

gekühlter rauchender Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe unter Entwicklung von Salzsäure. Die Flüssigkeit nimmt allmählich den Geruch der schwefligen Säure an und hat nach 24 Stunden das Vermögen, Fehling'sche Lösung zu reduciren, gänzlich eingebüsst. Wird dieselbe dann mit Wasser verdünnt und mit Alkali übersättigt, so scheidet sich eine Base ab, welche durch Ausäthern leicht isolirt werden kann und die Eigenschaften des Isochinolins besitzt.

Für die Analyse diente das Chloroplatinat, welches aus der Rohbase direct rein erhalten wird.

Im lufttrockenen Zustande zeigte dieselbe die Zusammensetzung $(C_9H_7N)_2H_2PtCl_6 + 2H_2O$, welche für das Isochinolinchloroplatinat angegeben ist.

Analyse: Ber. Procente: H_2O 5.0, Pt 27.8.

Gef. » » 5.1, » 27.6.

Das Krystallwasser entweicht, wie bisher unbekannt war, schon beim mehrtägigen Stehen über Schwefelsäure vollständig.

Der Vergleich des Salzes mit einem Präparate anderer Herkunft, welches ich Hrn. S. Gabriel verdanke, ergab auch völlige Uebereinstimmung in Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit. Die Entstehung des Isochinolins aus dem Benzylamidoaldehyd ist ein complicirter Vorgang. Ausser der Wasserabspaltung findet offenbar eine Oxydation statt, welche durch die rauchende Schwefelsäure bewirkt wird.

Denn verwendet man an Stelle derselben gewöhnliche concentrirte Säure, so entsteht ohne Entwicklung von schwefliger Säure eine andere, ebenfalls mit Wasserdampf leicht flüchtige Base, welche vielleicht ein Hydroisochinolin ist.

Die condensirende Wirkung der rauchenden Schwefelsäure hat sich auch bei dem Benzoylacetamin bewährt. Dasselbe liefert bei dieser Behandlung in reichlicher Menge ein schön krystallisirendes, unzersetzt destillirendes Product, welches in Alkalien unlöslich und von dem Isocarbostryl ganz verschieden ist. Weitere Mittheilungen über die hier skizzirten Reactionen werden bald folgen.

144. A. Pinner: Ueber Nicotin.

[6. Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. März.)

In dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte (S. 628) veröffentlicht Hr. Fritz Blau unter dem Titel: »Zur Constitution des Nicotins eine längere Abhandlung, deren Hauptinhalt eine Polemik gegen meine beiden letzten Mittheilungen über das Nicotin darstellt. Hr. Blau

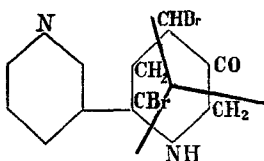
fühlt sich verletzt, weil ich seinen Namen nicht genannt, als ich die Unhaltbarkeit der bisher geläufigen Auffassung der Constitution des Nicotins als eines hydrirten Dipyridylderivates nachwies. Denn ich »musste« seine kurze Abhandlung in diesen Berichten (24, 326—329) kennen, weil ich sie selbst in der Gesellschaftssitzung mitgetheilt habe, ausserdem hatte Hr. Blau in den Monatsheften (13, 330) eine ausführliche Abhandlung veröffentlicht, in welcher die Untersuchung des $\alpha\beta$ -Dipiperidyls und eine kurze Bemerkung über die Nichteinheitlichkeit des von Liebrecht zuerst studirten Reductionsproductes des Nicotins mitgetheilt und lediglich einer Base $C_{11}H_{22}N_2$ Erwähnung gethan wird.

Trotzdem habe ich nur »vergessen« anzuführen, dass Hr. Blau bereits bestimmte Gründe gegen die Auffassung des Nicotins als Dipyridylderivat vorgebracht hat.

Ich bedaure sehr, den Unwillen des Hrn. Blau erregt zu haben. Allein ich habe in meinen letzten beiden Abhandlungen die bisher für das Nicotin aufgestellten Constitutionsformeln gar nicht zur Discussion gestellt, sonst würde ich vielleicht den Namen des Hrn. Blau genannt haben, wahrscheinlich aber hätte ich ihn auch dann nicht genannt, denn seine sonst recht interessanten Arbeiten hatten bisher für Aufstellung einer Constitutionsformel des Nicotins nicht den geringsten Anhalt geliefert.

Ausserdem habe ich Hrn. Blau beleidigt, weil ich in meiner letzten Mittheilung sagte: »Wenn auch an der Richtigkeit der Angaben von Liebrecht vorläufig nicht zu zweifeln ist, ist es doch nothwendig, diese Verbindung (nämlich die Nitrosoverbindung des Hexahydronicotins) eingehender zu studiren. Aber Hr. Blau hatte bereits in den Monatsheften (a. a. O.) angegeben, dass er sich mit dem Reductionsproduct des Nicotins beschäftige. Nun will ich gestehen, dass ich die Thatsache, dass Hr. Blau die Reductionsproducte des Nicotins untersucht, nicht im Gedächtniss hatte, als ich jene Worte schrieb. Aber selbst in diesem Falle würde ich keinen Anstand genommen haben, mich persönlich davon zu überzeugen, ob das Reductionsproduct des Nicotins (ich meine das bei der Reduction entstehende Hauptproduct) eine Dinitrosoverbindung bildet, überhaupt eine Diimidobase ist. Denn mir kam es lediglich darauf an, alle meiner Auffassung der Constitution des Nicotins scheinbar entgegenstehenden Thatsachen aufzuklären. Ich glaube dieses Recht für mich wohl in Anspruch nehmen zu dürfen. Eine selbständige Untersuchung des hydrirten Nicotins lag und liegt mir völlig fern.

Hr. Blau glaubt ferner, dass meine Versuche keinen vollen Beweis für das Vorhandensein der NCH_3 -Gruppe im Nicotin und seinen nächsten Derivaten liefern und meint, zur Entstehung von Methylamin aus Dibromcotinin genüge auch die Formel:



Aus einer solchen Substanz soll durch Wasseraddition Methylamin u. s. w. entstehen. Nun habe ich verschiedentlich hervorgehoben, dass sowohl aus Dibromcotinin als auch aus Dibromticonin bei der Zersetzung mit Alkalien bei verhältnissmässig niedriger Temperatur ausschliesslich Methylamin, kaum Spuren von Ammoniak entstehen. Wenn das nach dem jetzigen Standpunkt unseres Wissens nicht vollständig das Vorhandensein von mit Stickstoff verbundenem Methyl beweist, wenn auch unter diesen Umständen das Methyl nicht bereits existirend, sondern aus CH_2 sich bildend angenommen werden darf, was übrigens eine ohne Beispiel dastehende Reaction voraussetzt, dann freilich ist es überhaupt überflüssig, aus Reactionen Schlüsse auf die Constitution einer Substanz zu ziehen.

Eigenthümlich ist es, dass Hr. Blau jetzt seine Beobachtung, dass salzsaures Nicotin beim Erhitzen über freier Flamme Chlormethyl abspaltet (er giebt nicht an, in welcher Weise er das mit Sicherheit festgestellt hat) als vollgültigeren und überzeugenderen Beweis für das Vorhandensein des NCH_3 in Nicotin ausgiebt, während er in den Monatsheften als feststehend anführt, dass das Nicotin keine am Stickstoff gebundenen Alkylgruppen enthält. Es ist bedauerlich, dass Hr. Blau seine Beobachtung erst gemacht hat, nachdem das Vorhandensein eines NCH_3 im Nicotin bereits bekannt geworden war.

Was die Constitution des Nicotins betrifft, so habe ich in meiner letzten Abhandlung ausdrücklich erwähnt, dass meine bisherigen Versuche nur das Vorhandensein einer Stickstoffmethyl-Gruppe und eines Complexes von neun Kohlenstoffatomen mit einem Stickstoffatom ergeben haben, dass die Vertheilung der Wasserstoffatome noch nicht aufgeklärt ist und späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben muss. Ich will deshalb nicht darüber streiten, ob die von mir aufgestellte vorläufige Constitutionsformel oder die ein wenig von derselben abweichende, welche Hr. Blau jetzt auf Grund meiner Untersuchungen aufstellt, der Wahrheit näher kommt. Denn aus den bis jetzt bekannten Thatsachen kann ein sicherer Schluss nicht gezogen werden auf die Bindestelle des Stickstoffmethyls mit dem Complex $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$.

Dagegen ist es erfreulich, dass die mehrerwähnte Mittheilung des Hrn. Blau den schwersten Einwurf gegen die neu aufgestellte Constitutionsformel des Nicotins, dass nämlich bei der Reduction des Alkaloïds eine Diimidbase entsteht (was durch meine eigenen, weiter unten mitgetheilten Erfahrungen bestätigt wird), durch Con-

staturung der Entstehung des Octohydronicotins unter den Hydrirungsproducten zum grossen Theil beseitigt hat.

Ich selbst habe eine kleine Quantität Nicotin nach der Ladenburg'schen Methode hydrirt und das bei 250—252° siedende Product zur Darstellung des von Liebrecht bereits beschriebenen Nitrosoderivats und einer Benzolsulfonverbindung benutzt. Denn gerade die letztere sollte Aufschluss über die Natur der beiden Stickstoffatome verschaffen, da nach Hinsberg tertiäre Basen gar nicht mit Benzolsulfonchlorid reagiren, secundäre Basen mit dem Chlorid eine in Alkalien unlösliche, primäre eine alkalilösliche Verbindung liefern. Es musste deshalb, wenn das hydrirte Nicotin ein Imid- und ein Nitrilstickstoff enthielt, nur ein Benzolsulfonchloridmolekül in Reaction treten, wenn es zwei Imidstickstoffe enthielt, so musste eine alkalionlösliche, zwei Benzolsulfonreste besitzende Verbindung sich bilden u. s. w. Ich habe thatsächlich eine Dinitrosoverbindung und eine zwei Benzolsulfonreste enthaltende alkalionlösliche Substanz erhalten. Mein hydrirtes Nicotin hat, soweit aus den Analysen ein Schluss zu ziehen erlaubt ist, wohl ganz oder wenigstens der Hauptmasse nach aus Hexahydronicotin bestanden.

Nitrosohexahydronicotin. Setzt man zu einer Lösung von salzsaurem Hexahydronicotin etwa das Doppelte der berechneten Menge von Natriumnitrit, so trübt sich langsam die Flüssigkeit und scheidet allmählich ein gelbliches Oel ab. Dieses Oel wurde einmal mit alkoholhaltigem Aether aus der wässrigen Flüssigkeit entfernt und der Aether durch anhaltendes Erwärmen auf ca. 50° verjagt, ein zweites Mal durch Filtration durch ein genässtes Filter von der Lösung getrennt. Bei beiden zeigte die Analyse der nicht weiter gereinigten Substanz, dass eine Dinitrosoverbindung vorlag und, obwohl die Zahlen nicht ganz scharf stimmen, dass sie die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ besass:

Analyse: Ber. Procente: C 51.06, H 8.09, N 23.83.

Gef. » » 51.05, » 8.34, » 24.25.

Phenylsulfonhexahydronicotin $C_{10}H_{18}N_2 \cdot (C_6H_5SO_2)_2$. Liebrecht hat vergeblich sich bemüht, Acetyl- bzw. Benzoylverbindungen des Hexahydronicotins in fassbarer Form darzustellen. Dagegen gelingt es sehr leicht mit Hülfe von Phenylsulfonchlorid, ein schön krystallisirtes Product obiger Zusammensetzung zu erhalten. Uebergiesst man Hexahydronicotin (2 g) mit verdünnter Natronlauge und fügt in einzelnen Antheilen etwa 5 g Phenylsulfonchlorid hinzu, indem man nach jedesmaligem Zusatz heftig umschüttelt, so erhält man ein dickes zähes Harz, welches mit Wasser gewaschen und in warmem Alkohol gelöst sehr bald in farblosen kleinen Prismen auskrystallisirt. Die Verbindung ist im harzigen Zustande sehr leicht in Alkohol löslich, in krystallisirtem Zustande in der Wärme, ziemlich, in der Kälte sehr schwer löslich und schmilzt bei 133—134°.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{18}N_2(C_6H_5SO_2)_2$
 Procente: N 6.25, 'S 14.29.
 Gef. » 6.38, » 14.81.

Da diese Verbindung in Alkalien unlöslich ist, enthält das Hexahydronicotin beide Stickstoffatome als Imide.

Auf Grund der Analyse der Nitroverbindung habe ich das von mir verwendete Reductionsproduct des Nicotins als Hexahydronicotin bezeichnet. Die Darstellung desselben geschah genau nach den Angaben von Liebrecht. Obwohl Hr. Blau in der mehrerwähnten Abhandlung angiebt, dass neben Hexahydronicotin noch Octohydronicotin und eine Base $C_{11}H_{22}N_2$ entstehen, so dürfte man doch annehmen, dass unter gewöhnlichen Verhältnissen das Hexahydronicotin das Hauptproduct der Reduction des Nicotins mit Natrium bildet.

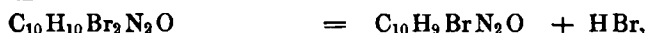
Zum Schluss sei noch erwähnt, dass das Hexahydronicotin mit Brom zwei Perbromide bildet, ein rothes, welches $2HBr_3$ enthält und ein gelbes, welches zwei Atome Brom weniger besitzt. Das rothe Perbromid verliert an der Luft allmählich Brom, um in das gelbe überzugehen. Beim Erhitzen tritt Brom in das Molekül ein, die dabei entstehenden Producte sind noch nicht isolirt. — Ich habe diese Versuche gemacht, um zu erfahren, ob im Nicotin ein Pyridinkern als solcher, oder ob bereits ein hydrirter Pyridinkern in ihm enthalten ist. Denn wenn beim hydrirten Nicotin die Reaction ähnlich verlief wie beim Nicotin selbst, so mussten hydrirte Bromcotinine bezw. Ticonine erhalten werden. Ich beabsichtige, diese Versuche im nächsten Semester zu Ende zu führen, ebenso wie die gleichfalls bereits vor einiger Zeit unternommenen, die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Hexahydronicotin betreffenden, durch welche ich den Piperidinring zu sprengen und die Constitution des zweiten stickstoffhaltigen Ringes aufzuklären hoffe.

Gleichzeitig benutze ich die Gelegenheit, um mitzuthellen, dass, wie ich bereits in meiner letzten Abhandlung erwähnt habe beim Erhitzen von Dibromcotinin $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$ mit Salzsäure nur eine Zersetzung desselben zu Methylamin (bezw. Chlormethyl und Ammoniak) und zu Verbindungen mit 9 Kohlenstoff erfolgt und dass erst bei der Destillation des Rohproducts mit Natronlauge die letzteren, oder vielmehr nur ein kleiner Theil derselben, zu C_7H_7NO und Oxalsäure zerfallen. Die Untersuchung der lediglich durch Salzsäure entstehenden Producte hat bisher grosse Schwierigkeiten geboten und ist in keiner Weise zu Ende geführt, da ich nur einen Theil derselben in reine Form überzuführen vermocht habe.

Ich habe bisher folgendes Arbeitsverfahren eingeschlagen. Dibromcotinin wurde mit der etwa 6 fachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure 8—10 Stunden auf $150\text{—}160^\circ$ erhitzt, der tief braungefärbte

Röhreninhalt nahezu verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in der ziemlich stark sauren Lösung Sublimatlösung in kleinen Antheilen hinzugefügt und tüchtig umgeschüttelt. Dadurch entstand ein schwarzer pechähnlicher Niederschlag, während die Flüssigkeit allmählich heller wurde. Sobald auf Zusatz von Sublimat kein Niederschlag mehr entstand, wurde abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit, wiederum etwas eingedampft und die Lösung mit Kaliumcarbonat fractionirt versetzt. Wenn die Flüssigkeit anfängt alkalisch zu werden, scheidet sich ein tief gefärbter Körper A aus, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Hülfe von Thierkohle leicht gereinigt werden kann. Von diesem Körper A wurde abfiltrirt und zum Filtrat die (50 procentige) Kaliumcarbonatlösung in grossem Ueberschuss hinzugefügt, wodurch wieder eine Fällung B entstand. Diese beiden Körper können leicht von einander getrennt werden, da A schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich ist und in charakteristischen gelben Blättchen krystallisirt, während Körper B sehr leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser sich löst und in farblosen langen Nadeln sich ausscheidet. Der Körper A zeigte die Zusammensetzung $C_9H_9NO_3$, der Körper B ist nichts anderes als Monobromcotinin, $C_{10}H_{11}BrN_2O$. Beide Verbindungen können, da sie Reductionsproducte des Dibromcotinins sind, nur so entstanden sein, dass gleichzeitig Oxydationsproducte des zweifach gebromten Cotinins sich gebildet haben.

Denn



es sind aber $C_9H_9NO_3$ und $C_{10}H_{11}BrN_2O$ isolirt worden.

Die Oxydationsproducte sind wahrscheinlich in Form der schmierigen Quecksilberverbindungen beseitigt worden.

Die Verbindung $C_9H_9NO_3$, welche ich vorläufig als Apocotinin bezeichnen möchte, bildet gelbe bei 160° schmelzende Blättchen, welche sowohl mit Basen als auch mit Säuren Salze liefern. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser ist sie leicht in reinem Zustande zu erhalten. Die charakteristische gelbe Farbe lässt darauf schliessen, dass eine Ketosäure vorliegt.

Analyse: Ber. für $C_9H_9NO_3$.

Procente: C 60.33, H 5.03, N 7.82.

Gef. » » 59.78, 59.41, » 5.19, 5.21, » 7.85.

Von Salzen ist nur das Kupfersalz, welches sich auch zur Abscheidung der Verbindung eignet, analysirt worden. Dargestellt wurde es, indem das nach Abscheidung des Monobromcotinins (Körper B) erhaltene stark alkalische Filtrat verdampft, der eine grosse Menge von Kaliumcarbonat enthaltende Rückstand mit Alkohol ausge-

zogen, der Auszug vom Alkohol befreit, mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Kupferacetat fractionirt gefällt wurde. Die letzte Fraction bestand aus einem sich sehr langsam abscheidenden krystallinischen blauen Salze, dessen kleine Menge zu einer Analyse genügte. Es zeigte die Zusammensetzung $(C_9H_8NO_3)_2Cu + H_2O$.

Analyse: Ber. Procente: C 49.37, H 4.11, Cu 14.50.

Gef. » » 48.90, » 4.27, » 15.18.

Ich hoffe später Näheres darüber mittheilen zu können.

Das Monobromcotinin, $C_9H_{11}BrN_2O$, welches erst auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kaliumcarbonat aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen wird, wird unter Zusatz von Thierkohle in heissem Wasser gelöst, die farblose Lösung vorsichtig verdampft, bis Oeltröpfchen auf der Oberfläche erscheinen, worauf beim Erkalten die Base in langen farblosen, dem Dibromcotinin sehr ähnlichen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 120° , zersetzt sich in höherer Temperatur, schmilzt in heissem Wasser und bildet fast nur sehr leicht lösliche Salze. Beim Eindampfen seiner sauren Lösungen färbt es sich dunkelbraun.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{11}BrN_2O$.

Procente: C 47.06, H 4.31, N 10.98.

Gef. » » 46.90, » 4.11, » 10.70.

Das Brom ist nur qualitativ darin nachgewiesen worden.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass das Cotinin selbst, $C_{10}H_{13}N_2O$, in siedendem Alkohol durch Natrium hydrogenisirt und dass hierbei der Sauerstoff nicht entfernt wird. Das Reductionsproduct ist noch nicht in reinem Zustande erhalten, jedoch bereits constatirt worden, dass bei der Reaction reichlich Ammoniak, (nicht Methylamin, wie durch die Analyse des Platinsalzes festgestellt wurde) entsteht. Auch über dieses Product soll später berichtet werden.

145. Wilhelm Wislicenus: Zur Kenntniss des Hydroxylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Jahren hat V. Meyer¹⁾ in einer »Notiz zur Geschichte des Hydroxylamins« die Mittheilung gemacht, dass Hydroxylamin und salpetrige Säure sich glatt in Wasser und Stickoxydul umsetzen:



Er hatte gefunden, dass concentrirte Lösungen von Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit sich unter Erwärmung und lebhafter Ent-

¹⁾ Ann. d. Chem. 175, 141.