

Beziehung des Isatinblaus zum Indin und zum Isatopurpurin <sup>1)</sup> nicht unwahrscheinlich, zumal wenn man die Farbenveränderungen, beziehungsweise die Umwandlung in rothe Farbstoffe berücksichtigt, welche das Isatinblau und das Dipiperidylisatin unter der Einwirkung von Alkalien, Säuren und Säurechloriden erleidet.

Mit der Untersuchung der Einwirkung des Piperidins auf Chinone und Hydrochinone bin ich gegenwärtig beschäftigt.

### 230. A. Pinner und R. Wolfenstein. Ueber Nicotin.

[II. Mittheilung vorgetr. von Hrn. Pinner in der Sitzung am 13. April.]

(Eingegangen am 30. April.)

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin. Bereits vor 30 Jahren hat Herr H. Will in einer kurzen Notiz in Liebigs Annalen (Bd. 118, S. 206) eine Beobachtung über die Wirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin mitgetheilt, deren Beschreibung hier wörtlich folgt:

»Vermischt man Nicotin nach und nach mit Chlorbenzoyl, so vereinigen sich beide unter starker Erhitzung zu einer dicken zähen Masse, die ganz geruchlos ist, wenn man einen Ueberschuss des einen oder des andern Körpers vermeidet. Auch bei längerem Stehen wird die Verbindung nicht krystallinisch. Versetzt man eine Lösung von Nicotin in wasserfreiem Aether mit Chlorbenzoyl, so scheidet sich die nämliche zähflüssige Verbindung aus, welche aber schon nach wenigen Stunden unter der Schicht des wasserfreien Aethers zu strahlig krystallinischen, weissen, wawellitähnlichen Kugeln erstarrt. Mit (feuchter) Luft in Berührung zerfliessen dieselben in kurzer Zeit zu einem gelblichen Syrup«.

Dann folgen Analysenergebnisse:

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}NOCl$ ;
C = 64.9 pCt.	64.6 pCt.	C = 65.01 pCt.
H = 5.2 »	5.7 »	H = 5.41 »
Cl = 16.1 »	15.8 »	Cl = 16.0 »

»Die Verbindung lässt sich hiernach betrachten als salzsaures Benzoylnicotin  $\left. \begin{matrix} C_5H_5 \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\} N \cdot HCl$ , oder wahrscheinlicher

<sup>1)</sup> Vergl. Beilstein, 2. Aufl. Bd. II S. 1042 und 1038.

als durch einfache Addition beider gebildetes Chlorbenzoylnicotylammonium  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_5\text{H}_7 \\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \end{array} \right\} \text{N, Cl}$ . Betrachtet man das Nicotin als tertiäres Diamin, so ist die Formel zu verdoppeln. Das Chlor der Verbindung ist durch salpetersaures Silber unmittelbar ausfällbar.

Da uns bei unserer Untersuchung daran liegen musste zunächst zu ermitteln, ob das Nicotin eine oder zwei Imidogruppen enthält, oder ob bei beiden Stickstoffatomen kein ersetzbares Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, haben wir sehr bald die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin noch einmal untersucht, weil vielleicht aus dem Verhalten der Verbindung gegenüber chemischen Angriffen ein Schluss auf die Natur derselben sich ermöglichen liess. Wir fanden hierbei die oben erwähnten Beobachtungen von Will im Ganzen bestätigt. Nur trat beim Vermischen von Benzoylchlorid mit Nicotin nicht die heftige Reaction ein. Vielmehr liess sich die Base mit dem Benzoylchlorid ohne stärkere Wärmeerzeugung vermischen, und wir haben sogar Beide auf dem Wasserbade mit einander erwärmt und sind dabei zu einer Verbindung gelangt, welche sich ganz anders zusammengesetzt erwies, als oben beschrieben. Wir haben deshalb die von Will analysirte Verbindung genau nach den obigen Angaben bereitet. Wenn man in mit Hülfe von Natrium wasserfrei gemachtem Aether Nicotin auflöst und Benzoylchlorid (2 Mol. des letzteren auf 1 Mol. Base) hinzufügt, so scheidet sich etwas eines dicken Syrups auf dem Boden des Gefässes ab. Ueber Nacht jedoch füllt sich das wohlverschlossene Gefäss mit wawellitähnlichen Krystallen an, die sehr zerfliesslich sind. Werden diese abfiltrirt, so zeigen sich innerhalb einiger Stunden im Filtrat abermals dieselben Krystalle, und selbst nach dem zweiten und dritten Filtriren kann man aus der Mutterlauge neue Mengen dieser Krystalle sich bilden sehen. Da nun diese Erscheinung zwar interessant, aber zunächst durchaus nicht auffallend war, wurde in der Ueberzeugung, dass die Krystalle die von Will ihnen zugeschriebene Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2 \text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$  besitzen, der Versuch gemacht, ob vielleicht überhaupt tertiäre Basen mit Benzoylchlorid lose Verbindungen zu bilden im Stande sind. Es wurde deshalb in demselben Aether, von welchem ein Theil zur Bereitung der Will'schen Verbindung gedient hatte, Pyridin und Dimethylanilin gelöst und mit der äquimolecularen Menge Benzoylchlorid versetzt. Gleichzeitig wurde, um den Unterschied besser beobachten zu können, auch eine secundäre Base, nämlich Piperidin, in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Benzoylchlorid zusammengebracht. In allen drei Fällen entstanden, wenn auch in etwas verschiedenen Mengen, krystallinische Niederschläge, welche abfiltrirt und analysirt wurden. Dieselben erwiesen sich jedoch als

nicht ganz reine salzsaure Salze der betreffenden Basen, denen etwas benzoösaures Salz beigemischt war. Folglich war lediglich durch eine Spur Wasser, welches aus der Luft aufgenommen worden war, das im Aether gelöste Benzoylchlorid in Salzsäure (und Benzoösaure) zersetzt worden und die Basen hatten lediglich mit diesen Säuren sich vereinigt. Nun wurde die Will'sche Verbindung nochmals dargestellt und analysirt, namentlich weil von Will der Stickstoff nicht bestimmt worden war. Aber wir erhielten doppelt so viel Stickstoff als die Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_7H_5OCl$  enthält, und bei weiterer Analyse stellte sich die Thatsache heraus, dass die von uns erhaltene Verbindung, welche ihren Eigenschaften nach identisch sein musste mit derjenigen, von welcher Will die Resultate zweier Analysen angiebt, eine völlig andere Zusammensetzung besitzt, dass sie nichts anderes ist als das basische salzsaure Nicotin  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$ . Ob unter eigenthümlichen, nicht mehr zu ermittelnden Bedingungen sich eine Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_7H_5OCl$  zu bilden vermag, oder ob durch einen eigenthümlichen Zufall die Analysenergebnisse von Will die Annahme einer derartigen Verbindung zulassen, lässt sich heute nicht mehr entscheiden. Wir halten aber die Existenz der Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2 C_7H_5OCl$  für nicht wahrscheinlich.

Um zu ermitteln, ob thatsächlich durch allmähliche Feuchtigkeitsanziehung die wawellitähnlichen, leicht zerfliesslichen Krystalle des basischen Nicotinchlorhydrats entstehen, haben wir in frisch über Phosphorsäureanhydrid entwässertem Aether Nicotin und Benzoylchlorid zusammengebracht und in gut verschlossenem Gefäss im Trockenraum über concentrirter Schwefelsäure aufbewahrt. Gleich beim Zusetzen des Benzoylchlorids zur Base hatte sich etwas dicker farbloser Syrup abgeschieden, aber auch nach 14 tägigem Stehen veränderte sich derselbe nicht weiter, als dass er sich dunkler färbte. Andererseits wurde eine andere in gleicher Weise bereitete Mischung nicht im Trockenraum aufbewahrt und mit dieser die Beobachtung gemacht, dass innerhalb 24 Stunden sich eine kleine Menge der Krystalle abschieden, dass dagegen das Filtrat in wenigen Stunden eine sehr reichliche Krystallmenge lieferte und das von dieser gewonnene Filtrat abermals eine nicht unerhebliche Krystallausscheidung gab. Es ist leicht einzusehen, dass beim Filtriren durch die Verdunstung des Aethers Feuchtigkeit auf der sich abkühlenden Flüssigkeit sich niederschlägt und die Bildung von Salzsäure aus dem Benzoylchlorid veranlasst. Uebrigens scheidet sich der mehrfach erwähnte dicke Syrup nicht ab, wenn eine sehr grosse Menge Aether, etwa die hundertfache Menge vom Nicotin, genommen wird. Welche Zusammensetzung dieser Syrup besitzt, haben wir nicht ermittelt.

Wir haben folgende Analysenzahlen von den Krystallen erhalten:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl$	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_7H_5OCl$
C	60.3	—	60.5	65.0 pCt.
H	8.2	—	7.5	5.4 «
N	13.5	13.6	14.1	6.3 «
Cl	17.3	—	17.8	16.0 «

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung giebt auf Zusatz von Pikrinsäure das charakteristische, unter dem Mikroskop leicht zu erkennende pikrinsaure Nicotin, welches wir in unserer ersten Abhandlung (diese Berichte XXIV, 65) beschrieben haben, und welches bei  $218^{\circ}$  schmilzt.

Aber wenn wir auch unter den von Will angegebenen Bedingungen eine Verbindung von Benzoylchlorid mit Nicotin nicht zu erhalten vermochten, haben wir doch eine Verbindung dieser beiden Stoffe darstellen können; eine Verbindung, welche freilich vollkommen anders sich verhält, als die Will'sche, die ja nach dem Obigen wahrscheinlich nichts anderes als das salzsaure Salz des Nicotins war. Vermischt man Nicotin mit 2 Molekülen Benzoylchlorid, so findet keine erhebliche Erwärmung statt; erwärmt man alsdann das Gemisch in einem Kölbchen auf dem Wasserbad etwa 20 Minuten lang (bei längerem Erwärmen färbt sich die Masse dunkel und zersetzt sich), so erhält man einen dicken Syrup, der auf Zusatz von Wasser sich nicht vollständig löst. Um diesen Syrup von nicht verändertem Nicotin und Benzoylchlorid bezw. dessen Zersetzungsproducten, Benzoösäureanhydrid und Benzoösäure, zu befreien, wurde seine geringe Löslichkeit in Wasser und verdünnten Alkalien und seine Leichtlöslichkeit in Salzsäure benutzt. Er wurde zunächst mit Wasser und verdünnter Natronlauge geschüttelt, der ungelöste Theil in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdunstet, der Rückstand in verdünnter Salzsäure gelöst (wobei Benzoylsäureanhydrid ungelöst zurückblieb); die Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, der hierdurch entstandene Niederschlag wieder in Aether aufgenommen, nach dem Verjagen des Aethers in wenig Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält auf diese Weise eine farblose, dicke, syrupartige Masse, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, weshalb auch die Analysen keine scharfen Zahlen gaben. Die Substanz ist zweifellos eine Verbindung von 1 Molekül Nicotin mit 1 Molekül Benzoylchlorid, welche aber bei ihrer Reinigung gleichzeitig in der Richtung etwas zersetzt worden ist, dass statt des Chlors Hydroxyl eingetreten ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl$ :
C	68.4	67.5 pCt.
H	6.3	6.3 »
N	9.4	9.2 »
Cl	9.5	11.7 »

Dass diese Verbindung nicht etwa salzsaures Benzoylnicotin ist, lehrt schon ihre Darstellung. Durch verdünnte Natronlauge wird sie in der Kälte so gut wie gar nicht zersetzt. Sie verhält sich wie eine einsäurige Base, welche mit Säuren Salze liefert. Daher ist sie auch in Salzsäure so leicht löslich. Von krystallisirenden Salzen haben wir bisher nur das pikrinsaure Salz darzustellen vermocht. Auf Zusatz von Pikrinsäure zur Lösung der Verbindung in ganz verdünnter Salzsäure entsteht ein öliger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird, scharf bei 139° schmilzt, kaum in Wasser löslich ist und die Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$  besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{22}N_5O_3Cl$ :
C	52.53	51.93 pCt.
H	4.60	4.14 >
N	13.43	13.15 >
Cl	5.90	6.68 >

Das Nicotin selbst giebt bekanntlich mit zwei Pikrinsäuremolekülen ein Salz. Diese neue Chlorbenzoylverbindung ist vorläufig noch nicht weiter untersucht worden, wir enthalten uns deshalb jeder Auseinandersetzung über die mögliche Constitution derselben.