

so leicht eintretende Abspaltung von salpetriger Säure unter der Einwirkung des Alkalis auf das Vorliegen eines Salpétrigesters hin. Die Bildung von Chlorisonitrosoaceton aus der Verbindung, sowie aus dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf Aceton durch Salzsäure, erklärt sich dann ohne weiteres.

3. Durch Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Oel entsteht das dem eben beschriebenen Oxim entsprechende Hydrazon,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{NOH} \cdot \text{ONO}$ , neben geringen Mengen eines bei etwa  $177^\circ$  sich zersetzenden Hydrazons.

Das erstere wird aus der ätherischen Lösung durch Petroläther in mehrere Centimeter langen, durchsichtigen bernsteingelben Prismen und Tafeln abgeschieden. Dieselben enthalten Krystalläther; sie verwittern an der Luft sofort zu undurchsichtigen schwefelgelben Pseudomorphosen.

Der Zersetzungspunkt liegt bei  $125^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$ .

Procente: C 48.65, H 4.50, N 25.23.

Gef » » 48.25, » 4.80, » 25.42.

Mit dieser kurzen Mittheilung möchten wir die Bitte an die Herren Fachgenossen verbinden, uns das Studium der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton noch für einige Zeit zu überlassen. Wir beabsichtigen ferner die Einwirkung der Salpetersäure unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen auch auf einige andere gesättigte Ketone, Aldehyde und Säuren der Fettreihe auszudehnen, um dadurch womöglich einen tieferen Einblick in den Mechanismus der durch Salpetersäure bewirkten Oxydationen zu gewinnen.

Leipzig, I. Chemisches Laboratorium der Universität, am 14. März 1893.

## 125. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

[Aus dem I. chem. Universitäts-Laboratorium zu Wien.]

(Eingegangen am 16. März.)

In seiner 4. Abhandlung »Ueber Nicotin« (diese Berichte 25, 2819) schreibt Pinner:

»Eines aber ist 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 aber dieser zweite kein hydrirter Pyridinring ist, sondern dass am Stickstoff eine Methylgruppe sich befindet . . . etc.«

Und an anderer Stelle (diese Berichte 26, 293—294):

»Das zweite Stickstoffatom muss mit Methyl verbunden sein, folglich ist es unmöglich, dass das Nicotin von einem Dipyridin sich herleite.«

Herr Pinner musste meine kurze Abhandlung »Zur Constitution des Nicotins« (diese Berichte 24, 326—329) wohl kennen, da dieselbe in der Sitzung vom 31. Januar 1891 von ihm selbst der Gesellschaft mitgetheilt wurde, und hat offenbar nur vergessen anzuführen, dass in der erwähnten Publication von mir zuerst bestimmte Gründe gegen die Auffassung des Nicotins als Dipyridylderivat vorgebracht wurden.

Herr Pinner hat nun in jüngster Zeit für das Nicotin auf Grund einiger sehr interessanter Reactionen eine Formel aufgestellt, nach der dasselbe als Condensationsproduct von Pyridin mit Methylpyrrolidin erscheint, und sagt selbst, dass dagegen zwei Thatsachen angeführt werden können. 1. Die Nichtabspaltbarkeit von Methyl durch Salzsäure und Jodwasserstoffsäure, 2) Die Eigenschaften des (vor längerer Zeit) von Liebrecht erhaltenen Reductionsproductes  $C_{10}H_{20}N_2$ , welches eine Diimidbase ist.

Schliesslich sagt Pinner (diese Berichte 26, 295):

»Wenn auch vorläufig an der Richtigkeit der Angaben von Liebrecht nicht zu zweifeln ist, ist es doch nothwendig, diese Verbindung nochmals und eingehender zu studiren. Mit Versuchen nach dieser Richtung bin ich beschäftigt.«

Doch habe ich in einer Abhandlung »Ueber das  $\alpha\beta$ -Dipiperidyl« (Monatshefte für Chemie 13, 330—343) mich schon mit diesem Gegenstand beschäftigt und konnte die Angaben Liebrecht's nicht bestätigen, vielmehr erwies sich, dass Liebrecht's Dipiperidyl gar nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von Basen sei.

Ich habe mir die weitere Fortsetzung dieser Untersuchung ausdrücklich reservirt, und wenn ich auch noch immer nicht zum Abschluss gekommen bin, so kann ich doch schon manches über den Gegenstand mittheilen.

Das bei der Reduction von Nicotin mit Alkohol und Natrium entstehende Basengemisch besteht aus einer ziemlich geringen Menge mit Wasserdampf nicht flüchtiger Substanz, welche wahrscheinlich aus 2 Molekülen Nicotin entstanden ist, indem nämlich vorauszusehen, dass bei in der  $\gamma$ -Stellung nicht substituirtten Pyridinderivaten sich neben der reducirenden auch die condensirende Wirkung des metallischen Natriums geltend machen dürfte.

Ammoniak entsteht in ganz geringer Menge; nur 0.6—0.7 pCt. des im Nicotin enthaltenen Stickstoffs wurden (in Form von Salmiak) gewonnen.

Methylamin und andere ganz leicht flüchtige Basen entstehen nicht.

Die Hauptmasse des Reactionsproducts ist mit Wasserdämpfen flüchtig und zwar haben die später übergelassenen Partien mit Salz-

säure eingedampft Neigung zu krystallisiren, die den früheren Partien abgeht.

Durch mehrmaliges fractionirtes Destilliren mit Wasserdampf lässt sich eine beträchtliche Menge eines krystallisirenden Hydrochlorates erhalten, das auf Thonplatten abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Es ist Octohydronicotinchlorhydrat. Die (aus den Thonplatten ausgekochten) Mutterlaugen mit den ersten Fractionen wieder vereint und auf Zusatz von Kali mehrfach mit Wasserdampf übergetrieben lassen in den späteren Partien neue Mengen dieser Base übergehen.

Auf diese Weise werden, wenn auch mühsam, beträchtliche Mengen des Hydrochlorates des Octohydronicotins gewonnen und zwar in ganz reinem Zustand.

Aus den salzsauren Mutterlaugen kann durch Platinchlorid oder mittels Pikrinsäure eine andere Base oder vielmehr ein Basengemisch gewonnen werden.

Obwohl die Trennung dieses Gemisches in einen Körper  $C_{10}H_{20}N_2$  und  $C_{11}H_{22}N_2$  gelungen ist, will ich mich hier mit diesen beiden Substanzen nicht befassen, da die Untersuchung noch nicht vollendet ist und insbesondere die Entstehung eines Körper mit 11 Kohlenstoffatomen aus dem Nicotin, obwohl analytisch völlig sichergestellt, einer Erklärung bedarf, die um so schwerer zu geben ist, als das als Ausgangsmaterial verwendete Nicotin, mit Pikrinsäure fractionirt gefällt, sich als einheitlich erwies (Schmp. aller Fractionen 218—219°).

Aus den Mutterlaugen der Chloroplatinate dieses Basengemisches lassen sich noch beträchtliche Mengen Octohydronicotin gewinnen.

Im ganzen ist die Ausbeute an dieser Base eine recht gute; fast 40 pCt. des Nicotins werden als Octohydronicotin gewonnen.

Das salzsaure Salz dieser Base ist in Wasser äusserst löslich, mässig in Alkohol, nicht in Aether und ist völlig luftbeständig, es schmilzt bei 201—202° unzersetzt.

Die Analysen ergaben in 100 Theilen:

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{22}N_2(HCl)_2$ .

Procents: C 49.38, H 9.89, Cl 29.18, N 11.53;

Gef. » » 49.20, 49.11; » 10.07, 9.99; Cl 29.16, » 11.60.

Das Salz reagirt auf Lakmus neutral; die Zahl 11.60 pCt. für den Stickstoffgehalt wurde titrimetrisch ermittelt.

Mit Platinchlorid entsteht eine ziemlich schwerlösliche Fällung des krystallinischen Chloroplatinates vom Schmelzpunkt 202° (unter Zersetzung) und berechnetem Platingehalt.

Mit Goldchlorid fällt anfangs ölig, bald erstarrend das Aurat, in gelben, schwerlöslichen Blättchen krystallisirend, unter Wasser schmelzbar, im trocknen Zustand bei 142° schmelzend.

Beim Umkrystallisiren tritt geringe Zersetzung ein und wird der Schmelzpunkt auf 138—140° herabgedrückt.

Die freie Base, aus dem Chlorhydrat durch Kali abgeschieden und sorgfältig getrocknet, destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen unzersetzt bei 259—260° corrigirt.

Die Analyse des farblosen Oels ergab in 100 Theilen:

Analys e: Ber. für  $C_{10}H_{22}N_2$ .

Procente: C 70.59, H 12.94.

Gef. » » 70.44, » 12.95.

Das Pikrat des Octohydronicotins fällt als nur langsam erstarrendes Oel. Die feste Substanz schmilzt erst bei 285°, doch ist der Schmelzpunkt sehr von der Raschheit des Erhitzens abhängig, da schon weit früher Zersetzung eintritt.

Wird das Octohydronicotinhydrochlorat im reinen trockenen Salzsäurestrom über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so kann bis 280° über durch Quecksilber abgesperrem Wasser nichts aufgefangen werden, nur nimmt das Wasser einen eigenthümlichen scharfen Geruch an.

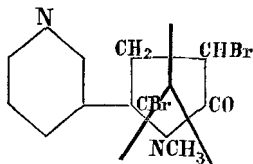
Erhitzt man über freier Flamme höher, so geht unter Aufschäumen ein Gas weg, welches aufgefangen sich als in Wasser ziemlich löslich und mit grüner Flamme brennbar erwies, also offenbar Chlormethyl.

Ich konnte nur die Hälfte der berechneten Menge erhalten, da die Substanz bei der hohen Temperatur durch Wegsublimiren sich der Reaction entzog.

Als ich dadurch ermuthigt, den Versuch in ganz gleicher Weise mit Nicotin selbst anstellte, zeigte sich, dass auch aus diesem, entgegen den Resultaten früherer Untersuchungen, Chlormethyl in beträchtlicher Menge abspaltbar sei.

Dieser Nachweis von an Stickstoff gebundenem Methyl scheint mir auch nach der durch Hrn. Pinner ausgeführten Abspaltung von Methylamin aus Dibromcotinin und Dibromticonin eine gewisse Wichtigkeit zu besitzen, weil letztere meiner Ansicht nach keinen stringenten Beweis für an Stickstoff gebundenes Methyl darbietet.

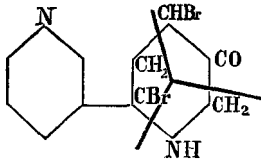
Bei Zugrundelegung der von Pinner für das Dibromcotinin aufgestellten Formel:



muss, damit aus dieser Substanz durch Wasseraddition Methylamin, Oxalsäure und ein Pyridinderivat mit 7 Kohlenstoffen entstehe, die Spaltung an den durch Striche bezeichneten Stellen stattfinden, also wie man sieht auch zwischen einem  $CHBr$  und benachbarten  $CH_2$ .

Ich glaube aber, dass man wohl mit demselben Rechte, mit dem man eine derartige Spaltung als an einer Stelle des Moleküls möglich annehmen kann, dieselbe auch als an zwei Stellen denkbar annehmen muss.

Dann aber genügt auch die alte Dipyridylformel:

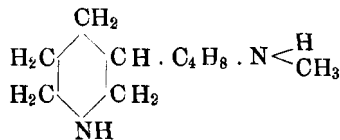


bei der durch Anlagerung von Wasser an die bezeichneten Stellen genau dieselben Reactionsproducte zu erwarten sind.

Ebendasselbe gilt vom Dibromticonin und dessen Spaltung in Methylamin, Malonsäure und Nicotinsäure. Die Abspaltung von Chlor-methyl durch Salzsäure hingegen (sowie andere früher von mir erwähnte Gründe) lassen die Möglichkeit, dass das Nicotin Hexahydrodipyridyl sei, ausgeschlossen.

Speciell gegen die von Pinner aufgestellte Nicotinformel scheint mir die von mir festgestellte reichliche Bildung von Octohydrnicotin durch Reduction des Nicotins mittels Natrium und Alkohol zu sprechen.

Dieser Körper muss eine entwickelte Seitenkette besitzen, seine Formel ist

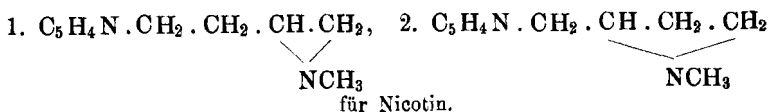


zu schreiben.

Bisher bekannte Thatsachen lassen es als sehr unglauwürdig erscheinen, dass ein Pyrrolring unter den Versuchsbedingungen gesprengt werde.

Während nun diese Thatsache gegen einen geschlossenen beständigen Ring spricht, wird man eine Ringschliessung in der zweiten Hälfte des Nicotinmoleküls wohl kaum von der Hand weisen können, wenn, wie höchst wahrscheinlich, das Nicotin eine ditertiäre Base ist. Es bleibt dann nur übrig, einen geschlossenen Ring, bestehend aus 2 resp. 3 Kohlenstoffatomen und einem Stickstoffatom anzunehmen.

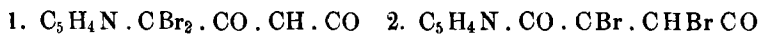
Die Formeln des Nicotins, Dibromticonins und Dibromticonis wären dann folgende:





$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$   
 für Dibromcotinin.

$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$



$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$   
 für Dibromticonin.

$\swarrow$   $\searrow$   
 $\text{NCH}_3$

Diese Formeln werden der Bildung von Methylamin und Oxalsäure resp. Malonsäure durch Wasseraddition ebenso gerecht wie die von Pinner aufgestellte, haben aber vor dieser den Vorzug, dass die Aufspaltung durch nascirenden Wasserstoff viel leichter erklärlich erscheint, als bei Annahme eines beständigen Pyrrolidinkerns.

Dass in den Formeln für Dibromcotinin und Dibromticonin die Bromatome verschieden gruppirt sind, ist um so weniger ein Hinderniss, als Pinner selbst nicht im Stande war, aus Dibromcotinin Dibromticonin zu erhalten.

Die aus salzsaurem Octohydronicotin durch Abspaltung von Chlormethyl erhaltene Base scheint secundär-primärer Natur zu sein, und ich hoffe, dieselbe in einen Alkohol überführen zu können. Versuche zu diesem Zweck sind im Gange, ebenso die Untersuchung des nach Abspaltung von Chlormethyl aus Nicotin selbst hinterbleibenden Rückstandes.

### 126. Emil Fischer. Ueber Adonit, einen neuen Pentit.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 13. März.]

Vor einigen Wochen sandte mir Hr. E. Merck in Darmstadt ein schön krystallisirtes Präparat, welches aus Adonis vernalis gewonnen war und deshalb von ihm Adonit genannt wurde. Die Eigenschaften desselben sind in dem Jahresbericht derselben Firma für 1892 beschrieben. Da diese Monographie nicht zu der allgemein zugänglichen Litteratur gehört, so lasse ich mit Einwilligung des Hrn. Merck die betreffende Mittheilung hier wörtlich folgen.

»Der reine Adonit ist in Wasser ungemein leicht löslich, die Lösung schmeckt anfänglich süß, doch verschwindet der Eindruck des Süßens rasch und hinterlässt auf der Zunge ein gewisses, stumpfes Gefühl. Aus concentrirten wässrigen Lösungen erhält man derbe, centimetergrosse, wasserklare Prismen; aus Alkohol, worin Adonit nur in der Wärme leicht löslich ist, kurze, weisse Nadeln, die sich nicht in Aether und Petroläther lösen. Sowohl die aus Wasser wie