>1)</sup> eine Arbeit über die Oxydation stickstoffhaltiger Körper veröffentlicht, in welcher zunächst das Verhalten einiger möglichst einfacher Verbindungen gegen Kaliumpermanganat mitgetheilt wurde, mit der in der Abhandlung ausdrücklich ausgesprochenen Absicht, dass dieses Verfahren der Oxydation zur Aufklärung der Constitution complicirter stickstoffhaltiger Körper demnächst angewandt werden solle. — Diese Aufgabe ist im hiesigen chemischen Institut denn auch nach verschiedenen Richtungen weiter verfolgt und ich speciell bin schon vor mehr als Jahresfrist von Wallach veranlasst worden, eine Untersuchung des Nicotins nach dieser Seite hin in Angriff zu nehmen, deren erste Resultate ich in Folgendem mittheilen möchte.

Das Ausgangsmaterial wurde von mir selbst aus mehreren Centnern Tabak dargestellt und sehr sorgfältig gereinigt. Dasselbe ist vollkommen farblos und destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen 240—242° (uncorrigirt; Thermometer im Dampf) — ein Siedepunkt, der vollständig mit dem in der neuesten Zeit von Landolt<sup>2)</sup> angegebenen übereinstimmt.

Durch eine Reihe von Versuchen zeigte sich alsbald, dass bei Einwirkung geringer Quantitäten  $MnO_4K$  auf Nicotin (z. B. 2 Theile des ersteren auf 1 Theil des letzteren) schwer isolirbare Produkte entstehen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin. In weit schönerer und glatter Weise geht der Process vor sich, wenn man die Menge des  $MnO_4K$  so weit steigert, dass dasselbe in der Kälte nicht mehr entfärbt wird.

Lässt man in die klare und farblose Lösung von 10 Gr. Nicotin in 500 Gr.  $H_2O$  in kurzen Zwischenräumen und unter Umschütteln die Oxydationsflüssigkeit (60 Gr.  $MnO_4K$  auf 2000 Gr.  $H_2O$ ) einfließen, so wird dieselbe mit grosser Leichtigkeit entfärbt und ist es erst ganz zuletzt nothwendig den Kolben auf das Wasserbad zu bringen, um die Reaction zu beendigen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1287.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie 189, S. 818.

Das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganoxydhydrat ist bei gut geleiteter Operation nahezu farblos und hinterlässt beim Verdampfen auf dem Wasserbade eine schwach gelbliche Salzmasse. Heisser Alkohol löst hieraus die organische Verbindung, während reines kohlen-saures Kali zurückbleibt.

Die alkoholische Lösung, bis zu dem Punkte eingeeengt, wo sich ein eigenthümliches Schillern darin wahrnehmen lässt — herrührend von der Ausscheidung einer Menge winziger Krystallplättchen — erstarrt beim Abkühlen vollständig zu einem Brei von organischem Kalisalz. Dasselbe wird an der Pumpe abgesogen und aus heissem Alkohol auf gleiche Weise umkrystallisirt; in diesem Zustande bildet es rein weisse, fettig glänzende und ungemein hygroskopische Blättchen.

Aus der mit HCl angesäuerten wässrigen Lösung derselben die organische Säure durch Chloroform oder Aether auszuschütteln, erwies sich als unthunlich, da sie in diesen Vehikeln nahezu unlöslich ist.

Die concentrirte Lösung wurde daher mit  $\text{AgNO}_3$  versetzt, der entstehende flockige Niederschlag von schwer löslichem Silbersalz auf dem Filter etwas ausgewaschen, in  $\text{H}_2\text{O}$  suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus dem eingeeengten Filtrat schießt eine Säure in gelblichen Nadeln an, die man durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Wasser leicht farblos erhält. Dieselbe schmilzt bei  $225\text{--}227^\circ$  (uncorr.) und führte die Analyse auf die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Einen Körper dieser Zusammensetzung will aber — wie die Literatur ausweist — schon Huber <sup>1)</sup> durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung erhalten haben. Huber hat indess diese Arbeit nicht weitergeführt, wohl aber finden sich eingehende Notizen über die Huber'sche Säure in einer grösseren-Abhandlung von Weidel <sup>2)</sup> vor. Letzterer oxydirte Nicotin mit  $\text{NO}_3\text{H}$  und kam hierbei auf eine Säure, die er mit derjenigen Huber's identificirte, ihr aber die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$  zuwies.

Meine Aufgabe war deshalb, festzustellen, ob ich es mit der Säure Weidel's zu thun hatte; alle einschlägigen Versuche gaben hierauf eine bejahende Antwort. In erster Linie wurde durch krystallographischen Vergleich meines Platin- und Kalksalzes mit den von Weidel angegebenen Messungen die absolute Identität der in Frage stehenden Verbindungen bewiesen. Ausserdem verschaffte ich mir durch Oxydation des Nicotins mit  $\text{NO}_3\text{H}$  die Nicotinsäure Weidel's und fand ihren Schmelzpunkt gleichliegend mit dem bei meiner Säure beobachteten.

<sup>1)</sup> Annalen der Chemie 141, S. 271.

<sup>2)</sup> Ebendas. 165, S. 328.

Eine wesentliche Differenz hingegen weisen Weidel's und meine Analysen auf, aus welcher letzteren sich, wie oben bemerkt, entschieden eine Säure der Formel  $C_6H_5NO_2$  ergibt.

Da dieser Unterschied nur an der Hand von Zahlen klar gelegt werden kann, so sei es erlaubt, ausnahmsweise den Raum dieser Blätter mit möglichst gedrängt gefassten analytischen Belegen in Anspruch zu nehmen, während näheres Eingehen auf die von mir dargestellten Verbindungen u. s. w. einer ausführlichen Abhandlung vorbehalten werden muss.

Die procent. Zusammensetzung der beiden ganz verschiedenen Formeln  $C_{10}H_8N_2O_3$  und  $C_6H_5NO_2$  sowie ihrer Salze ist in den meisten Bestandtheilen eine nahezu gleiche, dies der Grund, dass aus dem sehr bedeutenden von mir geschafften analytischen Material nur diejenigen Zahlen ihren Platz finden, welche die Differenz in augenfälliger Weise hervortreten lassen.

Analysen der Säure.  
(Hauptdifferenz im Stickstoffgehalt.)

	$C_6H_5NO_2$ verlangt	gefunden	$C_{10}H_8N_2O_3$ verlangt
C	58.53	58.74	58.82
H	4.06	4.5	3.92
N	11.38	a) 11.99 b) 12.19 c) 11.93 d) 12.02 e) 11.08 f) 11.05.	

a—d incl. sind volumetrische Bestimmungen nach der gewöhnlichen Methode von Dumas mit etwas grossem Resultate, das übrigens, wie man sieht, der Fehlergrenze für diese Art der Analyse nahe liegt.

e—f sind nach der Will-Varrentrapp'schen Methode ausgeführt und als metall Platin oder Platinsalmiak bestimmt.

Platindoppelverbindung der Säure.

	$(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3PtCl_2$ verlangt
C	21.87	a) 22.16 b) 21.92 c) 21.86	— 23.37
H	1.82	a) 1.95 b) 1.95 c) 1.99	— 1.85
N	4.25	—	— 5.45
Pt	29.95	a) 29.66 b) 29.64 c) 29.60	— 28.84
Cl	32.35	a) 32.85 b) 32.92	31.12

Krystallwasserbestimmung bei  $115^\circ C$ .

	$2H_2O$ verlangen	gefunden	$4H_2O$ verlangen
$2H_2O$	5.18	a) 5.6 b) 5.40 c) 5.39	6.48

a und b ist der Verlust beim Trocknen in der Liebig'schen Röhre bei  $115^\circ C$ .

c der Verlust bei wochenlangem Trocknen über  $H_2SO_4$  wobei also alles Wasser entzogen wird.

Von den Verbrennungen sind a und b mit CuO und Silberspirale, c hingegen mit chromsaurem Blei ausgeführt.

Bei der Cl-Bestimmung beträgt der Chlorgehalt der angewandten Menge gebrannten Marmors 0.25 pCt., durch welchen Abzug das etwas hohe Resultat wesentlich besser würde.

Zur Analyse wurde Salz aller Krystallfractionen genommen und dasselbe in jedem Falle bei  $115^{\circ}$  getrocknet.

Die Platinverbindung



stellt ungemein gross ausgebildete Krystalle dar, erhalten durch Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten Lösung von Nicotinsäure in Salzsäure, wobei sie in einigen Tagen anschliessen. Sie werden aus heissem Wasser und einigen Tropfen Salzsäure umkrystallisirt.

#### Kalisalz.

$C_6H_4KNO_2$	verlangt	gefunden
K	24.27 pCt.	a) 24.77 b) 24.62

Das Kali bestimmt als schwefelsaures Salz.

Die Verbindung stellt blendend weisse Blättchen dar, leicht löslich in heissem Alkohol, zerfliesslich an der Luft. Aether fällt dieselbe aus der concentrirten alkoholischen Lösung.

#### Silberverbindung.

	$C_6H_4AgNO_2$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_7AgN_2O_3) + 8AgNO_3$ verlangt
C	31.30	31.13	21.2
H	1.74	2.20	1.23
N	6.08	—	8.65
Ag	46.95	a) 45.83 b) 46.94	47.7.

Erhalten aus der Kalk- oder Kaliverbindung der Säure durch genaues Ausfällen mit  $AgNO_3$  und Umkrystallisiren des Niederschlags aus siedendem Wasser. Stellt in diesem Zustande lange, verfilzte Nadeln dar, die nahezu licht- und luftbeständig sind. (Analysen des direct erhaltenen Niederschlags, wie ihn Weidel verwendet, ergaben nie übereinstimmende Resultate.)

#### Salzsäureverbindung.

	$C_6H_5NO_2 + HCl$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_7N_2O_3) + 3HCl$ verlangt
C	45.14	45.05	46.37
H	3.76	4.06	3.66
N	8.78	—	10.82
Cl	22.26	a) 22.10 b) 22.11	20.57

Die Verbindung wurde erhalten durch Auflösen der Nicotinsäure in verdünnter Salzsäure und freiwilliges Verdunsten der Lösung in grossen, glänzenden Prismen.

Zur Analyse ist dieselbe über  $H_2SO_4$  getrocknet.

#### Kalksalz.

	$(C_6H_4NO_2)_2Ca$ verlangt	gefunden	$2(C_{10}H_7CaN_2O_2) + 3(C_{10}H_6CaN_2O_2)$ verlangt
C	50.70	—	51.19
H	2.81	—	2.73
N	9.85	a) 10.08 b) 10.30 c) 10.24	11.94
Ca	14.09	a) 14.06 b) 13.90	13.77

#### Krystallwasserbestimmung bei $115^\circ$

	Theorie	gefunden	Theorie
$5H_2O$	24.06 pCt.	a) 24.18 b) 23.97	$19H_2O$ 22.59

Die Verbindung  $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 5H_2O$  ist erhalten durch Neutralisation einer Nicotinsäurelösung mit Kalkmilch (aus gebranntem Marmor).

Beim langsamen freiwilligen Verdunsten der Lösungen schießt sie in äusserst grossen, messbaren Krystallen oder Krystallcomplexen an, die erst nach sehr langer Zeit zu verwittern beginnen. Zur Analyse wurde bei  $115^\circ C.$  getrocknet und Salz der verschiedensten Darstellungen verwendet. Die Stickstoffbestimmungen sind volumetrisch ausgeführt nach der Dumas'schen Methode.

Durch die vorstehenden Analysen wird die Richtigkeit der von mir angenommenen Formel  $C_6H_5NO_2$  für die aus dem Nicotin durch Einwirkung von Kaliumpermanganat gewonnene Säure — die ich auch Nicotinsäure nennen will — bewiesen. Zugleich zeigt sich, wie bedeutend einfacher sich die Zusammensetzung aller Verbindungen gestaltet, wenn man diese richtige Formel zu Grunde legt. Nimmt man endlich dazu, dass die Salze der Säure ziemlich glatt bei der Destillation mit etwas Kalk, Pyridin<sup>1)</sup> liefern, so ist ihr Charakter als Pyridincarbonsäure  $C_5H_4N-COOH$  gegeben und damit der Erkenntniss der Constitution des Nicotins ein Schritt näher gerückt.

<sup>1)</sup> Ausbeute an reinem Pyridin aus 20 Gr. nicht entwässerten Kalksalze nahezu 5 Gr.

#### Analyse des Platinsalzes:

$(C_5H_5N)_2 + 2HCl + PtCl_4$  verlangt: Pt 34.61 pCt. Gefunden 34.54 pCt.