

der Zusammensetzung eines Octohydrats übereinstimmt, dessen theoretische Zusammensetzung 20.2 pCt. verlangt.

Ogleich die Gefrierpunktsbestimmungen das Octohydrat einschliessen, so sind sie doch nicht zahlreich und in Folge der sehr niedrigen Temperaturen auch nicht exact genug, um es irgendwie wahrscheinlich zu machen, dass sie hier wie beim Dekahydrat einen Knick aufgewiesen haben würden.

Wir haben mithin einigen Grund zur Annahme der Existenz von Hydraten mit 6,8 bzw. 10 H₂O, doch ist ferneres Beweismaterial, wie es sich z. B. aus einer vollkommenen und genauen Reihe von Dichtigkeitsbestimmungen ergeben könnte, nothwendig, bevor diese Annahme als genügend sichergestellt betrachtet werden kann. Diese Hydrate schliessen die Zusammensetzung von Lösungen der Säure ein, welche selbst unter grossen Veränderungen in Temperatur und Druck unverändert destilliren, und liefern mithin eine weitere Bestätigung für die Ansicht Berthelot's, dass diese Lösungen aus mehreren dissociirenden Hydraten bestehen.

58. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge.

[X. Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. Februar.)

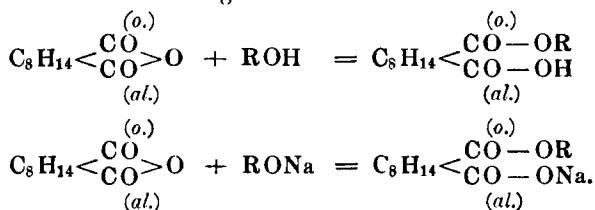
I. Weitere Beobachtungen über die Ester der Camphersäure; von Richard Braunschweig.

Die Camphersäure bildet zwei Reihen isomerer saurer Ester. Die als *Ortho*-Verbindungen bezeichneten, entstehen durch hälftige Esterification der Camphersäure, während die *Allo*-Verbindungen durch hälftige Verseifung der Neutralester erhalten werden¹⁾. Bei der Esterification der Camphersäure entstehen stets Gemenge von neutralen und sauren (*ortho*-) Estern und die Trennung derselben, sowie die Reingewinnung der letzteren ist immerhin eine ziemlich zeitraubende Operation. Es ist nun neuerdings ein elegantes Verfahren aufgefunden worden, welches die directe Reindarstellung dieser *Ortho*-ester in kurzer Zeit und in beliebigen Quantitäten gestattet. Die Methode ist allgemein anwendbar zur Gewinnung saurer Ester von Bicarbonsäuren und wird bei Anwendung asymmetrischer Säuren voraussichtlich wie bei der Camphersäure stets zu den Estern der *Ortho*-reihe führen. Sie beruht auf der Benutzung der Säureanhydride.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1796, (1892).

Es wird nicht unwillkommen sein, hier unsere Erfahrungen über die beste Methode der Gewinnung des Camphersäureanhydrids zu beschreiben. Man findet überall die Angabe, die Camphersäure sei nicht destillirbar, sondern gehe bei der Destillation in Anhydrid über. Diese Angabe ist indessen nicht genau. Denn wird Camphersäure unter Einleitung eines lebhaften Kohlensäure- oder anderweitigen indifferenten Gasstromes rasch erhitzt, so geht sie zum grössten Theil unzersetzt über, wovon man sich schon durch den fast unveränderten Schmelzpunkt des Destillates überzeugen kann. Freilich ist die Wasserabspaltung kaum ganz zu vermeiden und dies ist auch der Grund, weshalb ein constanter Siedepunkt nicht zu beobachten ist. Zur Darstellung von Anhydrid erhitzt man die in einer tubulirten Retorte befindliche Camphersäure zum Schmelzen und leitet einen *langsamen* Strom von Kohlensäure hindurch, welcher das gebildete Wasser fortführt, ohne nennenswerthe Mengen von Anhydrid mitzunehmen. Wenn kein Wasser mehr abtropft, wird die Vorlage gewechselt und unter *beschleunigter* Einleitung der Kohlensäure stark erhitzt. Das Anhydrid geht dann, fast ohne zu sublimiren, im flüssigen Zustande rasch und absolut farblos über. Für die meisten Zwecke wird dieses Präparat direct anwendbar sein. Soll es von etwaigen Spuren unzerlegter Camphersäure befreit werden, so löst man es in wenig warmem Chloroform auf, von welchem das Anhydrid äusserst leicht, die Säure dagegen gar nicht aufgenommen wird. Nach Abdunsten des Chloroforms krystallisirt man am zweckmässigsten aus heissem Alkohol und erhält so prächtige, zolllange Säulen. Die Ausbeute ist eine nahezu theoretische. Binnen einer Stunde lassen sich so bequem 50 g des Anhydrids darstellen. Das Verfahren mittelst Chloracetyl ergab sich als minder vortheilhaft.

Wird das Anhydrid der Camphersäure unter geeigneten Bedingungen mit einem Alkohol oder Natriumalkoholat zusammengebracht, so wird direct der saure Orthoester, beziehungsweise das Natriumsalz desselben gebildet. Von der isomeren Alloverbindung entsteht hierbei keine Spur und ebenso wenig Neutralester. Die Reaction vollzieht sich also nach der Gleichung:



Darstellung des *o*-Methyl- und *o*-Aethylesters.

15 g Camphersäureanhydrid wurden mit 50 g Methylalkohol 6 Std. am Rückflusskühler erhitzt: keine Einwirkung. Darauf im Bomben-

ofen bei 160°, ca. 12 Stunden. Kein Druck. Nach Abdunstung des Methylalkohols wurde ein Krystalsplitter von *o*-Methylester (durch Esterification erhalten) eingimpft. Die Masse erstarrte vollständig und zeigte nach der Krystallisation aus heissem Benzin den Schmelzpunkt 77°, welcher sich bei wiederholtem Umkrystallisiren nicht änderte. Dies ist auch der Schmelzpunkt des reinen, durch Esterification erhaltenen Orthoesters. Die Alloverbindung schmilzt bei 86° und zeigt auch andere Krystallform.

Bei Anwendung von Aethylalkohol anstatt Holzgeist resultirt unter denselben Bedingungen ein dicker Syrup, der durch Einimpfen eines Krystalles von Alloäthylester nicht zum Festwerden gebracht werden kann. Nach der Destillation im Vacuum bleibt die Substanz syrupförmig, während der Alloester sofort erstarrt. Es liegt also der Orthoäthylester vor.

Höher siedende Alkohole brauchen nicht unter Druck digerirt zu werden, es genügt mehrstündiges Kochen mit dem Anhydrid. Ueber entsprechende Verbindungen soll später berichtet werden.

Darstellung der Natriumsalze des *o*-Methylesters und des *o*-Aethylesters.

15 g Camphersäureanhydrid wurden in ca. 50 ccm absolutem Methylalkohol gelöst und die einem Atom Natrium entsprechende Menge Metall ziemlich rasch eingetragen. Es resultirt eine klare, farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols das Natriumsalz als zerfliessliche, in Wasser ohne Rückstand lösliche Masse zurücklässt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wird mit Benzin ausgeschüttelt und der Extract zur Krystallisation gestellt. Es hinterblieben prachtvoll ausgebildete, centimetergrosse Krystalle des *o*-Methylesters, welche scharf bei 77° schmelzen.

Mittels Aethylalkohol erhält man auf demselben Wege den syrupförmigen, nicht erstarrenden *o*-Aethylester.

Lässt man anstatt Natrium eine Lösung von Natriumalkoholat auf das Gemisch von Anhydrid und Alkohol einwirken, so ist das Resultat dasselbe.

Hr. Cazeneuve machte in der Sitzung der Pariser Chemischen Gesellschaft vom 8. April 1892 die mündliche Mittheilung¹⁾, dass er den durch Verseifung des Diäthylesters der Camphersäure erhältlichen sauren Aethylester (also die Alloverbindung von Brühl) durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Camphersäurehydrid dargestellt habe. Diese Angabe beruht auf Irrthum. Es entsteht auf diesem Wege nicht die Alloverbindung, sondern, wie oben gezeigt wurde, die

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 7, 244, Procès verbal.

Orthoverbindung. Die Alloester können bisher auf keine andere Weise als durch Halbverseifung der Neutralester erhalten werden.¹⁾

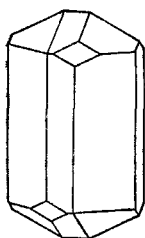
Die hier mitgetheilten Methoden zur Gewinnung der Orthoester werden sich vermuthlich auch auf mehratomige Alkohole ausdehnen lassen.

Bei dieser Gelegenheit mögen auch noch einige ergänzende Beobachtungen über die Krystallformen und Siedepunkte der sauren Camphersäureester registriert werden.

Der Orthomethylester kann, wie bereits berichtet worden ist²⁾, sowohl aus Wasser wie aus Ligroin in wohlausgebildeten, rautenförmigen Tafeln erhalten werden. Bei wiederholten Krystallisationen grösserer Mengen dieses, durch ein besonderes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Körpers wurden aus Ligroinlösungen noch zwei andere, auf den ersten Blick sehr verschiedene Formen beobachtet. Hr. Prof. Dr. Osann hat dieselben im hiesigen mineralogischen Institute gemessen und uns darüber folgende Mittheilung gemacht:

Camphersaures Orthomethyl.

Von dieser Substanz wurden 2 Typen von Krystallen erhalten:



1. Nach der c -Achse prismatische von rhombischem Habitus, deren Typus durch das Vorherrschen von $\infty P(110)$ bedingt ist. Ausserdem zeigen sie die Flächen $\infty P\check{\infty}(010)$, $\infty P\check{\infty}(100)$, $P(111)$, $P\check{\infty}(101)$, $\frac{2P2}{2}(211)$.

2. Nach $\infty P\check{\infty}(100)$ tafelförmige Krystalle von hexagonalem Habitus, derselbe wird hervorgebracht, dadurch dass $\infty P\check{\infty}(100)$ und $P\check{\infty}(101)$ ein scheinbar hexagonales

¹⁾ Während des Druckes der vorliegenden Mittheilung kam mir das Heft vom 23. Januar a. c. der Compt. rend. 116 zu, aus welchem p. 148 ersichtlich, dass Hr. Cazeneuve sich inzwischen ebenfalls davon überzeugt hat, dass man mittels Natriumalkoholaten keine Allo-, sondern Orthoester der Camphersäure erhält. Den o -Amylester erwähnt Hr. Cazeneuve als undestillirbaren Syrup, Hr. Stern hat in meinem Laboratorium den Körper in Krystallen erhalten, er soll später beschrieben werden. Die Isolirung der sauren Ester der Bernsteinsäure und Phtalsäure gelang Hrn. Cazeneuve nicht. Dies bietet jedoch keine Schwierigkeit und das einzuschlagende Verfahren ist aus der vorliegenden Mittheilung und einer folgenden über asymmetrische Bicarbonensäuren zu ersehen. Bei Anwendung der Alkohole anstatt der Alkoholate erhält man nämlich direct die sauren Ester, benutzt man aber die Natriumalkoholate zur Reaction, so können die freien Estersäuren aus den entstehenden Salzen ebenfalls leicht abgeschieden werden, nämlich durch Zerlegung mit wasserfreien starken Säuren.

²⁾ Diese Berichte 25, 1808 (1892).



Prisma $P(111)$ und $\infty P(110)$ eine scheinbar hexagonale Pyramide bilden.

Beide Arten von Krystallen zeigen im physikalischen Verhalten vollständige Uebereinstimmung. Auch die Differenzen der Winkel fallen in die Abweichungen, welche die Messungen an Krystallen einer Art aufweisen, so dass ihre Identität sicher ist. Den unten mitgetheilten Messungen wurden die Winkel des Typus 1 zu Grunde gelegt, da die Krystalle desselben im Allgemeinen die besseren sind.

Krystallsystem: rhombisch sphenoidisch hemiädrisch.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.7855 : 1 : 0.4949$.

Winkel:

	Gemessen	Berechnet
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 45^{\circ} 26'$	—
$111 : \bar{1}\bar{1}1$	$= 58^{\circ} 54'$	—
$110 : \bar{1}\bar{1}0$	$= 75^{\circ} 44'$	$76^{\circ} 18'$
$110 : 111$	$= 50^{\circ} 52'$	$51^{\circ} 18'$
$101 : \bar{1}01$	$= 64^{\circ} 22'$	$64^{\circ} 25'$

Die Abweichungen der gemessenen und berechneten Winkel sind recht bedeutende, ein Umstand, der sich aus dem sehr starken Schwanken der Winkel und der schlechten Beschaffenheit der Flächen besonders der Prismenzone ergibt. $2P\bar{2}$ ist an allen Krystallen des 1. Typus nur in sphenoidischer Ausbildung vorhanden, sie ist stets sehr matt, stark zugerundet oder zerfällt in mehrere Vicinalflächen. Ihr Symbol wurde bestimmt dadurch, dass sie in der Zone $111 : 101$ liegt und dann durch ihren Winkel zu 111 , der zu ca. 31° (Schimmermessung) bestimmt wurde. Aus dem Axenverhältniss berechnet sich dieser Winkel

$$111 : 211 = 30^{\circ} 24'$$

Das Symbol ist also mit grosser Wahrscheinlichkeit richtig.

Circularpolarisation in Lösung.

Die Krystalle spalten vollkommen nach $\infty P\check{\infty}(010)$. Optische Axenebene ist $\infty P\check{\infty}(100)$. $b = a$ ist spitze negative Bisectrix, so dass also

$$a = b, b = a', c = c \text{ ist.}$$

Die Bedingungen, von welchen die Bildung der einen oder der anderen der drei bisher beobachteten Krystallformen abhängt, sind nicht sicher festgestellt worden, wahrscheinlich spielt die verschiedene Zusammensetzung der als Krystallisationsmittel angewandten Ligroïne, vielleicht auch die Temperatur eine Rolle.

Camphersaures Allomethyl

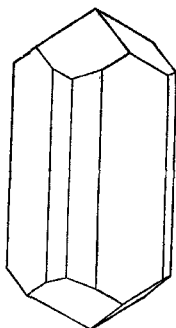
wurde früher¹⁾ nur aus wässrigen Lösungen krystallisiert erhalten, in langen, unvollständig ausgebildeten Spiessen. Seither gelang es, auch diesen Körper aus Ligroïn in schönen, messbaren Krystallen zu ziehen, über deren Form Hr. Prof. Osann die Güte hatte, uns das Folgende zu berichten:

¹⁾ Diese Berichte 25, 1806 (1892).

Camphersaures Allomethyl.

Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.7815 : 1 : 0.7609.

Beobachtete Formen: $\infty P \infty (010)$, $\infty P (110)$, $\infty P \bar{2} (210)$, $P \infty (101)$, $P \infty (011)$.

Krystalle stets prismatisch ausgebildet, $\infty P \infty$ und ∞P gross entwickelt, $\infty P \bar{2}$ schmal, $P \infty$ und $P \infty$ gewöhnlich im Gleichgewicht.

	Gemessen	Berechnet
$011 : 0\bar{1}1$	$= 74^\circ 32'$	—
$101 : \bar{1}01$	$= 88^\circ 27'$	
$110 : \bar{1}10$	$= 75^\circ 58'$	76°
$210 : \bar{2}10$	$= 42^\circ 46'$	$42^\circ 42'$

Optische Axenebene $\infty P \infty$; b ist spitze negative Bisectrix a; c = c, a = b. Winkel der optischen Axen klein. Spaltbarkeit nach $\infty P \infty$ schlecht, muschlicher Bruch.

Von den sauren Camphersäureestern ist unter Luftdruck kein einziger destillierbar, unter stark vermindertem Drucke gehen sie jedoch, bis auf den *o*-Aethylester, der auch dann eine partielle Zersetzung erleidet, unverändert über. Es wurden folgende Constanten festgestellt:

o-Methylester, Siedepunkt 198.5° bei 15 mm^1), Schmelzpunkt nach der Destillation wie vorher scharf 77° .

al-Methylester, Siedepunkt 193° bei 15 mm , Schmelzpunkt nach der Destillation unverändert bei 86° .

o-Aethylester, flüssig, Siedepunkt ca. 204° bei 14 mm , unter partiellem Zerfall in Anhydrid und Neutraester.

al-Aethylester, Siedepunkt 196.5° bei 13 mm , Schmelzpunkt nach der Destillation unverändert bei 57° .

Die Orthoester scheinen demnach allgemein um einige Grade höhere Siedepunkte zu besitzen als die Alloverbindungen.

Die im Vorstehenden mitgetheilte Synthese der Orthoester liefert zugleich ein neues und ein gewichtiges Argument zu Gunsten der Auffassung der Camphersäure als Bicarbonsäure. In der That unterscheidet sich das Camphersäureanhydrid in seinem Verhalten gegen Alkohole in nichts von den Anhydriden anderer, ganz unzweifelhafter Bicarbonsäuren, wie z. B. von demjenigen der Methylbernsteinsäure. Ueber die diesbezüglichen Beobachtungen wird in einer folgenden Arbeit über asymmetrische Bicarbonsäuren berichtet werden. Wenn

¹⁾ Diese Berichte 25, 1808 ist irrtümlich der Siedepunkt 223° bei 21 mm angegeben.

dagegen die Camphersäure, nach der Anschauung des Hrn. Friedel, eine Ketoxymonocarbonsäure wäre, so würde das Camphersäureanhydrid ein Lacton darstellen. Dass aber Lactone durch Erwärmung mit Alkoholischen Ester liefern, ist bisher noch nie beobachtet worden.

Es ist vor Kurzem gezeigt worden¹⁾, dass keine einzige der für die Ketogruppe charakteristischen Reactionen bei der Camphersäure oder deren Anhydrid zutrifft. Ebenso versagen aber auch alle diejenigen Reactionen, welche die Anwesenheit eines alkoholischen oder Phenolhydroxyls bezeichnen.

Die Camphersäure selbst liefert bekanntlich bei der Behandlung mit Chloracetyl kein Acetylderivat, sondern geht in das Anhydrid über. Noch auffallender ist es, dass der Orthoäthylester der Camphersäure, welcher nach Friedel noch ein alkoholisches Hydroxyl enthalten soll, mit Chloracetyl ebensowenig eine Acetylverbindung, sondern unter Bildung von Chloräthyl und Essigsäure wieder nichts anderes als Camphersäureanhydrid liefert²⁾.

Es wurde nun neuerdings versucht, ob durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumsalze der sauren Camphersäureester Acidylderivate erhältlich sind.

Sowohl der ortho- wie der allo-Methylester nehmen, in Toluol oder Xylol gelöst, ein Atom Natriummetall auf. Gegen Chloracetyl wie gegen Chlorbenzoyl verhalten sich beide Natriumsalze gleich: aus keinem ist ein Acetyl- oder ein Benzoylderivat zu erhalten.

Da somit in der Camphersäure weder eine Ketogruppe, noch auch ein alkoholisches Hydroxyl durch irgend eine Thatsache beglaubigt werden kann, vielmehr das ganze Verhalten der Camphersäure demjenigen der Bernsteinsäure, der Phtalsäure und anderer Orthobicarbonsäuren entspricht, ist wohl auch kaum eine gleichartige Structur in Abrede zu stellen.³⁾

II. Ueber das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäureester.

Beim Erwärmen gleicher Moleculargewichte von Phenylhydrazin und camphocarbonsaurem Aethyl entsteht, wie früher mitgetheilt wurde⁴⁾, unter Austritt von Aethylalkohol ein Additionsproduct von

¹⁾ Diese Berichte 25, 1788 (1892).

²⁾ Diese Berichte 24, 3411 (1891).

³⁾ Ein weiteres und schlagendes Argument für die Auffassung der Camphersäure als Orthobicarbonsäure hat kürzlich (diese Berichte 26, 58 und 241 [1893]) Hr. Angeli und Hr. Manasse geliefert, indem sie den Nitrosocampher C_8H_{14} $\left\langle \begin{array}{l} C=NOH \\ CO \end{array} \right.$ durch einfache Umlagerung direct in das Imid

der Camphersäure C_8H_{14} $\left\langle \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$ überführten.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 3395 (1891).

der Formel $C_{17}H_{22}N_2O_2$. Ob dasselbe das Hydrazid der Camphocarbonsäure darstellt, oder das mit 1 Mol. Wasser krystallisierende Pyrazolon $C_{17}H_{20}N_2O + H_2O$ war damals unentschieden geblieben. Die folgenden Versuche sind grösstentheils von Herrn Hans Vogt-herr ausgeführt worden.

Es zeigte sich zunächst bei wiederholten Krystallwasserbestimmungen, dass der früher für die Formel $C_{17}H_{20}N_2O + H_2O$ gefundene Gewichtsverlust ein zufälliger gewesen ist. Denn die Gewichtsabnahme beim andauernden Erwärmen des Körpers auf ca. 100° lässt keine Grenze erkennen und es tritt offenbar eine tiefer greifende Zersetzung ein. Demnach fällt der Hauptgrund zur Annahme der obigen Formel mit 1 Mol. Krystallwasser fort und das Product ist nicht als Pyrazolon, sondern als Hydrazid aufzufassen. Hierfür scheint auch das physiologische Verhalten zu sprechen.

Bei den Versuchen des Umkrystallisirens aus verschiedenen Lösungsmitteln ergab sich nun das überraschende Resultat, dass das Präparat, trotz des ziemlich constanten Schmelzpunktes von $132-134^{\circ}$, kein einheitliches ist, sondern aus zwei verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körpern besteht.

Das Product der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Camphocarbonsäureester ist in den meisten Solventien löslich, es tritt aber in fast allen Rothfärbung ein und es ist sehr schwer, wohlausgebildete Krystalle zu erzielen. Vollkommen farblos bleiben nur die Lösungen in verdünnter Essigsäure und in Ligroin. Aus der heissen Essigsäurelösung erhält man hübsche, farblose, anscheinend gleichartige Schüppchen. Das einzige Lösungsmittel, welches ausgebildete Krystalle liefert und dadurch das Vorhandensein von zwei verschiedenen Körpern erkennen liess, ist Petroleumäther (Benzin). Leider ist aber die Substanz darin äusserst schwer löslich, auch in der Siedehitze, und ferner weicht das Lösungsvermögen und die Krystallisationsfähigkeit verschiedener Benzinsorten, je nach der Zusammensetzung sehr ab, was gleichfalls die Arbeit bedeutend erschwerte.

Aus kochenden Benzinlösungen scheiden sich zunächst mehr oder weniger ausgebildete Krystallkörner, anscheinend Rhomboëder aus, nach einiger Zeit feine Nadeln. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation und Absieben der gröberer Körner gelingt endlich, wenn auch sehr mühsam, eine Trennung der beiden Körper, von welchen der nadelförmige in untergeordneter Menge vorhanden ist.

Die Körner, von der Grösse eines Sandkornes bis zu etwa 2 mm Durchmesser, besitzen den Schmelzpunkt von 137° , während die Nadeln bei $126-127^{\circ}$ schmelzen. Wiederholte Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen ergaben, dass die beiden Substanzen gleiche, auf die Formel $C_{17}H_{22}N_2O_2$ passende Zusammensetzung be-

sitzen. Es liegen also wahrscheinlich zwei stereochemische Modificationen von Camphocarbonsäurephenylhydrazid vor, was bei einem Campherderivat nicht Wunder nehmen kann.

Gegenüber starker Salzsäure verhalten sich beide Körper gleich. Sie lösen sich darin beim Aufkochen leicht, und nach wenig Minuten scheidet sich plötzlich und massenhaft eine weisse, krystallinische Substanz aus, aus Alkohol umkrystallisirbar, vermuthlich das salzsaure Salz des entsprechenden Pyrazolons.

Sobald die Untersuchung dieser Verbindungen weiter fortgeschritten sein wird, sollen detaillirtere Mittheilungen folgen.

Heidelberg, im Januar 1893.

59. A. Pinner: Ueber Nicotin. Die Constitution des Alkaloids.

(Vorgetragen vom Verfasser am 9. Januar.)

[V. Mittheilung.]

Vor einigen Monaten habe ich der Gesellschaft mitgetheilt (diese Berichte 25, 2807), dass bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin je nach den Versuchsbedingungen zwei gebromte Producte entstehen, von denen das erstere bereits von Huber (Ann. d. Chem. 131, 257), wenn auch auf unpraktischem Wege, dargestellt und näher untersucht worden war. Ich habe damals nachgewiesen, dass der Verlauf der Reaction in der Weise sich vollzieht, dass je 10 Atome Brom auf 1 Mol. Nicotin einwirken und 6 Mol. Bromwasserstoffsäure entstehen, während 2 Br in das Mol. des Nicotins eingehen, zwei andere mit der gebromten Base lose verbunden sind. Da Hr. Huber dem Bromproduct die Formel $C_{10}H_{12}Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$ beilegte und dasselbe als Perbromid des Dibromnicotins auffasste, so habe ich, in der Annahme, die von Huber mit der freien Base ausgeführten Analysen seien einigermaassen verlässlich und nur in Bezug auf den Wasserstoffgehalt nicht richtig interpretirt, um diese Formel mit den von mir gefundenen Thatsachen in Einklang zu bringen, die Zusammensetzung $C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2$, gemäss der Gleichung: $C_{10}H_{14}N_2 + 10 Br = C_{10}H_8Br_2N_2 \cdot HBr \cdot Br_2 + 5 HBr$ angenommen, zumal da ich bei verschiedenen Analysen dieses »Perbromids« stets weniger Wasserstoff gefunden habe, als die Huber'sche Formel verlangt. Allein im weiteren Verlauf der Untersuchung bin ich wegen mancher eigenthümlichen Erscheinungen genöthigt gewesen, auch die von Huber benutzten Analysenresultate der freien Base anzuzweifeln. Ich habe deshalb die freie Base und aus derselben mehrere Derivate dargestellt und durchanalysirt. Hierbei hat es sich herausgestellt, dass die ge-