

Salzsäure, 5. mit überschüssiger Natronlauge und 6. mit Natriumacetat versetzt; 25 ccm Naphtollösung verbrauchten ccm:

Nach Stunden	bei 15°	bei 0°	bei 35°	mit HCl	mit NaOH	mit NaC ₂ H ₃ O
3	29.5	26.5	ca. 1200	27.5	30.5	32
6	34	26.5	—	31	34	37
24	—	29	—	—	—	—

Das beste Mittel, eine Diazoverbindung vor Zersetzung zu schützen, ist mithin starke Abkühlung; ein Zusatz von Säure übt einen, wenn auch nur geringen, erhaltenden Einfluss aus, während ein Zusatz von Acetat oder Alkali fast bedeutungslos ist. Das eigenthümliche Verhalten der Tetrazoverbindungen in dieser Beziehung werde ich später besprechen.

Kirkheaton color works, Huddersfield.

58. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte erschienene Abhandlung von Pinner und Wolfenstein »Ueber Nicotin« veranlasst mich, da ich mich seit längerer Zeit mit diesem Alkaloid beschäftige, zu der folgenden Mittheilung.

Vor einiger Zeit habe ich das $\alpha\alpha$ -Dipyridyl (Sdp. 272.5°) dargestellt und daraus das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl (Sdp. 259°) durch Hydriren erhalten¹⁾.

Damals fiel mir der relativ niedrige Siedepunkt des seiner Zeit von Liebrecht²⁾ aus dem Nicotin gewonnenen Hexahydronicotins, das derselbe als Dipiperidyl anspricht, nämlich 250—252°, gegenüber 259° meines $\alpha\alpha$ -Dipiperidyls stark auf.

Es ist nämlich mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl das am niedrigsten siedende Isomere unter allen 6 möglichen Dipiperidylen darstellt, ebenso wie das $\alpha\alpha$ -Dipyridyl niedriger kocht wie alle seine bisher erhaltenen Isomeren.

¹⁾ Monatsh. 1889, S. 294.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2587.

Dieser Umstand veranlasste mich zu der äusserst mühevollen und zeitraubenden Arbeit, grössere Mengen der beiden seiner Zeit von Skraup und Vortmann synthetisch erhaltenen und vollständig aufgeklärten Dipyridyle darzustellen, sie vollständig zu hydriren und die zu erwartenden Producte von der Formel $C_{10}H_{20}N_2$ mit dem Liebrecht'schen Hexahydronicotin zu vergleichen.

Ich habe zunächst den Einen dieser beiden Körper, das $\alpha\beta$ -Dipyridyl aus Metaphenylendiamin auf dem Weg durch das Phenanthrolin und die Dipyridyldicarbonsäure dargestellt und erhielt es entsprechend den Angaben von Skraup und Vortmann. Doch ist die Siedepunktangabe dieser Forscher wohl uncorrectirt zu nehmen, denn der auch von mir unter offenbar gleichen Bedingungen gefundene Sdp. $287-288^\circ$ erhöht sich durch die Correction auf $295.5-296.5^\circ$.

Die Hydrirung wurde mit Natrium und Alkohol nach Ladenburg vorgenommen und dreimal wiederholt; da aber auch dann noch keine erschöpfende Hydrirung eingetreten war, wiederholte ich die Operation noch dreimal mit abnehmenden Mengen Natrium und Amylalkohol nach Bamberger.

Ich ging dabei ähnlich vor, wie ich es seiner Zeit beim $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl beschrieben habe.

Das Reactionsproduct wurde schliesslich aus der amyalkoholischen in Salzsäurelösung gebracht, diese zur Reinigung für sich mit Aether behandelt, dann mit Alkali übersättigt, wobei sich die Base theilweise in festem Zustande ausschied, dieselbe in Aether aufgenommen (Aether löst nicht gerade leicht), der Aether mit Kali getrocknet, verdunstet und der Rückstand ins Fractionirkölbchen gebracht. (Er ist ein leicht erstarrendes Oel).

Hierauf wurde im Wasserstoffstrome unter Steigerung der Temperatur bis 240° getrocknet und schliesslich destillirt.

Fast alles ging von $266-272^\circ$ über, davon die Hauptmenge von $268-270^\circ$ (corr.). Das Destillat erstarrte zum Theile schon im Kühlrohr zu einer fast farblosen Krystallmasse, die bei ca. 30° schmilzt und schon bei Zimmertemperatur leicht von selbst wieder erstarrt. (Der Schmelzpunkt konnte in Folge der hygroskopischen Eigenschaften der Substanz nur approximativ bestimmt werden).

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2$
C	71.65	71.37 pCt.
H	11.72	11.92 »

Das salzsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, doch nicht zerfliesslich, sehr schwer löslich in Alkohol; es sieht unter der Lupe völlig homogen aus.

Das Chloroplatinat ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser.

Das Golddoppelsalz ist am leichtesten rein zu erhalten, da es in Wasser nicht leicht löslich ist und gut krystallisirt. Es schmilzt bei 202° und zersetzt sich von da an bis 210° unter Aufschäumen.

Liebrecht's sogenanntes Dipiperidyl aus Nicotin ist flüssig; das Golddoppelsalz schmilzt bei $131-132^{\circ}$.

Die beiden Substanzen sind demnach bestimmt verschieden.

Ich erhielt aus dem $\alpha\beta$ -Dipiperidyl leicht eine Verbindung mit Schwefelkohlenstoff, die gut krystallisirt, ebenso eine Nitroverbindung.

Bei Betrachtung der folgenden Siedepunktstabelle

$\alpha\alpha$ -Dipyridyl . .	272.5 ⁰
$\alpha\beta$ -Dipyridyl . .	295.5—296.5 ⁰
$\beta\beta$ -Dipyridyl . .	corr. über 296 ⁰
	uncorr. 291—292 ⁰
$\gamma\gamma$ -Dipyridyl . .	304 ⁰
$\alpha\alpha$ -Dipiperidyl . .	259 ⁰
$\alpha\beta$ -Dipiperidyl . .	270 ⁰ vorläufig
Hexahydronicotin . .	250—252 ⁰

erscheint es höchst wahrscheinlich, dass die beiden noch möglichen β -Dipiperidyle, das $\beta\beta$ - und das $\beta\gamma$ -Dipiperidyl höher sieden werden als das $\alpha\beta$ -Dipiperidyl.

Da nun dieses schon beträchtlich höher siedet als das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl, so erscheint es mir nicht recht glaublich, dass Liebrecht's Hexahydronicotin, das selbst wieder niedriger siedet, als das $\alpha\alpha$ -Dipiperidyl überhaupt in die Dipiperidylreihe gehört. Dann ist aber auch das Nicotin kein Dipyridylderivat.

Ich bin zur weiteren sicheren Entscheidung der Frage mit der Darstellung des $\beta\beta$ -Dipiperidyls beschäftigt und arbeite andererseits an Versuchen, durch weitere Hydrirung des Liebrecht'schen Hexahydronicotins zu einem Körper $C_{10}H_{22}N_2$ zu kommen, was dann möglich sein muss, wenn im Nicotin ausser dem einen sicher nachgewiesenen Pyridinkern kein zweiter geschlossener Ring irgend welcher Art vorhanden ist.

Die in Beilstein's Lehrbuch aufgenommene Formel halte ich auch mit der von Pinner und Wolfenstein angegebenen Aenderung nicht für discutirbar, denn aus einem Körper



kann wohl nie durch Oxydation eine Nicotinsäure erhalten werden, vielmehr ist eine Amido- oder Oxy-Nicotinsäure zu erwarten.

Ebenso wie Pinner und Wolffenstein kann ich das Nicotin derzeit nicht anders als als tertiäre Base betrachten, denn es gelang mir ebenso wenig wie diesen Forschern, eine Nitroverbindung zu erhalten.

Auch Schwefelkohlenstoff reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Nicotin; bei 100° circa bildet sich viel Schwefelwasserstoff, sonst aber nichts Fassbares.

Ich bin seit fast 2 Jahren neben anderen Dingen mit der Untersuchung des Nicotins beschäftigt und habe bisher mit der Publikation zurückgehalten, da ich bei der grossen Schwierigkeit des Gegenstandes fast nur von negativen Resultaten hätte berichten können; doch glaube ich, dass wenn die Herren Pinner und Wolffenstein einerseits und ich andererseits über das Nicotin jeder in seiner Richtung weiter arbeiten, kaum eine Collision entstehen dürfte.

59. Alfr. Ekbohm: Ueber die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid.

(Eingegangen am 31. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit¹⁾ theilte ich die Resultate mit, welche ich bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf 1—5-Nitronaphtalinsulfonsäureamid erhielt.

Von Interesse konnte es nun sein, zu untersuchen, ob isomere Mononitronaphtalinmonosulfonsäuren bei der Reduction mit der erwähnten Säure denselben Gesetzen wie die α -Säure folgen.

Da die 1—6-(β -)Säure von den bisher bekannten Nitronaphtalinsulfonsäuren leicht und in grosser Menge gewonnen wird, habe ich diese Säure denselben Operationen wie die α -Säure unterworfen.

Dabei zeigte es sich, dass die Reactionen bei der β -Säure in gleicher Weise verlaufen.

1—6-Amidonaphtalinsulfonsäureamid, $C_{10}H_6 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$.

5g 1—6-Nitronaphtalinsulfonsäureamid — Schmp. 182° C. — wurden über Asbestbad mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.5) und rothem Phosphor 7 Stunden mässig erhitzt. Das Reactionsproduct, das Jodhydrat des Amidonaphtalinsulfonsäureamides, löste sich leicht in Alkohol. Nachdem zurückbleibender Phosphor abfiltrirt worden

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1118.