

lich Chloressigsäureamid befinden wird, noch weiter belegen zu können.

Unsere vielfältigen Versuche lassen keinen Zweifel, dass bei der Einwirkung des Broms auf Dichlorhydrin immer in erster Linie zugleich die Oxydation des mittleren Kohlenstoffatoms zur Acetonbindung erfolgt, dass also ein Körper von der Zusammensetzung des hypothetischen Bromdichlorhydrins, aus welchem ein phycitartiger Körper abgeleitet werden könnte, nicht entsteht. Die in früheren Versuchen nachgewiesene Glycerinsäure rührte unzweifelhaft daher, dass für die Umsetzung mit Barythydrat ein noch Dichlorhydrin enthaltendes Material angewendet wurde, und dass aus diesem durch das Kochen mit der starken Base Glycerin regeneriert wurde, das dann bei der Oxydation mit Salpetersäure Glycerinsäure liefern musste.

Freiburg, 13. Juni 1880.

303. Richard Laiblin: Ueber Bromderivate des Nicotins.

(Eingegangen am 17. Juni.)

In dem unter heutigem Datum erschienenen Hefte der „Comptes rendus“ finde ich eine Mittheilung der HH. Cahours und Etard, die mich veranlasst, nachstehende, vor längerer Zeit begonnene, aber noch sehr fragmentarische Versuche schon jetzt zu veröffentlichen.

Gelegentlich einer früheren Arbeit ¹⁾ über Nicotin hatte ich ohne Erfolg versucht dieses Alkaloid durch concentrirte Salzsäure unter Druck zu spalten, eine Reaktion, die ich nun in der Weise wieder aufnahm, dass ich anstatt Salzsäure überschüssiges Brom und Wasser zur Einwirkung brachte. Ich verfuhr hiebei folgender Weise:

1.6 g Nicotin wurden mit 5 g Wasser vermischt, in eine Röhre gebracht und 5 g Brom zugegossen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde zugeschmolzen und 5—6 Stunden auf 120—150° erhitzt. Bleibt die Temperatur der niedern Grenze nahe, so bildet der Inhalt eine wenig gebräunte, bei 150° dagegen eine dunkelbraune, homogene Flüssigkeit. In derselben finden sich Krystalle abgelagert, deren Quantität ebenfalls von der Temperatur abhängt und sich bei deren Erhöhung vermindert. Beim Oeffnen der Röhren entweicht unter Druck gasförmiger Bromwasserstoff.

Die Krystalle wurden von der sauren Mutterlauge getrennt und zwischen Filtrirpapier abgepresst, aus warmem Wasser umkrystallisirt und schiessen dann beim Verdunsten derselben oft in hübsch ausgebil-

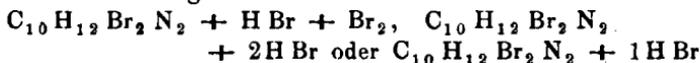
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 129.

deten, wenig gefärbten Individuen an, die indess weiteres Umkrystallisiren nur unter theilweiser Zersetzung ertragen. Ihre Analyse — ausgeführt mit Substanz aus vier verschiedenen Darstellungen — gab an Brom 56.58, 57.75, 59.01, 58.55 pCt. Mit concentrirter Kalilauge behandelt, scheidet die Substanz Oeltröpfchen von starkem Nicotingeruch ab. Da die HH. Cahours und Etard grosse Mengen dieser Krystalle zur Verfügung haben, verzichte ich gerne auf weitere Untersuchung, kann jedoch die Vermuthung nicht unterdrücken, dass sich der Körper als $C_{10}H_{12}Br_2N_2 + HBr$ (mit 59.82 pCt. theoretischem Bromgehalt) herausstellen wird. Allerdings wäre es sehr eigenthümlich, dass aus stark saurer Lösung nur ein einfach ¹⁾ bromwasserstoffsaurer Bromnicotin entsteht, während ein solches mit $2HBr$ bekannt und beständig ist.

Aus der mit Kalihydrat übersättigten Mutterlauge der Krystalle konnte nur unverändertes, oder wahrscheinlicher regenerirtes Nicotin erhalten werden.

Darstellung von Bariumnicotin, $C_{10}H_{12}N_2Br_2$.

Bromnicotin nach der Huber'schen Methode ²⁾ durch Vermischen einer ätherischen Nicotinslösung mit in Aether gelöstem Brom darzustellen, ist mir trotz oftmal wiederholter und mit äusserster Beachtung der angegebenen Bedingungen ausgeführter Versuche nur in einzelnen Fällen gelungen. Die alkoholische Lösung nämlich, aus der man das ursprünglich erhaltene, ölige Rohprodukt in Form von Krystallen bekommen soll, schied dasselbe meist wieder als Oel ab, welches noch dazu mit durch Einwirkung des continuirlich freiwerdenden Broms auf den Alkohol entstehenden Produkten, wie Bromal u. s. w. verunreinigt war. Wie schon Huber richtig beobachtet, ist aber dieses Oel zu weiterer, erfolgreicher Bearbeitung wenig tauglich, sondern hiezu ist krystallisirtes Bromid nothwendig, gleichviel ob dasselbe die Zusammensetzung



besitzt.

Ich erhielt nun einen Körper — wohl von der zweiten Formel ³⁾ — leicht auf folgende Weise:

50g Brom werden in einem Fläschchen mit 30g Wasser übergossen und hierzu in kleinen Mengen und unter kräftigem Umschütteln eine Lösung von 16g Nicotin in 20g Wasser hinzugefügt. Man kühlt dabei in der Weise ab, dass die Reaktionshitze den Inhalt nie über

¹⁾ Huber konnte dasselbe nur als Syrup erhalten.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 131, 257.

³⁾ Analysen dieser Verbindung habe ich bis jetzt nicht gemacht, da wechselnder Bromgehalt vorauszusehen war.

50—60° bringt. Nach Beendigung der Einwirkung giesst man das Gesamtprodukt in eine kleine Schale und erwärmt unter beständigem Rühren so lange auf dem Wasserbade, bis das ursprünglich vorhandene, dicke Oel sich in der überstehenden, sauren Flüssigkeit gelöst hat, was in etwa 20 Minuten geschehen. Bei diesem Punkt angekommen, setzt man der Masse 60—70g Wasser zu, rührt um und lässt erkalten. Beinahe augenblicklich erfüllt sich die Schale breiig mit kleinen, rothgelben Krystallen, von denen man die Lauge absaugt und die nun ein sehr geeignetes Material zur Darstellung des Bromnicotins bilden. Man trägt sie zu diesem Zwecke unter starkem Abkühlen und fortwährendem Rühren in etwa 100g einer Mischung gleicher Theile Ammoniak und Wasser ein, durch deren Einwirkung sie nach wenigen Minuten schon zu einem weissen, grobpulverigen Niederschlag zerfallen, der sofort abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und in 50procentigem Alkohol bei 60—70° gelöst wird. Man verdampft bei gleicher Temperatur und erhält die gewünschte Verbindung in prachtvollen, langen Nadeln, die meist etwas gelblich gefärbt sind. Durch nochmaliges Umkrystallisiren verlieren sie leicht diese letzte Spur von Verunreinigung.

Die Ausbeute ist indess auffallend gering, da man aus 16g Nicotin im Durchschnitt nur 8—10g reine Bromverbindung erhält; der Grund hierfür scheint folgender zu sein: „Der bei der Reaktion von Brom auf das verdünnte Nicotin entstehende Bromwasserstoff bildet entweder mit einem Theil des Alkaloids bromwasserstoffsäures Nicotin, das sich der weitem Einwirkung des Broms entzieht — oder es findet auch bei der nachherigen Behandlung der stark sauren Flüssigkeit in der Wärme eine Zurückbildung der schon fertigen Verbindung in Nicotin statt, das sich dann mit der Säure vereinigt. In der That kann man, falls man die Mutterlauge neutralisirt und die hierbei gefällte, harzige Masse abfiltrirt, aus dem Filtrat beim Uebersättigen mit Alkali einen Theil des Nicotins wiedergewinnen.

Das weitere Studium der Einwirkung von Alkali auf Bromnicotin oder seine Bromwasserstoffderivate werde ich nicht mehr verfolgen, da die HH. Cahours und Etard dieses Thema in Angriff genommen haben. Nach meinen bisherigen Erfahrungen erhält man indess bei diesen Versuchen hauptsächlich Nicotin zurückgebildet. Sowohl die partielle als die vollständige Oxydation des Bromnicotins, mit der ich mich seit längerer Zeit beschäftigt habe und die hiebei entstehenden Produkte, an deren Untersuchung ich gegenwärtig arbeite, möchte ich mir reserviren, da ich nach langem Suchen nach einer Darstellungsmethode für das Ausgangsmaterial nun im Besitze einer beträchtlichen Menge desselben bin.

Paris, 14. Juni. Ecole de Médecine.