

204. Fritz Blau: Zur Constitution des Nicotins.

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

(Eingegangen am 24. April).

Im 6. Hefte dieser Berichte kritisirt Hr. Pinner meine letzte Publication (diese Berichte 26, 628—633).

Ich kann es getrost den Fachgenossen überlassen, sich über meine Abhandlung und deren leider etwas ironisch gefasste Kritik des Hrn. Pinner ihr Urtheil selbst zu bilden, muss aber doch auf einige Punkte zurückkommen.

Dass die Abspaltung von Chlormethyl aus dem Nicotin für die Anwesenheit von an Stickstoff gebundenem Methyl beweisender ist, als die von Hrn. Pinner ausgeführte Spaltung, wobei Methylamin entsteht, habe ich zur Genüge auseinandergesetzt; warum es aber »eigenthümlich« und »bedauerlich« sein soll, dass ich diese Reaction erst veröffentlicht, nachdem Hr. Pinner die Anwesenheit von Methyl schon constatirt hatte, kann ich nicht gut einsehen.

Vielmehr ist es ganz selbstverständlich, dass ich bei der Untersuchung des Octohydronicotins, in dem einer der beiden stickstoffhaltigen Ringe aufgespalten ist, (denn eine Base $C_{10}H_{22}N_2$ kann nur noch einen Ring enthalten) diese Reaction finden musste, denn durch Aufspaltung eines stickstoffhaltigen Ringes mittels nascirenden Wasserstoffs ist, wenn der Stickstoff kein Alkyl trägt, eine primäre Base zu erwarten.

Da aber im Octohydronicotin beide Stickstoffe secundär sind, so musste ich auch im Nicotin ein Alkyl annehmen und habe daher die alten Versuche Andreoni's, der angiebt, dass durch Salzsäure Chlormethyl nicht abspaltbar sei, einer Revision unterzogen.

Dass Hr. Pinner behauptet, ich hätte früher in den »Monatsheften« gesagt, im Nicotin sei kein alkylirter Stickstoff vorhanden, kann sich nur auf jene Stelle beziehen, aus der ich die alten von anderen Forschern gemachten und für die Erschliessung der Constitution des Nicotins verwerthbaren Literaturangaben zusammenstellte.

Ich selbst aber habe nirgends behauptet, dass im Nicotin kein $N \cdot CH_3$ vorkomme.

Wenn Hr. Pinner weiter sagt, er wolle nicht darüber streiten, ob die von ihm aufgestellte Constitutionsformel des Nicotins oder eine der meinen der Wahrheit näher komme, so kann ich mich damit wohl zufrieden geben; warum er aber sagt, meine Formeln wären auf Grund seiner Arbeiten aufgestellt, ist mir ganz unerfindlich.

Meine in der citirten Abhandlung gezogenen Schlüsse waren folgende:

1. Das Nicotin enthält keinen zweiten beständigen Ring (Pyrrol- oder Pyridinring), denn ein solcher wird durch nascirenden

Wasserstoff nicht gesprengt; das Octohydronicotin aber kann wegen der Anzahl seiner Wasserstoffatome nur noch einen geschlossenen Ring haben.

2. Ein zweiter Ring muss hingegen vorhanden sein, denn ein (einer sonst nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindung angehöriges) Stickstoffatom kann (bei ungeänderter Zahl der Kohlenstoffatome) nur dann aus dem tertiären in den secundären und primären Zustand übergehen, wenn es in einem Ringe sich befindet¹⁾. Das Nicotin hat zwei tertiäre, das Octohydronicotin zwei secundäre Stickstoffe.

Daher müssen 2 Ringe im Nicotincomplexe vorhanden sein, von denen der zweite weder ein Pyridin- noch ein Pyrrolring sein darf; dann bleibt aber nur der Trimethylenimin- und Aethylenimin-Ring übrig.

Diese beiden Formeln habe ich als wahrscheinlich angenommen und gezeigt, dass Hrn. Pinner's Spaltung des Dibromcotinins und Dibromticonins ihnen nicht widersprechen.

Das nennt man doch wohl nicht eine neue Formel auf Grund der Arbeiten des Hrn. Pinner aufstellen.

Schliesslich hat Hr. Pinner sich sein Recht, das Hydronicotin persönlich zu untereuchen, nicht verkümmern lassen und hat Liebrecht's Angaben bestätigt gefunden.

Leider aber sind die Resultate seiner Bemühung mit den meinigen nicht übereinstimmend und nicht zutreffend.

Das Liebrecht'sche Hydrirungsproduct des Nicotins siedet allerdings der Hauptmasse nach um 250—252°, ist aber trotzdem ein Gemisch, das der Hauptmasse nach aus Hexa- und Octohydronicotin besteht. Das von mir schon beschriebene Octohydronicotin ist eine Diimidbase, in welcher beide Imidwasserstoffe durch die Nitrosogruppe oder ein Säureradical ersetzt werden können.

Dinitrosooctohydronicotin. — 2 g salzsaures Octohydronicotin wurden, mit 25 g Salpetersäure und einer Spur Salzsäure in 30 ccm Wasser gelöst, auf dem Wasserbad erwärmt, dann wurde das sich bald abscheidende Oel mit Aether aufgenommen, dieser nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdunstet und die letzten Reste von Aether und Wasser durch einen Wasserstoffstrom bei 100° entfernt.

Das gelbe Oel ist ohne weitere Reinigung analysirt worden.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2(NO)_2$.

Procente: C 52.63, H 8.77.

Gef. » » 52.05, » 8.60,

¹⁾ Oder auch einem Cyan- oder Methyleniminrest (Ringe mit einem Kohlenstoff) angehört. Diese kommen aber beim Nicotin nicht in Betracht.

Dibenzolsulfonooctohydronicotin.

1.50 g salzsaure Base wurden mit 5 g Benzolsulfonchlorid und Kalilauge geschüttelt, bis der Geruch fast verschwunden war; der entstehende zähe Klumpen wurde von der Lauge getrennt und mit Wasser gewaschen; beim Uebergiessen mit Aether, der hierbei nur Verunreinigungen aufnimmt, erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, der bei 132—135° schmilzt, aber noch Spuren chlorhaltiger Substanz enthält, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in welchem die Verbindung schwer löslich ist (in der Kälte fast unlöslich) entfernt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz ist 143.5°. Die Ausbeute beweist, dass zwei Benzolsulfongruppen eingetreten sind, denn sie betrug 2.70 g, statt der berechneten 2.78 g. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(C_{10}H_{20}N_2)(C_6H_5SO_2)_2$.

Procente: S 14.22

Gef. » » 13.94.

Hr. Pinner giebt für den Schmelzpunkt seines sogenannten Hexahydronicotins 133—134° an, ich zweifle nicht, dass derselbe bei sorgfältiger Reinigung des Präparates auch den von mir für die Benzolsulfonverbindung des Octohydronicotins angegebenen Schmelzpunkt finden wird. Dementsprechend existirt auch die Dinitroso-Verbindung des Hexahydronicotins nicht, sondern ist nichts anderes, als unreines Dinitrosooctohydronicotin.

Denn das Hexahydronicotin, der zweite von mir noch nicht näher beschriebene Bestandtheil des Liebrecht'schen Basengemisches, ist gar keine Diimidbase, sondern enthält ein secundäres und ein tertiäres Stickstoffatom, und es ist auch gar nicht möglich, dass beide Stickstoffe secundär seien, nach Hrn. Pinner's Formel ebensowenig wie nach meiner, denn beiden gemeinsam ist ein einem Ring angehöriger methylirter Stickstoff, und ohne Sprengung des Ringes kann dieser nicht secundär werden. Man müsste also zu der höchst unwahrscheinlichen Annahme seine Zuflucht nehmen, dass bei der Reduction des Nicotins zu Hexahydronicotin ein Ring zwar gesprengt, aber eine einzelne Doppelbindung ungelöst geblieben sei, denn die Anzahl der Wasserstoffe reicht sonst nicht aus.

Hexahydronicotin.

Diese Base habe ich in meiner letzten Abhandlung noch nicht beschrieben, sondern nur gezeigt, wie die Hauptmasse des Octohydronicotins aus dem salzsauren Reductionsproduct des Nicotins entfernt wird. Der aus den Thonplatten ausgekochte nicht mehr krystallisirbare Syrup wurde in Chloroplatinat verwandelt. Die zuerst fallenden Antheile sind hauptsächlich Chloroplatinat des Hexahydronicotins. Durch langwieriges fractionirtes Krystallisiren konnten zwei im Schmelz-

punkte (218—227°) und ganzen Verhalten nur wenig verschiedene Chloroplatinate, die aber durch die Analyse scharf unterschieden sind, gewonnen werden. Das eine zeigt (bei 130° getrocknet) einen Platingehalt von 32.9 pCt., und die durch Zerlegung desselben gewonnene freie Base vom Siedepunkt 243—245° corr. scheint nach den Resultaten zahlreicher Analysen nach der Formel $C_{11}H_{22}N_2$ ¹⁾ zusammengesetzt zu sein; das andere in grösserer Menge erhaltene ergibt (ebenfalls bei 130° getrocknet) einen Platingehalt von 33.7 pCt. und liefert eine Base, die ebenfalls den Siedepunkt 243—245° besitzt. Da aber das daraus dargestellte Pikrat bei mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt von 197° auf 201° erhöhte, wurde die ganze Menge in Pikrat verwandelt, dieses umkrystallisirt und nun abermals durch Kali die Base abgeschieden. Sie siedete constant bei 244.5—245.5° corrigirt.

In absolut trockenem Zustande erstarrt die Base völlig und schmilzt bei ungefährer Körpertemperatur wieder. Die geringsten Spuren Wasser aber vermögen dies zu verhindern, so dass ich einen genauen Schmelzpunkt nicht angeben kann. Die Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2$.

Procente: C 71.37, H 11.91,
Gef. » » 71.51, » 11.89.

Eine Titrirung mit äusserst genau gestellter Salzsäurelösung ergab: 1.2118 g Substanz verbrauchten 0.52416 g Salzsäure; mit 2 mal 36.4 Theilen Salzsäure verbinden sich daher 168.2 Theile Base. Die Formel $C_{10}H_{20}N_2$ hat das Moleculargewicht 168.

Das neutral reagirende salzsaure Salz ist zerfliesslich. Durch Platinchlorid fällt das Chloroplatinat, das in Wasser sehr schwer löslich ist und den Schmelzpunkt 226—228° unter Zersetzung zeigt. (Derselbe ist ein wenig von der Raschheit des Erhitzens beeinflusst.) Dieses Chloroplatinat fällt bisweilen mit, bisweilen ohne Krystallwasser, ohne dass ich die Bedingungen angeben könnte. Beide Präparate wurden mehrfach analysirt.

Durch Goldchlorid fällt aus der Lösung des salzsauren Hexahydronicotins das Aurat in Krystallen, die in Wasser äusserst schwer löslich sind. Es wird bei 175° dunkler, beginnt bei 188° zu schmelzen und zersetzt sich völlig bei 190—191°. Beim Umkrystallisiren zersetzt es sich spurenweise.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$.

Procente: Au 46.38,
Gef. » » 46.27.

¹⁾ Ich habe noch immer die Hoffnung nicht aufgegeben, dass diese Base, deren Entstehung geradezu unbegreiflich ist, sich als durch einen viel kohlenstoffreicheren Körper verunreinigtes Hexahydronicotin erweisen wird, doch ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dies darzuthun.

Das Pikrat fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure zunächst als zähes Oel, das beim Reiben krystallisirt. Es ist in Wasser und Alkohol in der Kälte äusserst schwer, in der Wärme mässig löslich. Die Ausbeute ist die für die Formel $(C_{10}H_{20}N_2) \cdot 2(C_6H_3N_3O_7)$ berechnete.

Im Hexahydronicotin ist keiner der Ringe gesprengt, daher kann, wie schon erwähnt, der das Methyl tragende Stickstoff gar nicht secundärer Natur sein; dementsprechend substituirt das Hexahydronicotin nur einen Imidwasserstoff durch die Nitrosogruppe, das zweite Stickstoffatom behält seine basischen Eigenschaften.

12 g Hexahydronicotin wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, 1.5 g Kaliumnitrit hinzugefügt und erwärmt. Die Lösung wird gelblich, aber es scheidet sich nichts aus. Auch Aether entzieht nur eine Spur Harz; wird hierauf schwach alkalisch gemacht, so scheidet sich ein Oel ab; es wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers im Wasserstoffstrom bei 100° völlig getrocknet.

Die Analyse beweist, dass eine Mononitroverbindung gebildet ist.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{19}N_2(NO)$.

Procente:	C	60.92,	H	9.64.
Gef.	»	»	60.80,	» 9.50.

Das Mononitrosohexahydronicotin ist in Wasser ziemlich löslich. Die Lösung reagirt alkalisch. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Nach starkem Eindunsten im Exsiccator krystallisirt ein leicht lösliches Chloroplatinat, das bei $150-152^{\circ}$ sich plötzlich aufbläht, aber nicht eigentlich schmilzt und die Farbe nicht verändert.

Die alkoholische Lösung der Nitrosobase wird durch Pikrinsäure zunächst ölig gefällt und erstarrt beim Reiben. Die Fällung wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Pikrat schmilzt bei 140° unzersetzt, wenn es durch Abkühlen einer nicht sehr concentrirten alkoholischen Lösung direct krystallisirt erhalten wird. Im Falle die Lösung zu concentrirt ist, scheidet sich bei geringer Abkühlung das Pikrat zunächst ölig ab und schmilzt dann niedriger. Durch die Analyse der Nitroverbindung, sowie durch ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, ist das Hexahydronicotin als tertiär-secundäre Base charakterisirt, wie dies nicht anders zu erwarten war.

Die Benzolsulfonverbindung des Hexahydronicotins habe ich bisher nur als zähes Harz erhalten, das zwar annähernd den für eine Mono-Sulfonverbindung berechneten Schwefelgehalt hatte, nämlich 9.4 pCt. statt des berechneten 10.38 pCt., für dessen Reinheit ich jedoch kein Kriterium besitze. Jedenfalls liegt eine Dibenzolsulfonverbindung nicht vor, denn diese verlangt 14.3 pCt. Schwefel.

Dass Hr. Pinner aus dem Liebrecht'schen Basengemisch, welches er als Hexahydronicotin anspricht, nur Derivate des Octohydronicotins gewonnen hat, die daneben entstehenden des wirklichen Hexahydronicotins aber übersehen hat, ist ziemlich leicht erklärbar, denn die Mononitrosoverbindung des Hexahydronicotins, die gleichzeitig eine Base ist, scheidet sich aus der schwach sauren Reactionsflüssigkeit nicht ab.

Das Monobenzolsulfonhexahydronicotin ist wohl, da in Alkohol leicht löslich, beim Umkrystallisiren in den Mutterlaugen geblieben.

205. Richard Möhlau und E. Fritzsche: Ueber eine neue Bildungsweise von Acridinfarbstoffen.

(Eingegangen am 24. April.)

Vor zehn Jahren hat der Eine von uns kurz über die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure berichtet¹⁾. Es wurde dabei das salzsaure Salz einer Base erhalten, deren Zusammensetzung in der Formel $C_{16}H_{19}N_3$, also derjenigen der Dimethylphenylengrünbase minus Wasser, ihren wahrscheinlichsten Ausdruck fand. Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Formel schien in dem Auftreten von Dimethylanilin und *p*-Amidodimethylanilin bei der Spaltung durch nascirenden Wasserstoff gegeben.

Die damals als Rubifuscin bezeichnete Base entstand in sehr geringer Ausbeute. Eine Erklärung dafür wurde, zum Theil wenigstens, in der Beobachtung gefunden, dass Nitrosodimethylanilin durch concentrirte Salzsäure in *p*-Amidodimethylanilin und *p*-Amidodichlordimethylanilin verwandelt wird²⁾.

Wir haben die Untersuchung der hinsichtlich ihrer Constitution noch völlig unerforschten Verbindung neuerdings wieder aufgenommen und sind zu den nachstehenden Resultaten gelangt.

Bei den Eigenschaften des sogenannten Rubifuscins lässt sich einerseits an ein Auramin, andererseits an einen Acridinfarbstoff denken. Gegen erstere Auffassung sprach die relative Beständigkeit der Verbindung gegenüber concentrirter Salzsäure, gegen letztere die mangelnde Fluorescenzerscheinung der Lösungen der Base. Gleich-

¹⁾ Diese Berichte 16, 2729.

²⁾ Diese Berichte 19, 2010.