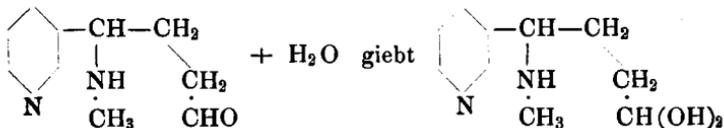


findet also die oben erwähnte Umwandlung des Aldehyds schon bei mässiger Temperatur und durch verdünnte Salzsäure statt. Erwärmt man das Destillat mit Barytwasser, so tritt sehr schnell der Geruch nach Nicotin auf.

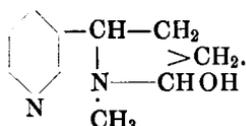
Danach scheint der Schluss berechtigt zu sein, dass bei der Oxydation des Nicotins mittels Wasserstoffsperoxyd thatsächlich eine Aufspaltung des Moleküls zu Aldehyd eintritt, dass dieser Aldehyd beim Verdunstenlassen seiner Lösung sich polymerisirt und als feste, meist gefärbte Masse hinterbleibt. Dieses Polymerisationsproduct wird durch Baryt in Nicotin und andere Producte zerlegt, unter denen nur zwei von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O$ in reinem Zustande isolirt werden konnten. Die eine dieser beiden Verbindungen ist identisch mit dem als Pseudonicotinoxid bezeichneten Zersetzungsproduct, welches beim Erhitzen des Oxynicotins mit Salzsäure entsteht. Dahingegen entsteht die zweite Verbindung zweifellos erst bei der Destillation einer nicht flüchtigen Verbindung, welche in nicht völlig reinem Zustande analysirt worden war. Diese nicht flüchtige Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen im Vacuum bei etwa 160° , wie man mit Leichtigkeit beobachten konnte und liefert dabei neben Nicotin die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2O$ und harzige Massen, aus denen ein analysirbares Product nicht zu isoliren ist.

Es musste zunächst befremden, dass die nicht destillirte Verbindung, welche kein oder vielleicht ein sehr leicht lösliches Pikrat giebt, nicht alkalisch reagirt, während das Destillationsproduct, welches ein in der Kälte schwer, in der Wärme leicht lösliches Pikrat liefert, stark alkalische Reaction besitzt, und gegen Säuren so stark basisch sich erweist, dass eine Trennung von beigemengtem Nicotin durch fractionirte Sättigung kaum gelingt. Ferner musste auffallen, dass dieses Destillationsproduct nun auch bei gewöhnlichem Luftdruck so gut wie vollkommen unzersetzt destillirbar ist, und dass es nur sehr wenig höher siedet als Nicotin (bei ca. 253°). Es ist deshalb recht wahrscheinlich, dass dieses dritte Isomere $C_{10}H_{14}N_2O$, welches ich vorläufig als Nicoton bezeichnen möchte, die Constitution $C_5H_4N \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NHCH_3$ besitzt und in folgender Weise aus dem Oxynicotin entsteht.

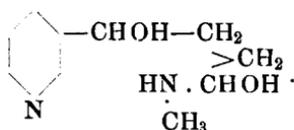
Das Oxynicotin wird, wie bereits erwähnt, nicht nur durch Salzsäure, sondern auch durch Barythydrat zum Theil in Pseudonicotinoxid, welches vielleicht besser als Nicotol zu bezeichnen ist, übergeführt:



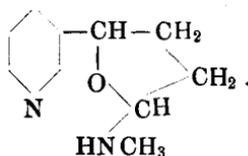
welches unter Wiederabspaltung von Wasser übergeht in



In statu nascente wird aber dieses »Nicotol« durch die Einwirkung des Baryts bei hoher Temperatur aufgespalten, indem zwischen CH und NCH₃ die Elemente des Wassers sich einschieben, zu



Das ist die nicht flüchtige, nicht alkalisch reagirende, bei der Destillation sich zersetzende Verbindung, welche beim Erhitzen H₂O abspaltet und ein Derivat des hydrirten Furans liefert:



Freilich fehlen mir für diese Annahme, die ich selbstverständlich nur mit aller Reserve machen kann, positive Beweise. Ein Versuch, die Base durch Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumann'schen Methode in eine Benzoylverbindung überzuführen, lieferte ein negatives Resultat.

Dass diese dritte Verbindung, C₁₀H₁₄N₂O, weder mit Oxynicotin, noch mit Pseudonicotinoyd identisch ist, ist aus folgender kleinen Tabelle ersichtlich:

Oxynicotin:	Pseudonicotinoyd:	Nicotin:
Fest, an der Luft leicht zerfliesslich, zersetzt sich bei 150° in eine grosse Zahl von Producten; besitzt schwach basische Eigenschaften, reducirt ammoniakalische Silberlösung, giebt ein schwer lösliches, bei 154° schmelzendes Pikrat.	Farbloses Oel, in reinem Wasser leicht löslich, durch starke Lauge aus der Lösung abscheidbar, zersetzt sich bei der Destillation oberhalb 250° unter Abspaltung von Wasser in Dehydronicotin, besitzt stark basische Eigenschaften, reducirt nicht, giebt kein schwer lösliches Pikrat	Farbloses Oel, in reinem Wasser leicht löslich, durch starke Lauge aus der Lösung abscheidbar, destillirt ohne Zersetzung bei ca. 253°, besitzt stark basische Eigenschaften, reducirt nicht, giebt ein in der Kälte schwer, in der Hitze leicht lösliches, bei 184° schmelzendes Pikrat.

Die Thatsache, dass bei der Zersetzung des Oxynicotins mit Barythydrat eine Säure $C_{10}H_{14}N_2O_2$ nicht aufgefunden worden ist, widerlegt in keiner Weise die Annahme, dass das Oxynicotin ein Aldehyd ist. Denn es müssen bei dieser Reaction gleichzeitig Reductions- und Oxydationsvorgänge sich abspielen, wobei die als Zwischenproduct entstehende, wahrscheinlich sehr wenig beständige Säure zersetzt wird. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass neben den erwähnten isolirten Verbindungen noch andere entstehen, deren Reindarstellung aus den dunklen und schmierigen Rohproducten nicht möglich war.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass Hr. Brühl das Brechungsvermögen des Metanicotins neben dem des Nicotins zu untersuchen die Güte hatte und über das Ergebniss seiner Untersuchung Folgendes mittheilt:

Nicotin:

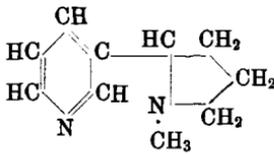
1. Präparat eigener Sammlung:

$\frac{P}{d_4^{20}}$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
159.7	48.65	48.97	1.87

2. Präparat von Pinner:

160.3	49.02	49.36	1.88
-------	-------	-------	------

berechnet für



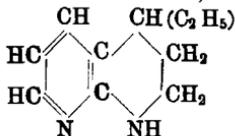
—	48.77	49.24	1.83
---	-------	-------	------

Die Uebereinstimmung aller Constanten ist eine so gute, dass die obige Structurformel als optisch durchaus bestätigt gelten kann.

Metanicotin.

$\frac{P}{d_4^{20}}$	M_α	M_{Na}	$M_\gamma - M_\alpha$
161.8	51.45	51.92	2.73

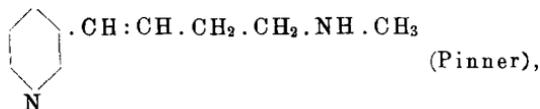
Die Constanten sind also viel grösser als diejenigen des Nicotins, während für die eventuelle, früher dem Nicotin selbst zugeschriebene Structur



annähernd dieselben Constanten zu erwarten wären,

wie für die obige (Pinner'sche) Constitutionsformel des Nicotins. Keine derselben entspricht also dem spectrometrischen Verhalten des Metanicotins.

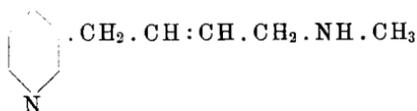
Für die wahrscheinlichste Structur dieses Körpers



lassen sich die optischen Constanten gegenwärtig nicht genau, sondern nur näherungsweise berechnen; sie müssen nämlich, wegen der Nachbarschaft einer Aethylen-Gruppe und des Pyridinkerns, etwas grösser sein als die Werthe:

$$\begin{array}{ccc}
 \mathfrak{M}_\alpha & \mathfrak{M}_{\text{Na}} & \mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha \\
 50.29 & 50.60 & 2.01
 \end{array}$$

welche einem Körper von der Structur



zukommen würden. In der That sind die gefundenen Constanten des Metanicotins etwas grösser und damit ist die Pinner'sche Structurformel optisch bestätigt.

Die Gegenwart eines Doppelringes im Nicotin, und eines einfachen mit Aethylenbindung in der Seitenkette beim Metanicotin, wird auch durch das Molecularvolum $\frac{P}{d}$ angezeigt. Denn da erfahrungsgemäss das Molecularvolum durch Ringschliessung in Folge von Wasserstoffabspaltung mehr abnimmt als bei stattfindender Aethylenbindung, so muss das Molecularvolum des Nicotins kleiner sein als dasjenige des Metanicotins, wenn die resp. Structurformeln von Pinner zutreffen. Thatsächlich ist auch das Molecularvolum des Nicotins das Kleinere.

Somit finden jene Formeln durch das gesammte physikalische Verhalten eine Bestätigung. Insbesondere ist aber die Gegenwart einer Aethylenbindung in der Seitenkette des Metanicotins als vollkommen sichergestellt zu bezeichnen.

Durch Jodmethyl wird sowohl in der Kälte als auch in der Hitze das Metanicotin in das Jodmethylat des Methylmetanicotins ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_2 \cdot \text{CH}_3$) $\cdot 2\text{CH}_3\text{J}$ übergeführt. Es geht also auch aus dieser Reaction hervor, dass im Metanicotin das eine Stickstoffatom noch ein ersetzbares Wasserstoffatom besitzt.

Experimenteller Theil.

Zur Zersetzung des Oxynicotins mittels Baryhydrats erhitzt man dasselbe mit aus zwei Theilen Hydrat bereitetem heiss gesättigtem Barytwasser 8—10 Stunden auf 140° , destillirt alsdann das Reactionproduct mit Wasserdampf, so lange noch das Destillat basisch reagirt, und fällt aus der zurückbleibenden dunkelbraunen Flüssigkeit das Barium mit Kohlensäure aus. Das Filtrat wird zum Trocknen

verdampft, der schwarze schmierige Rückstand in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, wobei in geringer Menge ein organisches Bariumsalz zurückbleibt, und die Lösung mit etwa der achtfachen Menge Aether versetzt. Dadurch werden die schmierigen Verunreinigungen zum grössten Theil gefällt. Die ätherische Lösung hinterlässt einen etwas gelb gefärbten geruchlosen Syrup, welcher direct analysirt wurde. Er gab Zahlen, aus welchen sich die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}N_2O_3$ berechnen liess:

Analyse: Ber. Procente: C 56.08, H 8.41, N 13.08.
 Gef. » » 57.03, » 8.12, » 12.71.

Die Substanz konnte sowohl $C_{10}H_{16}N_2O_2 + H_2O$ als auch $C_{10}H_{14}N_2O + 2H_2O$ zusammengesetzt sein. Dass jedoch thatsächlich das Erstere der Fall ist, beweist die Geruchlosigkeit des Syrups, die Leichtlöslichkeit des Pikrats und die vollständig neutrale Reaction desselben. Erhitzt man aber die Substanz im Vacuum, so tritt bei ca. 165° (unter 50 mm Druck) Zersetzung ein, die Masse schäumt stark auf und anscheinend unter Selbsterhitzung geht bei $180 - 200^{\circ}$ ein nach Pyridinbasen intensiv riechendes Oel über, welches in Wasser leicht löslich ist und stark basisch reagirt.

Dieses Oel konnte nun auch bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung destillirt werden und sott bei ca. 253° . Da die Menge zur Reinigung mittels fractionirter Destillation zu gering war, wurde zunächst das destillirte Oel direct analysirt und folgende Zahlen erhalten: C 70.71, 70.38, 70.93 pCt.; H 8.70, 8.67, 8.58 pCt.; N 17.37 pCt.

Bei einer anderen Darstellung wurden im destillirten Rohöl gefunden:

C 71.07, H 6.7, N 16.6 pCt.

Aus diesen Zahlen liess sich schliessen, dass das Substanzgemisch zwar sauerstoffhaltig war, jedoch das Atomverhältniss C:H:N = 5:7:1, d. h. dasselbe wie im Nicotin selbst war. Da eine Trennung des Gemisches durch theilweise Neutralisation mit Salzsäure und Ausziehen des frei gebliebenen basischen Antheils mit Aether zu keinem brauchbaren Resultat führte, wurde eine Trennung der Pikrate mit Erfolg durchgeführt. Im Gegensatz nämlich zu dem nicht destillirten Oel, welches auf Zusatz von Pikrinsäure völlig klar bleibt, giebt das destillirte Oel mit der Säure einen starken Niederschlag, der durch heisses Wasser sehr leicht in zwei verschiedene Verbindungen zerlegt werden konnte. In heissem Wasser ist nämlich das Pikrat der einen recht leicht, das der anderen recht schwer löslich. Es wurde deshalb das Basengemenge in sehr verdünnter Essigsäure gelöst und zur heissen Lösung in einzelnen Antheilen Pikrinsäure hinzugefügt, sofort filtrirt, bis auf weiteren Zusatz der Säure keine Fällung eintrat. Das letzte Filtrat lieferte beim Erkalten gelbe Warzen, welche sich sofort als verschieden von den schönen Prismen,

in welchen das andere Pikrat krystallisirte, zu erkennen gaben. Es wurden sowohl die verschiedenen Fällungen als auch die letzte Krystallisation wiederholt umkrystallisirt und sehr bald constante Schmelzpunkte erreicht, die durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr verändert wurden.

Das schwer lösliche Pikrat zeigte sich durch seinen Schmelzpunkt (218°), durch sein Aussehen und sein ganzes Verhalten identisch mit Nicotin pikrat.

Das leichter lösliche Pikrat ist ziemlich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, bildet kleine charakteristische Wärzchen und schmilzt bei 184° .

Präparate zweier verschiedener Darstellungen gaben Zahlen, welche nur auf ein Pikrat der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ gedeutet werden können.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O \cdot 2C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 41.51, H 3.14, N 17.61.

Gef. » » 41.75, 41.79, 41.52, » 3.50, 4.18, 3.71, » 17.53, 17.49, 17.82.

Diese Verbindung ist die dritte Isomere, welche direct oder indirect aus dem Nicotin bisher erhalten worden ist. Sie ist mit Sicherheit, wie oben in der Tabelle angegeben, von dem Oxynicotin und Pseudonicotinoxid zu unterscheiden.

Das bei der Einwirkung von Baryt auf Oxynicotin entstehende Nicotin wird, wie oben erwähnt, aus der alkalischen Lösung durch Wasserdampf abgetrieben. Säuert man das Destillat mit Salzsäure an und verdampft völlig zur Trockne, so zerfliesst beim Stehen an der Luft das Nicotinsalz in kurzer Zeit. Hierbei kann man mit Leichtigkeit beobachten, dass ein Theil des Salzes, schöne, lange, farblose Nadeln, nicht zerfliessen, wenn man nicht zu lange stehen lässt. Dieser Theil ist das Chlorhydrat des Nicotols (Pseudonicotinoxids). Er wurde von dem zerflossenen Nicotinchlorhydrat scharf abgesaugt und abgepresst und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Nun zeigte das Salz den früher angegebenen Schmelzpunkt des Nicotols ¹⁾ (192°), ebenso schmolz das daraus dargestellte Quecksilbersalz bei 212° , endlich wurde noch der Chlorgehalt des Salzes bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O \cdot HCl$.

Procente: Cl 28.29.

Gef. » » 28.39.

Methylmetanicotin-Jodmethylat.

Setzt man Jodmethyl zu Metanicotin, so findet eine äusserst heftige Reaction statt. Dagegen erhält man leicht isolirbare Producte, wenn man das Metanicotin mit etwa dem dreifachen Gewicht Holz-

¹⁾ Diese Berichte 25, 1429.

geist verdünnt, Jodmethyl (wenigstens je drei Moleküle auf 1 Mol. Metanicotin) hinzugefügt und nach mehrtägigem Stehen die klare Flüssigkeit im Vacuum verdunsten lässt. Es krystallisirt das Jodmethylat und kann bequem aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

Man erhält dieselbe Verbindung, wenn man Metanicotin in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl in geschlossenen Röhren 24 Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das Jodmethylat bildet farblose Nadeln, die nicht hygroskopisch sind, sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, nicht in Aether sich lösen und bei 189° schmelzen. Seine Zusammensetzung ist $(C_{10}H_{13}N_2 \cdot CH_3) \cdot 2CH_3J$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}N_2J_2$.

Procente: C 33.91, H 4.78, J 55.22.

Gef. » » 33.80, » 6.24, » 55.05, 55.46.

103. A. Pinner und N. Caro: Ueber die Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther.

[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. März.)

Aus Furfurimidoäther, $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{OR} \end{array}$, erhaltene Producte.

Die Einwirkung des Hydrazins auf Furfurimidoäther verläuft im Allgemeinen in gleicher Weise wie auf Benzimidoäther und *p*-Tolenylimidoäther. Auch hier entsteht zuerst 1) das Furylhydrazidin,

$C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$, aus welchem durch Einwirkung weiterer Mengen

von Imidoäther 2) das Difurylhydrazidin, $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \text{NH} \quad \text{HN} \\ \text{NH} - \text{NH} \end{array} \cdot C$.

C_4H_3O , beim Erwärmen mit überschüssigem Hydrazin 3) das Difuryldihydrotetrazin, $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \text{N} - \text{N} \\ \text{NH} - \text{NH} \end{array} \cdot C \cdot C_4H_3O$ entsteht.

Wie bei den früher mitgetheilten Verbindungen liefert auch das Furylhydrazidin in glatter Reaction mit salpetriger Säure 4) die

Furyltetrazotsäure, $C_4H_3O \cdot C \begin{array}{l} \text{N} - \text{N} \\ \text{NH} - \text{N} \end{array}$, das Difurylhydrazidin

geht durch Säuren sehr leicht unter Abspaltung von Ammoniak über