

397. A. Pinner: Ueber Nicotin.

(Eingegangen am 5. August.)

Im ersten Heft dieses Jahrgangs der *Gazzetta chimica* (Bd. 25, S. 59 u. f.) veröffentlichte Hr. V. Oliveri eine Abhandlung »Sulla costruzione della nicotina«, in welcher er eine Reihe von zum grösseren Theil bereits von früheren Forschern ausgeführten Versuchen beschreibt, um schliesslich zu dem Resultat zu gelangen, dass das Nicotin nicht die von mir zuerst aufgestellte Constitution besitzt,

NCH_3

sondern $C_5H_4N \cdot C$. Ich würde keine Veranlassung ge-
 C_3H_7

nommen haben, auf diesen Gegenstand einzugehen, wenn in der Abhandlung nicht einige in Folge von unvollkommenen Experimenten behauptete falsche Thatsachen mitgetheilt wären, welche wieder Verwirrung in dieses Gebiet zu bringen geeignet sind. Denn dass die von Oliveri aufgestellte Formel falsch ist, brauche ich nicht zu beweisen. Es sind ja in neuester Zeit auch durch Ermittlung der physikalischen Constanten so viele neue Beweise für die Richtigkeit meiner Formel erbracht worden, dass meines Erachtens diese Frage erledigt ist. Aber das thatsächlich Falsche muss widerlegt werden, bevor es in die Litteratur Aufnahme findet.

Hr. Oliveri hat u. A. auch Brom auf Nicotin einwirken lassen und zwar etwas abweichend von früheren Forschern in der Weise, dass er Brom zu getrocknetem bromwasserstoffsauem Nicotin hinzufügte, um wie er glaubte, dadurch die Umwandlung des Nicotins in sauerstoffhaltige Derivate (Dibromcotinin und Dibromticonin) zu umgehen.

Gewogene Mengen Nicotin wurden in das bromwasserstoffsauere Salz verwandelt, das Salz getrocknet und dann entweder mit je 2 Atomen Brom oder mit 4 Atomen versetzt (auf 1 Th. Nicotin 1 oder 2 Th. Brom). Im ersten Fall soll ohne Gasentwicklung eine rothbraune Masse entstehen, welche nach 5 Tagen zu rothbraunen Nadeln krystallisirt war. Diese Krystalle ergaben 65.78 pCt. Brom, folglich, so schliesst Hr. Oliveri, waren sie $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr \cdot HBr_3$ zusammengesetzt, denn diese Formel entspricht einer Substanz mit 66.1 pCt. Brom.

Nachdem ich durch eingehende Versuche über die Bromderivate des Nicotins dargethan habe, dass, auch abgesehen davon, dass nur unter Einhaltung bestimmter Bedingungen einheitliche Producte zu gewinnen sind, es stets nothwendig ist, nicht nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu bestimmen, sondern auch zu ermitteln, wie viel Brom als HBr , ferner als substituierendes Element im Nicotinmolekül, und endlich als leicht durch SO_2 reducirbares Perbromid

vorhanden ist, glaubt Hr. Oliveri aus einer einzigen Brombestimmung die Zusammensetzung dieser complicirten und so schwer in reinem Zustande zu gewinnenden Substanzen erschliessen zu können. Beiläufig sei erwähnt, dass denselben Bromgehalt Cahours und Étard, ausserdem Laiblin gefunden haben, trotzdem die ersteren unreines Dibromcotininperbromid, der letztere ein Gemisch dieses Körpers mit bromwasserstoffsauerm Dibromticonin in Händen gehabt haben. Aber noch mehr. Diese Krystalle werden in zwei Theile getheilt, der eine Theil mit Ammoniak zersetzt, mit Aether ausgezogen und der Auszug destillirt und als unverändertes Nicotin erkannt. Der zweite Theil wird erst auf 70° erhitzt (wie lange?), dann mit verdünnter Kalilauge zersetzt (warum nicht mit Ammoniak), dabei ein öliger Niederschlag erhalten, der mit Wasser gewaschen, in Salzsäure gelöst und mit Pikrinsäure gefällt wurde. Diese Fällung ist eine rothbraune Masse, also amorph, bei 103° schmelzend, aus deren Brom- und Stickstoffbestimmung Hr. Oliveri die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}BrN_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ erschliesst. Folglich würde nach Oliveri durch das Erhitzen auf 70° zunächst die Verbindung $C_{10}H_{14}Br_2N_2 \cdot 2HBr$ entstanden sein, welche durch Kalilauge Bromwasserstoff abspaltet und in $C_{10}H_{13}BrN_2$ übergeht.

Wenn Hr. Oliveri mit dem Verhalten des Nicotins etwas vertrauter gewesen wäre, hätte er diese Erscheinungen doch etwas näher verfolgt. Aus dem Brom- und Stickstoffgehalt einer amorphen, also nicht reinen Pikrinsäureverbindung, die nicht einmal durchanalysirt wird, derartige Schlüsse zu ziehen, würde gewagt sein, selbst wenn zum ersten Male Hr. Oliveri die gebromten Derivate des Nicotins untersucht hätte. Dazu kommt, dass nicht einzusehen ist, warum das vermeintliche Monobromnicotin nur mit einem Molekül Pikrinsäure sich verbinden soll, da das Nicotin, das Metanicotin und das Brommetanicotin zweisaurige Basen sind.

Bei einer Wiederholung dieser Versuche habe ich auch thatsächlich andere Resultate erhalten. Wenn man 2 Atome Brom zu gut getrocknetem bromwasserstoffsauern Nicotin setzt, erhält man keine flüssige Masse, wie Hr. Oliveri angiebt, sondern nur ein Theil des schnell gepulverten Salzes, welches bekanntlich äusserst hygroskopisch ist, bildet mit dem Brom eine dicke dunkelbraune halbflüssige Masse, während ein sehr erheblicher Theil fest bleibt und augenscheinlich an der Reaction sich gar nicht betheiliget. Dieser Zustand ändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig. Dagegen beobachtet man etwas Bromwasserstoffentwicklung, wenn das Reactionsgefäss geöffnet wird. Die Bromwasserstoffentwicklung wird stärker, wenn das Gefäss in 70° heisses Wasser eingesetzt wird. Ich habe diese Temperatur etwa 12—15 Stunden erhalten. Nach dem Erkalten

ist die Masse fast fest und besteht aus einer von amorpher dunkler Substanz durchsetzten Krystallmasse, welche unter der Lupe meist farblose Nadeln (bromwasserstoffsäures Nicotin) erkennen lässt. Setzt man Wasser zu dieser Substanz, so bleibt eine dickflüssige dunkelbraune Masse ungelöst. Dieselbe liefert beim Schütteln mit 5 proc. Natronlauge oder etwa 10 proc. Pottaschelösung ein kaum lösliches Harz, welches sehr viel Dibromcotinin enthält, und eine Flüssigkeit, die beim Ausäthern ein dunkles Oel liefert, das beim Stehen theilweise zu farblosen Nadeln erstarrt. Das Oel ist ein Gemisch von Nicotin und Dibromcotinin, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O$. Nach meinen Erfahrungen verläuft also die Reaction zwischen Brom und Nicotin unter diesen Umständen genau so, wie wenn eine wässrige oder eisessigsäure Lösung von Nicotin oder dessen Bromhydrat angewendet wird. Nur bleibt bei der zu geringen Menge von Brom der grösste Theil des Nicotins unverändert. Aber in Folge der ungünstigen Bedingungen verharzt ein Theil der Substanz und erschwert die Reinigung. Soweit aus meinen Versuchen Schlüsse zu ziehen erlaubt ist, ist es mehr als zweifelhaft, ob durch das Erhitzen auf 70° die Entstehung des Dibromcotinins erfolgt, vielmehr scheint zunächst lediglich Nicotinperbromid zu entstehen und erst durch den Zusatz verdünnter Natronlauge zu dem Nicotinperbromid, also durch die Bildung des unterbromigsäuren Salzes, die Reaction zwischen Brom und Nicotin zu erfolgen. Ich habe nämlich gefunden, dass, wenn man das Rohmaterial mit Wasser zunächst auslaugt, um unverändertes bromwasserstoffsäures Nicotin zu entfernen, dann die braunschwarze dickflüssige Masse, welche ungelöst bleibt, in 2 Theile theilt, den einen erst mit schwefliger Säure versetzt, um das Perbromid zu reduciren, und dann alkalisch macht, den anderen dagegen direct mit verdünnter Natronlauge alkalisch macht, man im ersten Theil lediglich Nicotin erhält, im zweiten Theil dagegen neben Nicotin das Dibromcotinin. Aber auch wenn man Nicotinbromhydrat, trocken oder in Lösung, mit Brom versetzt einige Zeit stehen lässt ohne zu erhitzen, erhält man dieselben Resultate. Das würde auch im Einklang sich befinden mit den von mir früher beobachteten Erscheinungen, welche bei der Einwirkung von Brom auf Nicotin stattfinden. Zur Constatirung der Producte habe ich auch die pikrinsäuren Salze angewendet, habe aber nicht aus Alkohol, sondern aus Wasser oder ganz verdünntem Spiritus wiederholt unkrystallisirt und dadurch die Verharzungsproducte entfernt. Die bei verschiedenen Versuchen gewonnenen Pikrate schmolzen bei $178-180^\circ$, und besaßen ausser dem Schmelzpunkt die Krystallform, die Löslichkeit und endlich die Zusammensetzung des Dibromcotininpikrats.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}Br_2N_2O \cdot C_6H_3N_3O_3$.

Procente: N 12.43, Br 28.42.

Gef. » » 12.53, 12.56, » 28.68, 29.01.

Dann hat Hr. Oliveri trockenes Nicotinbromhydrat mit 4 Atomen Brom versetzt und die halbflüssige dunkelrothbraune Masse nach 14 tägigem Stehen mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und eine Brombestimmung ausgeführt. Aus dieser Brombestimmung der halbflüssigen schmierigen Masse berechnet Hr. Oliveri eine Formel $C_{10}H_{14}N_2Br_2 \cdot HBr \cdot HBr_3$, obwohl eine solche Verbindung etwa 1.4 pCt. Brom mehr enthält als er gefunden. Woraus Hr. Oliveri schliesst, dass ein einheitliches Product vorliegt und dass die 6 Atome Brom in der Vertheilung sich befinden, wie durch die Formel angedeutet ist, wird nicht mitgetheilt. Diese Masse zersetzt Hr. Oliveri mit alkoholischer Kalilauge, also wieder in anderer Weise als vorher, ohne Begründung, warum die Abänderung der Versuche erfolgt, und findet, dass ein grosser Theil verharzt und nur von einem sehr kleinen Theil bereitet er ein Platinsalz, bestimmt den Platingehalt und glaubt nun, er hätte das Platinsalz des Dibromticonins¹⁾ in Händen. So viel aus der kurzen Beschreibung zu ersehen ist, scheint es das Platinsalz des Dibromcotinins gewesen zu sein, womit die einzige mitgetheilte Platinbestimmung auch vorzüglich übereinstimmt.

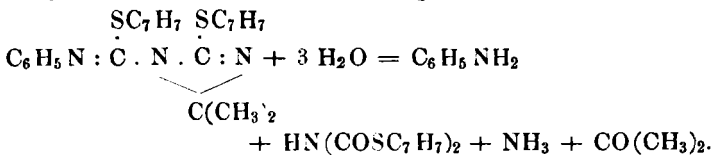
Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die von Oliveri gewählten Bedingungen für die Gewinnung chemisch reiner Producte so ungünstig wie möglich sind.

Die anderen Versuche, soweit sie nicht eine Wiederholung früher gewonnener altbekannter Erfahrungen sind, in gleicher Weise zu prüfen, ob sie den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen, hatte für mich kein Interesse, weil sie nur die Umwandlung des Octohydro-nicotins mittels Kaliumcyanat in Harnstoffderivate betreffen.

398. Emil Fromm: Ueber geschwefelte Abkömmlinge der Imidodicarbonsäure.

(Eingeg. am 2. August.)

Durch die Spaltung des α -Phenyldithiobenzyl-di-*c*-methylketurets mit concentrirter, kochender Salzsäure habe ich²⁾ den Imidodicarbonsäuredithiobenzylester gewonnen; diese Verbindung entsteht nach der Gleichung:



¹⁾ In dem Referat in diesen Berichten ist (vielleicht aus Missverständnis) Dibromnicotin angegeben, wodurch die ganze Sache noch mehr von der Wahrheit abgelenkt wird (vergl. diese Berichte 28, Ref. 328).

²⁾ Ann. d. Chem. 275, 26.