

## 425. A. Pinner: Ueber Nicotin.

[IV. Mittheilung<sup>1</sup>.]

(Eingegangen am 13. August.)

I. Einwirkung von Brom auf Nicotin. Meine bisherigen, in Gemeinschaft mit Hrn. R. Wolffenstein ausgeführten Versuche zur Aufklärung der Constitution des Nicotins mittels des ersten Oxydationsproducts desselben, des Oxynicotins, haben zu keinem Resultate geführt. Die Hoffnung, durch Einwirkung von Basen oder Säuren auf das Oxynicotin eine Spaltung des Moleküls in einzelne, in ihrer Constitution bekannte oder leicht aufklärbare Bruchstücke bewirken und aus den Bruchstücken den Aufbau des Nicotinmoleküls erschliessen zu können, blieb unerfüllt. Ich habe deshalb die Weiteruntersuchung des Oxynicotins vorläufig aufgegeben und das erwähnte Ziel, anscheinend mit günstigerem Erfolge, mittels der Bromderivate des Nicotins zu erreichen gesucht. Ueber diese Bromderivate sind jedoch so wenig übereinstimmende Angaben in der Literatur vorhanden, dass ich im Laufe der Untersuchung auch die scheinbar am meisten sicher gestellten Angaben auf ihre Richtigkeit habe prüfen müssen. Es sei gleich vorausgeschickt, dass zur falschen Interpretation der Zusammensetzung der bereiteten Bromproducte hauptsächlich der Umstand beitrug, dass meist lediglich der Bromgehalt der Verbindungen bestimmt und daraus die gesammte Zusammensetzung derselben berechnet wurde. Es wird aber das Nicotin durch das Brom zuerst langsam bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur oxydirt und in wasserstoffärmere Verbindungen übergeführt.

Zum Verständniss der hier zu beschreibenden vielen Versuche zur Erkennung der Einwirkung des Broms auf das Nicotin muss ich aber das in der Literatur darüber Mitgetheilte vorausschicken.

In Liebig's Annalen (181, 257) beschreibt in ausführlicher Abhandlung Huber als Erster die Einwirkung von Brom auf Nicotin. Er hat, da die beiden Stoffe in unverdünntem Zustande auf einander in viel zu heftiger Weise wirken, als dass fassbare Producte erhalten werden können, zu einer ätherischen Lösung von  $3\frac{1}{2}$  Theilen Brom eine ätherische Lösung von 1 Theil Nicotin langsam zufließen lassen (verfährt man umgekehrt, so bekommt man nur Schmierer) und erhielt ein sich abscheidendes blutrothes Oel, welches in der eben nothwendigen Menge starken kalten Weingeistes gelöst nach 18 Stunden eine rothe, dem Kaliumbichromat ähnliche glänzende Krystallmasse abscheiden liess. Die Mutterlauge lieferte kaum noch Krystalle, weil das Bromid auf den Alkohol bromirend einwirkte. Den Krystallen schreibt Huber die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}N_2Br_5$  oder  $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HBr_3$

<sup>1</sup>) Diese Berichte XXIV, 61, 1373; XXV, 1428.

zu. Er hat dieselben wiederholt analysirt, aber wenig übereinstimmende Zahlen gefunden, was er daraus erklärt, dass die Krystalle beim Liegen an der Luft und auch beim Trocknen im Vacuum Bromwasserstoff verlieren.

	Berechnet	Gefunden von Huber
C <sub>10</sub>	21.39	20.76 bis 22.46 pCt.
H <sub>13</sub>	2.31	2.04 » 2.86 »
N <sub>2</sub>	4.99	5.09 » 5.47 »
Br <sub>5</sub>	71.31	66.68 » 68.20 »

Nur als Huber das rothe Oel selbst analysirte, erhielt er 72.3 pCt. Brom. Ferner fand Huber bereits die leichte Zersetzbarkeit der Verbindung beim Erhitzen mit Wasser oder gar Alkohol. Es entsteht dabei eine farblose Lösung, während Brom frei wird und entweicht bezw. auf den Alkohol einwirkt.

Aus dem Perbromid erhielt Huber durch Zusammenreiben mit Alkalien, am besten mit Ammoniak, die freie Base, welcher er die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub> zuschreibt, obwohl er bei verschiedenen, übrigens nicht gut mit einander übereinstimmenden Analysen, fast stets zu wenig Wasserstoff gefunden hat.

	Berechnet	Gefunden von Huber			
C <sub>10</sub>	37.50	36.91	35.69	36.67	36.39 pCt.
H <sub>12</sub>	3.75	3.44	3.64	3.74	3.83 »
Br <sub>2</sub>	50.00	52.45	49.86	—	— »
N <sub>2</sub>	8.75	8.38	10.24	—	— »

Huber glaubt die geringe Uebereinstimmung der Analysen unter einander, namentlich was den Kohlenstoff betrifft, dadurch herbeigeführt, dass ein basisch reagirendes flüchtiges Spaltungsproduct der Verbrennung sich entzieht. Berücksichtigt man aber, dass die Verbrennungen im geschlossenen Rohr ausgeführt worden sind, so muss die zu gering gefundene Wasserstoffmenge noch mehr auffallen, als die meist zu gering gefundene Kohlenstoffmenge. — Dieses Dibromnicotin soll sowohl mit einem als auch mit zwei Aequivalenten Säure Salze bilden. Am wunderbarsten aber ist, dass sowohl das Perbromid als auch die freie Base beim Destilliren mit Kalilauge »reines Nicotin« liefern soll. Beilstein macht deshalb auch ein Fragezeichen.

Trotz dieser unaufgeklärten Verhältnisse ist die Untersuchung von Huber mit Sorgfalt ausgeführt und eine ganze Reihe von That-sachen unzweifelhaft sichergestellt. Nur ist die von ihm angegebene Methode der Bereitung des Perbromids unangenehm, weil das Brom sowohl auf den Aether, als namentlich nachher beim Umkrystallisiren auf den Alkohol wirkt und dadurch die Ausbeute herabgedrückt werden muss. Daher giebt auch Laiblin an, dass es ihm nicht gelungen ist, nach dieser Methode die rothen Krystalle zu erhalten.

Im Jahre 1880 haben alsdann, an diese Untersuchung anknüpfend, Cahours und Etard einerseits, Laiblin andererseits zu gleicher Zeit und unabhängig von einander Brom auf Nicotin einwirken lassen. Cahours und Etard<sup>1)</sup> scheinen anzunehmen, die von Huber dargestellte rothe Verbindung sei  $C_{10}H_{14}N_2Br_4 \cdot HBr$  zusammengesetzt und dadurch entstanden, dass von dem zugesetzten Brom 4 Atome sich zu dem Nicotin anlagern, dass andererseits durch Einwirkung von Brom auf den Aether Bromwasserstoff entsteht, welcher mit dem  $C_{10}H_{14}N_2Br_4$  sich verbindet. Sie haben daher Brom auf eine wässrige Nicotininlösung einwirken lassen und das flockig harzige Einwirkungsproduct in etwa 60° heissem Wasser (bei höherer Temperatur entweicht Brom) aufgelöst und beim Erkalten einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, von welchem sie mehrere Brombestimmungen gemacht und im Mittel 66.6 pCt. gefunden haben (sie theilen aber die einzelnen Analysen nicht mit). Darauf hin halten sie die rothen Nadeln für Nicotintetrabromid  $C_{10}H_{14}N_2Br_4$ . Sie geben noch an, dass die Nadeln in concentrirter Bromwasserstoffsäure sich lösen und dann nicht so leicht Brom abgeben. Die Angaben Huber's, dass aus seiner Verbindung durch Alkalien die freie Base  $C_{10}H_{12}N_2Br_2$  entsteht, dass ferner durch schweflige Säure zwei Atome Brom reducirt werden, so dass in  $C_{10}H_{13}N_2Br_3$  drei Atome Brom anders gebunden sein müssen, als die zwei letzten, werden von Cahours und Etard weder berücksichtigt noch erwähnt.

Laiblin<sup>2)</sup> endlich hat in zweierlei Weise Brom auf Nicotin einwirken lassen und nimmt an, in beiden Fällen dieselben Producte erhalten zu haben: er hat sowohl Nicotin mit Brom und Wasser auf 130—150° in geschlossenen Röhren erhitzt und dabei »wenig gefärbte« Krystalle erhalten, von denen er lediglich den Bromgehalt bestimmte und zwischen 56.58 und 59.01 pCt. fand, als auch Brom auf wässrige Nicotininlösung in offenem Gefäss reagiren lassen, wobei er unter gewissen Bedingungen rothgelbe Krystalle erhielt, aus denen er die freie Base mittels Ammoniak darstellte, jedoch nicht näher untersuchte. Er hält die wenig gefärbten und die rothgelben Krystalle für identisch mit den von Cahours und Etard beschriebenen, giebt ihnen jedoch die Formel  $C_{10}H_{12}N_2Br_2 \cdot 2HBr$ .

Es fällt zunächst auf, dass Cahours und Etard aus dem Umstande, dass sie bei der Einwirkung von Brom auf wässrige Nicotininlösung statt auf eine Lösung des Alkaloïds in Aether ebenfalls die rothen Krystalle, wenn auch erst durch Auflösen in Wasser von 60°, erhielten, den Schluss ziehen, die Krystalle seien  $C_{10}H_{14}N_2Br_4$ , weil Brom und Wasser keine Bromwasserstoffsäure liefern. Nun würde

<sup>1)</sup> Compt. rend. 90, 1315 und Bull. Soc. Chim. 34, 457.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1212 und Bullet. Soc. Chim. 34, 151.

aber, wie sofort zu ersehen, nach der Auffassung der Reaction nach Huber die Bromwasserstoffsäure dem Wasserstoff des Nicotins und nicht dem des Aethers ihre Entstehung verdanken, und es ist nicht recht ersichtlich, wie sie aus der von ihnen angegebenen Anordnung des Versuchs die Zusammensetzung der rothen Krystalle lediglich auf Grund der Brombestimmungen zu  $C_{10}H_{14}N_2Br_4$  erschliessen. Dazu kommt, dass Huber bereits gefunden hat, dass durch schweflige Säure zwei Atome Brom aus jedem Molekül seiner Verbindung zu Bromwasserstoffsäure reducirt werden. Wenn aber, wie Cahours und Etard behaupten, sein Bromproduct  $C_{10}H_{14}N_2Br_4 \cdot HBr$  gewesen wäre, so ist nicht recht einzusehen, warum zwei Bromatome reducirt werden, und nicht entweder alle vier oder kein einziges. Auch die Darstellung der freien Base, welcher Huber die Formel  $C_{10}H_{12}N_2Br_2$  zuschreibt, ist bei der Auffassung der ursprünglichen Verbindung als  $C_{10}H_{14}N_2Br_4 \cdot HBr$  schwer verständlich. Es müssten danach falls nicht etwa die freie Base gar  $C_{10}H_{14}N_2Br_2$  zusammengesetzt sein sollte, zwei Br mit 2 H des Nicotins als 2 HBr abgespalten werden, die zwei anderen aber an die Stelle der beiden H treten und zwar in Folge der Einwirkung von Ammoniak. Es würde also bei Gegenwart von freiem Ammoniak das Brom bromirend wirken.

Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um die Producte der Einwirkung von Brom auf Nicotin zu erkennen, namentlich aber den Gang der Reaction und die günstigsten Bedingungen zur Bereitung der in reinem Zustande sehr schön krystallisirenden Verbindungen zu studiren und habe Folgendes ermittelt.

Die Einwirkung von Brom auf freies Nicotin giebt bei der stark basischen Natur des Alkaloïds zur Entstehung von schmierigen Nebenproducten Veranlassung, die die Erkennung der Reaction sehr erschweren. Besser ist es, Brom auf eine Lösung von Nicotin in Essigsäure oder in Bromwasserstoffsäure einwirken zu lassen. Dabei entsteht zunächst lediglich ein öliges Additionsproduct, aus welchem bei der Titrirung mit schwefliger Säure sämmtliches Brom als solches wieder abgespalten wird. Bei Anwendung einer essigsäuren Nicotinslösung beginnt aber sehr bald die eigentliche Reaction, was daran zu erkennen ist, dass grössere Mengen Bromwasserstoffsäure sich nachweisen lassen. In jedem Falle ist es nothwendig, weniger als die berechnete Menge Brom anzuwenden, obwohl hierbei eine sehr erhebliche Menge der Base unverändert bleibt. Es entstehen nämlich zwei Verbindungen  $C_{10}H_8N_2Br_2$  und  $C_{10}H_8N_2Br_2O_2$ , von denen die erstere ein sehr schwer lösliches und sehr schön krystallisirendes Perbromid  $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot HBr_3$  bildet, welches unstreitig Huber und in weniger reinem Zustande Cahours und Etard in Händen gehabt haben, während die letztere ein sehr schwer lösliches farbloses

Bromhydrat  $C_{10}H_8N_2Br_2O_2 \cdot HBr$  bildet, welches Laiblin in unreinem Zustande bereits erhalten hat. Das letztere Bromhydrat bildet sich in sehr kleiner Menge neben grossen Mengen des Perbromids der ersteren Base beim Erhitzen des oben erwähnten Additionsproductes von Brom zu Nicotin oder besser zu bromwasserstoffsauerm Nicotin in vielem Wasser auf etwa  $60^\circ$ . Dagegen entsteht dasselbe in reinem Zustande und in grosser Menge, wenn man Nicotin in der  $2\frac{1}{2}$ fachen Menge 20procentiger Bromwasserstoffsäure löst, dazu die  $2\frac{1}{2}$ fache (auf Nicotin berechnete) Menge Brom hinzufügt, und 10—12 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt. Vermehrung der Brommenge und Erhöhung der Temperatur vermindern die Ausbeute, indem schmierige Producte sich bilden, Vermehrung des Wassers lässt das Perbromid nebenher entstehen.

Darstellung des Perbromids,  $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot HBr_3$ . Zu einer Lösung von Nicotin in etwa der 5 bis 6fachen Menge Essigsäure (von etwa 80—90 pCt.) setzt man nach und nach unter Kühlung die  $3\frac{1}{2}$ —4fache Menge Brom, welches ebenfalls mit etwa seiner 4—5fachen Menge Essigsäure verdünnt ist. Die bei jedesmaligem neuen Bromzusatz zuerst entstehende Trübung klärt sich beim Umschütteln auf, erst gegen Ende der Operation bleibt gewöhnlich die Flüssigkeit trübe, und es setzt sich nach kurzer Zeit ein dicker rother Syrup ab. Nach mehrstündigem Stehen löst man den Syrup entweder durch Umschütteln, oder falls dies nicht gelingt, durch mässiges Erwärmen der Flüssigkeit auf ca.  $50$ — $60^\circ$  auf. Nach dem Erkalten bleibt die rothgefärbte Lösung völlig klar, scheidet aber über Nacht oder im Laufe von 2 Tagen eine reichliche Krystallisation prachtvoller rother Prismen ab. Setzt man zu der von den Krystallen abfiltrirten Lösung die dreifache Menge Wasser, so scheidet sich noch eine erhebliche Menge derselben Krystalle ab, die man jedoch zweckmässig erst nach zwei- bis dreitägigem Stehenlassen abfiltrirt. Die Krystalle sind monosymmetrische chromrothe Säulen oder gelbrothe flache Nadeln (aus Wasser), welche ziemlich leicht in warmer Essigsäure, sehr wenig in kaltem Wasser, sehr schwer in  $50$ — $60^\circ$  warmem Wasser sich lösen, beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Brom zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen, welche beim Eindampfen einen dunkelgefärbten Syrup liefert, aber, wie aus dem Platindoppelsalz und dem Pikrat erkannt werden konnte, lediglich die Base  $C_{10}H_8N_2Br_2$  als Bromhydrat enthält. Die Krystalle riechen im feuchten Zustande nach Brom, verlieren deshalb beim Trocknen etwas Brom, weshalb die Brombestimmungen stets zu wenig Brom ergeben, und schmelzen unter Zersetzung bei  $163^\circ$ .

Die folgenden Analysen sind mit Material verschiedener Darstellung ausgeführt, und zwar sind die Substanzen 1 und 2 aus essig-

saurer Lösung erhalten, Substanz 3, nach der Methode von Cahours und Etard bereitet, aus Wasser krystallisirt worden.

Ber. für $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot HBr_3$		Gefunden			
C	21.54	20.65	—	21.21	21.09 pCt.
H	1.61	2.08	1.97	2.11	2.01 »
Br	71.81	69.61	—	70.02	67.10 »
N	5.03	—	—	4.95	4.83 »

Die Substanz ist schwer verbrennlich. Die Hauptsorgfalt wurde auf die Bestimmung des Wasserstoffs verwendet, deshalb sind die Verbrennungen im offenen Rohr ausgeführt worden. Dagegen berechnet sich der Wasserstoff für  $C_{10}H_{12}N_2Br_2 \cdot HBr_3 = 2.32$  pCt., für  $C_{10}H_{14}N_2Br_4 \cdot HBr = 2.67$  pCt.

Zur Constatirung der Verbindung als Perbromid wurden von Substanz 2 zwei Titrationsen mit schwefliger Säure gemacht, indem eine gewogene Menge der Substanz mit überschüssiger Säure von bekanntem Gehalt geschüttelt wurde, wobei sie sich zu einer farblosen Flüssigkeit löste, und der Ueberschuss der schwefligen Säure mit  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung zurücktitirt wurde. Man kann hierbei ohne Zusatz von Stärkekleister das Ende der Reaction sehr leicht erkennen, weil der erste Tropfen überschüssiger Jodlösung einen dunkelbraunen Niederschlag eines Perjodids hervorruft.

0.4442 g Substanz brauchten so viel schweflige Säure, als 15.33 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung entsprechen.

0.8050 g Substanz brauchten so viel schweflige Säure, als 26.7 ccm  $\frac{1}{10}$  Normal-Jodlösung entsprechen.

Die gefundenen Zahlen entsprechen 27.6 und 26.53 pCt. wirksamen Broms. Ein Perjodid der Zusammensetzung  $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot HBr_3$  würde 2 Br oder 28.72 pCt. als wirksames Brom enthalten. Da die Substanz beim Trocknen, wie auch die oben angegebene Gesamtbrom-Bestimmung ergeben hat, etwas Brom verloren hatte, musste selbstverständlich gerade die Bestimmung des freien Broms zu wenig Brom liefern.

Um den Verlauf der Reaction zu erkennen, wurden, ehe die Zusammensetzung der Verbindung ermittelt war, mehrere Versuche in folgender Weise ausgeführt.

1. Nicotin wurde in so viel wässeriger Bromwasserstoffsäure gelöst, dass auf jedes Mol. Nicotin 2HBr kamen, dann unter Umschütteln vier Atome Brom hinzugefügt. Nach einigem Stehen hatte sich ein dickes rothes Oel abgesetzt, während das darüberstehende Wasser durch Spuren von Brom etwas gefärbt war. Die wässerige Lösung wurde auf ihren Säuregehalt geprüft.

10 ccm der wässerigen, ursprünglichen Bromwasserstofflösung brauchten zur Neutralisation 14.6 ccm 10procentige Natronlauge.

20 ccm der über dem Nicotinbromid befindlichen Säure brauchten zur Neutralisation 14.2 ccm Natronlauge. Es war demnach genau die Hälfte der Bromwasserstoffsäure, oder ein Mol. Bromwasserstoff zur Bildung des ausgeschiedenen rothen Oels verbraucht worden. Dagegen hatte sich keine Bromwasserstoffsäure neu gebildet.

Bei einem neuen in gleicher Weise angestellten Versuch wurde einmal nach 12-, ein anderes Mal nach 24stündigem Stehenlassen die gesammte Masse mit überschüssiger schwefeliger Säure versetzt, wodurch in kürzester Zeit eine farblose Lösung entstand, und der Ueberschuss der schwefeligen Säure zurücktitrirt. Es wurde jedesmal genau so viel schwefelige Säure zur Reduction des rothen Oels gebraucht, als der Gesammtmenge des zugesetzten Broms entspricht. Folglich war das rothe Oel lediglich ein Additionsproduct des bromwasserstoffsäuren Nicotins von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr \cdot Br_4$ . Das Oel zeigte bei einem zu diesem Zweck angestellten Versuche auch nach mehrtägigem Stehen keine Neigung zur Krystallisation.

Nun wurden die Versuche in der Weise abgeändert, dass statt der wässerigen Bromwasserstoffsäure, Essigsäure von etwa 80 pCt. verwendet wurde.

5 g Nicotin wurden in je 50 g Essigsäure gelöst, dazu 15 g Brom, mit 50 g Essigsäure verdünnt, langsam hinzugefügt und die Mischung zu 200 ccm aufgefüllt. Das zuerst gegen Ende der Operation sich ausscheidende Oel, sicherlich dieselbe Verbindung wie bei den vorhererwähnten Versuchen, löste sich allmählich beim Umschütteln vollkommen klar auf. Von der Lösung wurden sofort 10 ccm zur Bestimmung etwa entstandener Bromwasserstoffsäure, und zweimal 50 ccm zur Bestimmung des durch schwefelige Säure reducirbaren Broms benutzt. Die letzteren brauchten zur Reduction 53.75 und 52.5 ccm  $\frac{1}{2}$ Normalsäure, es würden demnach in den gesammten 200 ccm 8.5 g reducirbaren Broms vorhanden gewesen sein (ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde nach Beginn der Operation und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung), d. h. 6.5 g Brom waren bereits zur Bildung von Bromwasserstoffsäure und von gebromtem Nicotinderivat verbraucht. Die erwähnten zur Bromwasserstoffbestimmung entnommenen 10 ccm wurden durch Hindurchblasen von Luft fast farblos gemacht, mit Wasser verdünnt und mit Silbernitrat gefällt. Erhalten 0.5833 g  $AgBr = 0.2482$  g Br. In der Gesamtlösung würden also  $4.964$  g ( $20 \times 0.2482$ ) Br als HBr vorhanden gewesen sein. Es wären also von 6.5 g Br 4.964 g als HBr gebildet, der Rest von 1.536 g Br in das Nicotinmolekül substituierend eingetreten.

Nach der Gleichung  $C_{10}H_{14}N_2 + 10Br = C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr_3 + 5HBr$  würden auf je 2Br substituierenden Broms je 6HBr entstehen, was mit den gefundenen Zahlen ziemlich übereinstimmt.

Der Rest der Lösung wurde stehen gelassen. Ueber Nacht hatte sich eine reichliche Krystallisation von  $C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr_3$  abgeschieden. Nach 3 tägigem Stehen wurde die noch immer roth gefärbte Masse in der Weise weiter verarbeitet, dass wiederum 10 ccm der Lösung zur HBr-Bestimmung entnommen und der Rest mit der Krystallmasse mittels schwefliger Säure reducirt wurde.

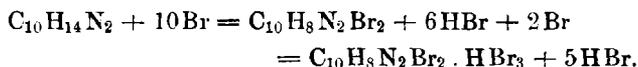
Die 10 ccm lieferten nach Verjagung sämtlichen freien Broms mittels Durchblasens von Luft bis zur Farblosigkeit 0.762 g AgBr = 0.3243 g Br. Auf 200 ccm würden also 6.486 g Br in Form von HBr vorhanden sein, abgesehen von der in dem abgeschiedenen Perbromid enthaltenen, aber nicht direct bestimmten Bromwasserstoffsäure, welche, wie aus der Reduction der Krystallmasse mit schwefliger Säure hervorgeht, etwa 0.46 g betragen hat, so dass also nach drei Tagen 6.945 g Br in HBr sich verwandelt haben.

Zur Reduction wurden zuerst 50 ccm der Flüssigkeit und dann die übrig gebliebene Masse mit den Krystallen benutzt. Verbraucht wurde so viel schweflige Säure, dass auf die Gesamtmasse ein Gehalt von 5.7 g reducirbaren Broms (in Form von freiem Brom und von Perbromid) sich berechnet. Es sind also gefunden worden:

6.945 g Br., welches in HBr sich verwandelt hatte,

5.70 g Br, welches theils frei, theils als Perbromid vorhanden war, also zusammen 12.645 g Brom, während 2.355 g Brom für Wasserstoff in das Nicotinmolekül eingetreten war. Also auch hier ist das Verhältniss des substituierenden Broms zu dem in HBr verwandelten wie 1:3 (2.355:6.945), oder der oben gegebenen Umsetzungsleichung entsprechend.

Danach ist, auch wenn die Analysen des Perbromids bezüglich des Wasserstoffs nicht die Formel  $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot HBr_3$  sichergestellt hätten, auf indirectem Wege die Zusammensetzung desselben ermittelt worden, denn die Reaction muss in dem Sinne der Gleichung verlaufen:



Des Weiteren geht aus diesen Versuchen hervor, dass bei gewöhnlicher Temperatur in wässriger bromwasserstoffsaurer Lösung Nicotin und Brom auch nach mehreren Tagen kaum anders als sich direct mit einander zu einem Oel verbindend reagiren, dass dagegen in essigsaurer Lösung von den 15 g Brom ca. 5.3 g, d. h. mehr als  $\frac{1}{3}$ , bereits nach einer halben Stunde, und ca. 13 g, also fast die gesammte Menge, innerhalb dreier Tage zur Bildung des schön krystallisierenden Perbromids verbraucht werden.

Aus dem Perbromid lässt sich, wie bereits Huber gefunden hat, leicht die freie Base darstellen. Freilich besitzt diese Base nicht die

von Huber ihr zugeschriebene Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}N_2Br_2$ , sie ist also nicht Dibromnicotin, wie bereits die von Huber ausgeführten Analysen bezüglich des Wasserstoffs beweisen, sondern  $C_{10}H_8N_2Br_2$ :

Ber. für $C_{10}H_8Br_2N_2$	Gefunden von Huber				Ber. für $C_{10}H_{12}Br_2N_2$
H 2.53	3.44	3.64	3.74	3.83	3.75 pCt.

wobei zu berücksichtigen, dass bei den anderen Analysen von Huber der Wasserstoff beträchtlich zu hoch gefunden worden ist. Ich habe die freie Base dargestellt, aber sie vorläufig nicht analysirt, weil ich ihre Zusammensetzung als genügend feststehend betrachte.

Die freie Base möchte ich vorläufig als Dibromdehydronicotin bezeichnen, nicht als Dibromdipyridin, weil, wie später gezeigt werden soll, das Nicotin aller Wahrscheinlichkeit nach kein Dipyridinderivat ist.

Das Dibromdehydronicotin ist eine einsäurige Base. In freiem Zustande entsteht es nach der von Huber bereits ermittelten Weise durch Zusammenreiben seines oben beschriebenen Perbromids  $C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr_3$  mit Ammoniak. Sein Bromhydrat ist sehr leicht in Wasser löslich, sein Pikrat zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit und Krystallisationsfähigkeit aus, auch sein Platindoppelsalz bildet sehr schöne schwer lösliche lange Nadeln.

Ich habe das Perbromid sowohl durch Kochen mit Wasser als auch durch schweflige Säure zersetzt. Erhitzt man das Perbromid mit Wasser, so schmilzt es, bildet bald unter Entwicklung von Brom eine rothe Lösung, beim Kochen aber wird die Lösung plötzlich farblos. Dampft man dieselbe ein, so erhält man nur einen braunschwarzen, nicht krystallisirenden Syrup. Fügt man zur Lösung eine kaltgesättigte wässerige Lösung von Pikrinsäure, so erhält man einen harzigen, sehr bald krystallinisch werdenden Niederschlag, der sehr wenig in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser sich löst und daraus in grossen gelben, stark glänzenden und stark lichtbrechenden Prismen krystallisirt, bei  $180^\circ$  schmilzt, nachdem er sich bei ca.  $177^\circ$  dunkel zu färben begonnen hat, und kurz nachdem er geschmolzen unter starkem Aufschäumen sich zersetzt. Genau dasselbe Pikrat erhält man, wenn man das bei Zusatz von 6—8 Atomen Brom zu einer Lösung von Nicotin in wässriger Bromwasserstoffsäure sich abscheidende dicke rothbraune Oel mit Wasser bis zum Verschwinden der auftretenden Bromdämpfe kocht und die Lösung mit Pikrinsäure versetzt. Ebenso entsteht das Pikrat freilich in nicht ganz reinem Zustande, wenn das Perbromid mittels wässriger schwefliger Säure zur farblosen Lösung gebracht und die letztere mit Pikrinsäure versetzt wird. Die Zusammensetzung des Pikrats ist  $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ . Es verbindet sich also das Dibromdehydronicotin, abweichend von dem Nicotin und dessen bisher bekannten nächsten

Derivaten, nicht mit 2 Mol. Pikrinsäure, sondern nur mit einem Mol. Die Analyse eines aus dem rohen Oel dargestellten Pikrats hat folgende Zahlen ergeben (I) und in einem mittels schwefliger Säure aus dem Perbromid bereiteten Pikrat wurde folgender Bromgehalt (II) gefunden:

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$	Gefunden	
C	35.23	34.66	— pCt.
H	2.02	3.31	— »
N	12.84	12.55	— »
Br	29.36	28.41	28.88 »

Da die Verbrennung im geschlossenen Rohr ausgeführt werden musste, ist der Wasserstoff zu hoch gefunden worden.

Das Platindoppelsalz, welches übrigens bereits von Huber dargestellt worden ist, wurde in der Weise bereitet, dass das Perbromid mit Wasser bis zur Farblosigkeit gekocht, die Lösung zur Entfernung der vielen Bromwasserstoffsäure mit frisch gefälltem Silberchlorid geschüttelt und das Filtrat mit Platinchlorid gefällt wurde. Es schieden sich allmählich lange gelbe Nadeln ab, die sehr wenig in Wasser sich lösen und beim Erhitzen oberhalb  $200^{\circ}$  sich dunkelbraun zu färben beginnen, ohne selbst bei  $250^{\circ}$  zu schmelzen. Seine Zusammensetzung ist  $(C_{10}H_8N_2Br_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ .

	Berechnet	Gefunden
Pt	18.64	18.08 pCt.

Eine von dem Dibromdehydronicotinperbromid völlig verschiedene Verbindung entsteht, wenn man Nicotin mit Brom und Wasser in geschlossenem Gefäss erhitzt. Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen gemacht, um günstige Bedingungen für die bequeme Bereitung dieser Verbindung aufzufinden, bis sich schliesslich das bereits oben erwähnte Verfahren als zweckmässig herausgestellt hat.

Je 10 g Nicotin werden in 25 g 20 proc. wässriger Bromwasserstoffsäure gelöst, dazu 25 g Brom gesetzt, die Röhre, in welcher die Mischung vorgenommen wird, zugeschmolzen und im Wasserbade 10 bis 12 Stunden erhitzt. Der Röhreninhalt zeigt sich alsdann nach dem Erkalten in einen Krystallbrei verwandelt, bei welchem die Krystalle gar nicht, die Flüssigkeit wenig gefärbt ist. (Nimmt man mehr Brom, so erhält man tiefgefärbte dicke Flüssigkeiten, aus denen nur schwer die Verbindung in reinem Zustande erhalten wird.) Man saugt die Krystalle ab und krystallisirt sie einmal aus Wasser um. Die Mutterlange, welche noch viel unverändertes Nicotin enthält, kann man durch Zusatz von Brom in das Bromadditionsproduct verwandeln, welches durch Erwärmen mit Essigsäure in Lösung gebracht, in das oben be-

schriebene Perbromid übergeführt wird, oder besser man macht das Nicotin daraus frei und destillirt es ab.

Die Krystalle besitzen die Zusammensetzung  $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$ , können also als bromwasserstoffsäures Dibromdioxydehydronicotin bezeichnet werden. Sie scheiden sich aus wässriger Lösung in Form feiner weisser Nadeln, oder farbloser, stark glänzender flächenreicher Prismen ab, sind schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich und zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen, indem sie bei etwa  $200^{\circ}$  sich zu färben beginnen. Sie sind schwer verbrennlich.

Berechnet für $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$		Gefunden	
C	27.97	28.04	27.11 pCt.
H	2.10	2.38	2.10 »
N	6.53	6.51	— »
Br	55.95	55.79	55.97 »

Ausserdem wurde durch directes Fällen der Lösung mit Silbernitrat das als Bromwasserstoffsäure in dem Salz enthaltene Brom bestimmt.

Berechnet in $C_{10}H_8Br_2N_2O_2 \cdot HBr$		Gefunden	
Br	18.65	18.64	19.04 pCt.

Die Analysen sind mit Material verschiedenster Darstellung ausgeführt worden.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt auf Zusatz von Alkalien einen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag der freien Base, welche gelegentlich eines Versuchs zur Zersetzung derselben in folgender Weise erhalten worden ist. Es wurde das Salz in heisser wässriger Lösung mit heisser Barytlösung versetzt. Dabei entstand eine harzige Fällung, die in überschüssiger Barytlösung klar und leicht sich löste. Bei halbstündigem Kochen wird diese Lösung, abgesehen von etwas Dunkelfärbung, nicht verändert. Neutralisirt man die Lösung mit Essigsäure, so scheidet sich die Base in kleinen körnigen Krystallen aus, die kaum in kaltem, sehr schwer in heissem Wasser sich lösen, bei  $196^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und sowohl in Säuren wie in Alkalien und alkalischen Erden löslich sind. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung



Ber. für $C_{10}H_8Br_2N_2O_2$		Gefunden	
C	34.48	34.74	pCt.
H	2.30	2.57	»
N	8.05	7.99	»
Br	45.98	46.13	»

## Oxydation des Dibromdioxydehydrionicotins.

Um zu erfahren, ob die beiden Brom- und die beiden Sauerstoffatome zum Theil auch in den Pyridinring eingetreten sind oder nicht, wurde das bromwasserstoffsäure Dibromdioxydehydrionicotin mittels Kaliumpermanganat oxydirt.

Zwar giebt Laiblin an, dass die freie Base, welche er erhalten aber nicht näher untersucht hat, bei der Oxydation glatt Nicotinsäure liefere. Da jedoch wahrscheinlich diese freie Base das sauerstofffreie Dibromdehydrionicotin gewesen ist, musste für die bisher unbekannte sauerstoffhaltige Base in gleicher Weise der Versuch entscheiden. Es wurden deshalb 5 g des Bromhydrats in heissem Wasser gelöst und mit 4proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis auch bei halbstündigem Erwärmen im Wasserbade die Flüssigkeit rothgefärbt blieb. Da bei der Oxydation die Lösung saure Reaction annahm, wurde etwas Kaliumcarbonat hinzugefügt. Nach beendeter Oxydation, zu welcher etwa 125 ccm Kaliumpermanganat verbraucht worden waren, wurde filtrirt, das Filtrat verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen, die alkoholische Lösung wieder verdampft und das zurückbleibende Salz in Wasser gelöst, mit Silbernitrat versetzt und durch Auflösen in heissem Wasser das verunreinigende Bromsilber entfernt. Beim Erkalten schieden sich lange Nadeln ab, welche als nicotinsaures Silber sich erwiesen.

Ber. für $C_6H_4NO_2Ag$	Gefunden
Ag 46.96	46.86 pCt.
N 6.05	6.45 »

Es ist demnach in dem Dibromdioxydehydrionicotin der Pyridinring unverändert erhalten und alle Substituenten in dem wasserstoffreichen Theil  $C_5H_{10}N$  befindlich.

Das Dibromdioxydehydrionicotin soll später eingehend studirt werden.

II. Verhalten des Dibromdehydrionicotins gegen starke Basen. In der oben mehrfach erwähnten Abhandlung giebt Huber an, dass das Dibromdehydrionicotinperbromid  $C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr_3$  durch Kalilauge zunächst in die freie Base übergeführt, bei längerer Berührung mit der Lauge aber weiter zersetzt würde. Ferner giebt er an, dass beim Kochen mit Kalilauge sowohl das Perbromid als auch die freie Base Nicotin liefern. Letztere Angabe beruht jedenfalls auf falscher Beobachtung. Wahrscheinlich hat Huber ein unreines, nicotinhaltiges Präparat verwendet und lediglich das Nicotin wiedergefunden, die Zersetzungsproducte des gebromten Products dagegen übersehen, was auch sehr leicht geschehen konnte. Denn beim

Kochen des Dibromdehydronicotins mit Basen entstehen Methylamin, Oxalsäure und ein dritter stickstoffhaltiger Körper, welcher bisher nicht isolirt werden können, weil er keine schwerlöslichen Verbindungen zu liefern vermag. Nach meinen bisherigen Erfahrungen halte ich dieses dritte Product für ein Alkin des Pyridins, ähnlich den von Ladenburg und seinen Schülern beschriebenen Alkinen, welche ebenfalls weder mit Wasserdämpfen flüchtig sind, noch leicht abscheidbare Verbindungen liefern. Es wird selbstverständlich meine nächste Aufgabe sein, dieses dritte Spaltungsproduct zu isoliren und seine Zusammensetzung sicherzustellen. Denn wenn dasselbe tatsächlich die von mir vermuthete Verbindung ist, so würde man mit grosser Wahrscheinlichkeit die Constitution des Dibromdehydronicotins und des Nicotins selbst erschliessen können. Eines aber ist schon jetzt im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung der Nicotinconstitution recht wahrscheinlich geworden, dass nämlich zwar das Nicotin aus einem Pyridinkern und einem zweiten wasserstoffreicheren Kern besteht, dass dieser zweite aber kein hydrirter Pyridinring ist, sondern dass am Stickstoff eine Methylgruppe sich befindet, also das  $C_{10}H_{14}N_2$  sich zusammensetzt aus  $C_5H_4N \cdot C_4H_7 \cdot NCH_3$ . Nun giebt aber Laiblin an, dass er beim Erhitzen von Nicotin mit Salzsäure auf  $250^0$  kein Chlormethyl erhalten habe, und man hat wegen dieser Angabe das Fehlen einer Methylgruppe am Stickstoff des Nicotins als erwiesen betrachtet. Allein die Abspaltung von Methylamin aus dem Dibromdehydronicotin geschieht mit solcher Leichtigkeit und in so auffallend glatter Weise (man erhält stets die berechnete Menge desselben und stets sofort in vollkommen reinem Zustande, so dass daraus bereitetes Chlorhydrat oder Platinsalz direct analysenrein ist) ohne dass neben dem Methylamin irgend ein basisches flüchtiges Nebenproduct sich bildet, dass man zu der Annahme gezwungen ist, das Methyl des Methylamins sei bereits im Dibromdehydronicotin vorhanden und der Stickstoff durch die beiden Bromatome so leicht abspaltbar, dass man das Methylamin in so auffallend leichter Weise bekommen kann. Wenn aber die Gruppe  $NCH_3$  im Dibromdehydronicotin vorhanden ist, muss sie auch im Nicotin selbst sich befinden. Daher muss die Einwirkung starker Säuren auf das Nicotin einer nochmaligen Prüfung unterzogen werden.

Um oxydirende Nebenreactionen, welche bei der directen Einwirkung von Basen auf das Perbromid in Folge der Entstehung von unterbromiger Säure sich vollziehen müssen, zu vermeiden, habe ich die Versuche in folgender Weise ausgeführt.

Gut krystallisirtes trockenes Perbromid wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge schwefliger Säure versetzt und unter Umschütteln zur völlig farblosen Flüssigkeit gelöst. Darauf wurde eine warme Lösung von Bariumhydrat hinzugefügt, bis die Flüssigkeit

stark alkalisch reagirte, von dem Niederschlag von Bariumsulfat und etwas Bariumsulfid abfiltrirt und dann unter Einleiten von Wasserdampf so lange zum Kochen erhitzt, als das Destillat noch alkalische Reaction zeigte. Das Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne verdampft, nachdem durch Ausschütteln mit Aether sich gezeigt hatte, dass neben der Base keine flüchtige etwa indifferente Verbindung in demselben sich befand, und der hinterbleibende Salzurückstand entweder in Alkohol gelöst, (er zeigte sich vollkommen und leicht löslich) und daraus mit Aceton gefällt, oder in das Platinsalz verwandelt. Das Salz erwies sich als reines Methylaminchlorhydrat.

Die nach Verjagung des Methylamins hinterbliebene, stark dunkel gefärbte Lösung wurde von einem entstandenen schweren Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat von noch vorhandenem Bariumhydrat durch Einleiten von Kohlensäure befreit, abermals filtrirt und in verschiedener Weise erfolglos die neben dem vielen Brombarium darin befindliche qualitativ nachgewiesene stickstoffhaltige Verbindung zu isoliren gesucht. Der erwähnte Barytniederschlag wurde durch Waschen mit sehr verdünnter Essigsäure von einer geringen Beimengung von Carbonat befreit und direct analysirt. Er zeigte sich als das aus kochender Flüssigkeit mit  $\frac{1}{2}$  Wasser sich abscheidende Bariumoxalat:  $\text{Ba C}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .

Das salzsaure Methylamin wurde in glänzenden, etwas hygroskopischen, grossen, bei  $230\text{--}231^\circ$  schmelzenden Blättern erhalten.

	Ber. für $\text{CH}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$	Gefunden
N	20.74	20.98 pCt.
Cl	52.59	52.49 »

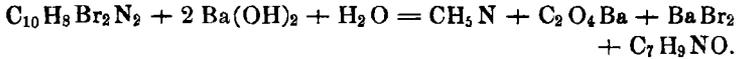
Das bei einem anderen Versuch erhaltene Salz wurde in das Platindoppelsalz verwandelt, von welchem 0.1127 g Substanz 0.0464 g Platin gaben, d. h. 41.08 pCt., während das Platindoppelsalz des Methylamins 41.18 pCt. Platin enthält.

Aus je 30 g des Perbromids des Dibromdehydrionicotins wurden fast 4 g salzsaures Methylamin erhalten, das ist die berechnete Menge, wenn von den beiden Stickstoffatomen nur das eine in Form von Methylamin abgespalten wird.

Das neben dem Methylaminsalz erhaltene Bariumoxalat lieferte folgende Zahlen:

	Ber. für $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ba} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	10.26	10.68 pCt.
H	0.41	0.59 »
Ba	58.55	57.79 »

Nimmt man, wie oben auseinandergesetzt, das dritte Zersetzungsproduct des Dibromdehydronicotins als Alkin an, so würde vielleicht die Reaction im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:



Die leicht abzuleitenden Schlüsse über die Constitution des Nicotins behalte ich mir bis nach Isolirung des dritten Spaltungsproducts vor.

In hohem Maasse bemerkenswerth ist, dass unter denselben Bedingungen, unter welchen das Dibromdehydronicotin so leicht gespalten wird, das Dibromdioxydehydronicotin keinerlei Zersetzung erleidet.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich von Hrn. Röwer eifrig unterstützt worden.

#### 426. Karl Seubert und G. Rauter: Ueber den Wassergehalt des Cuprioxalats und des Cuprioxalat-Ammoniaks.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Gelegentlich der Darstellung des Kupferoxalats und seiner Ammoniakverbindung hatten wir Veranlassung, die Angaben über die Zusammensetzung dieser Salze zu vergleichen, und machten dabei die Wahrnehmung, dass dieselben unter sich und mit unseren Befunden nicht ganz übereinstimmten. Es wurden daher die betr. Salze in dieser Richtung von uns einer ausführlicheren Untersuchung unterworfen.

Nach Haussmann und Löwenthal<sup>1)</sup> enthält Kupferoxalat bei 100° noch 10.49 pCt. Wasser und seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; Löwe<sup>2)</sup> dagegen giebt dem lufttrockenen Salze die Formel  $2\text{CuO} \cdot \text{C}_4\text{O}_6 \cdot \text{HO} = \text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und bemerkt dazu, dass es auch bei 120° noch nicht ganz wasserfrei sei. Die von uns erhaltenen Ergebnisse bestätigen, wie nachstehend gezeigt werden soll, im Wesentlichen die Angaben von Löwe.

Das Kupferoxalat zu unseren Versuchen wurde durch Fällen einer Lösung von Kupfersulfat mit der äquivalenten Menge Natrium-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 89, 108.

<sup>2)</sup> Jahresber. f. Chem. 1860, 243.