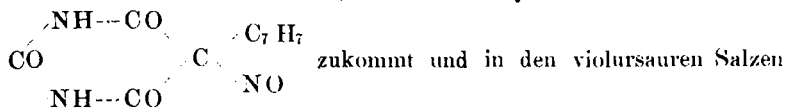


mit der früher von uns dargestellten Benzylnitrosomalonsäure erkannt wurde. Dadurch ist erwiesen, dass der Benzylviolursäure die Formel



zukommt und in den violursäuren Salzen das Metall an Kohlenstoff gebunden ist.

523. P. Schwebel: Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins.

(Vorgetragen von Hrn. Landolt.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Landolt habe ich das Drehungsvermögen einiger Nicotinsalze ermittelt, zum Zwecke der Prüfung, ob die molekulare Rotation derselben zu derjenigen der freien Base in einfachen Beziehungen steht oder nicht.

Das angewandte Nicotin war das nämliche Präparat, dessen spezifische Drehung Landolt¹⁾ im Jahre 1877 bestimmt und für welches in Bezug auf den Strahl D und die Temperatur 20⁰ sich ergeben hatte:

$$[\alpha]_D = 161.55^0.$$

Um zunächst die Gewissheit zu erhalten, dass das Präparat, welches in zugeschmolzenen Glasröhren und vor Licht geschützt aufbewahrt worden war, keine Veränderung erlitten hatte, wiederholte ich die Bestimmung des Drehungswinkels. Dieselbe ergab bei der Temperatur 20⁰: $\alpha_D = 163.67^0$ für eine Schicht von 100.15 mm, somit für 1 dm: $\alpha_D = 163.42^0$. Landolt hatte bei der nämlichen Temperatur gefunden: $\alpha_D = 163.204^0$ für eine Schicht von 99.923 mm, somit für 1 dm: $\alpha_D = 163.33^0$.

Die der Prüfung unterworfenen Salze waren das chlorwasserstoffsaure, essigsäure und neutrale, schwefelsäure Nicotin, welche alle in Wasser leicht löslich sind. Dieselben wurden nicht in krystallisirtem Zustande hergestellt, sondern ihre Lösungen in der Weise bereitet, dass man eine abgewogene Menge Nicotin mit der zur Neutralisation erforderlichen Quantität Säure von bekanntem Gehalt versetzte und hierauf mit Wasser bis zu der beabsichtigten Concentration verdünnte.

Das Abwiegen geschah in verschliessbaren Glaskölbchen. Der Procentgehalt der angewandten Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure war durch Fällung als Chlorsilber resp. Baryumsulfat, derjenige der Essigsäure durch Titrirung mit Natronlauge bestimmt worden.

¹⁾ Landolt, Ann. Chem. Pharm. 189, 319.

Zur Bestimmung des Drehungswinkels diente ein vorzüglich gearbeiteter Laurent'scher Halbschattenapparat aus der Werkstätte von Schmidt und Hänsch in Berlin. Derselbe gestattet, Röhren von Meterlänge einzuschalten, doch wurden nur solche von 1 und 2 dm benutzt, da die stets vorhandene, gelbliche Färbung der Lösungen der Nicotinsalze eine grössere Dicke der Schicht nicht erlaubte. Die Röhren waren von Wasserbadmänteln umgeben, mit Hülfe deren man ihre Temperatur constant auf 20° erhielt. Das Natriumlicht wurde mit Hülfe einer Lampe erzeugt, deren Construction nahe mit der von Laspeyres¹⁾ beschriebenen übereinstimmt. Zu den Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Lösungen diente ein Sprengel'sches Pyknometer, sie wurden bei 20° ausgeführt und auf Wasser von 4° bezogen; sämmtliche Wägungen sind auf den luftleeren Raum reducirt.

1. Chlorwasserstoffsäures Nicotin, C₁₀H₁₄N₂·HCl.

Von demselben konnten nur Lösungen mässiger Concentration verwendet werden, da beim Mischen von Nicotin und Salzsäure eine dunkelrothe Färbung eintritt, welche den Durchgang des Natriumlichtes verhindert. Die Färbung ist auf Zusatz von concentrirter Salzsäure besonders stark und wird als eine Reaction des Nicotins angegeben. Der Drehungswinkel beträgt bei Anwendung des Decimeterrohres und einer 10procentigen Lösung von Nicotinchlorhydrat 1° 28', und zwar muss man den Analysator von links nach rechts drehen. Das salzsaure Salz ist also rechtsdrehend, während das freie Nicotin nach links dreht. Zur grösseren Sicherheit wurde die Lösung in ein Rohr von 2 dm gefüllt und die Drehung beobachtet; dieselbe beträgt 2° 49' in demselben Sinne. Es wurden von dem Salze folgende Mischungen untersucht:

Mischung No.	Nicotinchlorhydrat	Wasser	d	α für L = 100.15 mm	Spec. Drehung $[\alpha]_D$		Differenz
					Gefunden	Berechnet	
I.	9.988	90.012	1.0158	+ 1.467°	+ 14.44°	+ 14.44°	0
II.	19.798	80.202	1.0337	+ 3.233°	+ 15.77°	+ 15.15°	- 0.62
III.	30.023	69.977	1.0520	+ 5.30°	+ 16.75°	+ 16.75°	0
IV.	42.870	57.130	1.0845	+ 9.317°	+ 20.02°	+ 20.02°	0

Drückt man die Veränderung der specifischen Drehung bei steigendem Wassergehalt der Lösungen durch die Formel aus

$$[\alpha] = A + Bq + Cq^2,$$

¹⁾ Laspeyres, Zeitschr. für Instrumentenkunde II, 96, 1882.

so ergibt sich bei Zugrundelegung der für die Mischungen I, III und IV erhaltenen Zahlen

$$[\alpha]_D = 51.50 - 0.7931 q + 0.004238 q^2.$$

2. Essigsäures Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2$.

Auch dieses Salz ist rechtsdrehend, doch tritt bei concentrirten Lösungen eine Dunkelfärbung ein, welche genaue Ablesungen unmöglich macht. Es wurden folgende Mischungen untersucht:

Mischung No.	Nicotinacetat	Wasser	d	α für L = 200.13mm	$[\alpha]_D$
I.	4.856	95.144	1.0060	+ 1.350 ⁰	+ 13.81 ⁰
II.	11.087	88.913	1.0154	α für L = 100.15mm + 1.667 ⁰	+ 14.75 ⁰
III.	23.002	76.998	1.0364	+ 4.083 ⁰	+ 17.10 ⁰

Hieraus resultirt:

$$[\alpha]_D = 49.680 - 0.6189 q + 0.002542 q^2.$$

3. Neutrales schwefelsäures Nicotin, $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4$.

Die Lösungen des schwefelsauren Salzes färben sich nicht dunkel, sie konnten daher auch in concentrirter Form untersucht werden. Dieselben zeigten sämmtlich Rechtsdrehung.

Mischung No.	Nicotinsulfat	Wasser	α	α für L = 100.15mm	$[\alpha]_D$
I.	9.946	90.054	1.0253	+ 1.483 ⁰	+ 14.52 ⁰
II.	20.004	79.996	1.0537	+ 3.005 ⁰	+ 14.23 ⁰
III.	33.091	66.909	1.0924	+ 5.717 ⁰	+ 15.79 ⁰
IV.	42.930	57.070	1.1225	+ 7.933 ⁰	+ 16.44 ⁰
V.	49.193	50.807	1.1429	+ 9.500 ⁰	+ 16.87 ⁰
VI.	69.445	30.555	1.2078	+ 14.717 ⁰	+ 17.93 ⁰

Wird die etwas unsichere Zahl für die spezifische Drehung der 20 procentigen Lösung ausgeschlossen, so ergeben sich für die Constanten A und B folgende Werthe:

Aus Mischung	I und III.	A = 19.46	B = - 0.05488
»	» III » V.	= 20.29	= - 0.06707
»	» IV » VI.	= 19.65	= - 0.05619
»	» I » VI.	= 19.68	= - 0.05731

und im Mittel die Formel:

$$[\alpha]_D = 19.77 - 0.05911 q.$$

Der Grad der Uebereinstimmung der gefundenen Werthe für die spezifische Drehung und der nach der Formel berechneten, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Mischung No.	q	$[\alpha]$ berechnet	$[\alpha]$ berechnet	Differenz
I.	90.054	14.52	14.45	- 0.07
II.	79.996	14.23	15.04	+ 0.81 (?)
III.	66.909	15.79	15.82	+ 0.03
IV.	57.070	16.44	16.40	- 0.04
V.	50.807	16.87	16.77	- 0.10
VI.	30.555	17.93	17.96	+ 0.03

Das molekulare Drehungsvermögen des freien Nicotins und der untersuchten Salze zeigt die folgende Tabelle:

Substanz	$\frac{A \cdot P}{100} = M$
Nicotin	- 261.71
Nicotinchlorhydrat	+ 102.23
Nicotinacetat	+ 110.29
Nicotinsulfat	+ 83.43

Da sämtliche untersuchten Salze des Nicotins rechtsdrehend sind, das Nicotin selbst aber stark nach links ablenkt, so erleidet das Rotationsvermögen des letztern, durch die Verbindung mit Säuren, eine tiefgreifende Aenderung. Die für die molekularen Rotationen erhaltenen Zahlen lassen nicht die mindeste Beziehung zu einander erkennen.

Berlin, chem. Laboratorium der landwirthschaftl. Hochschule.