

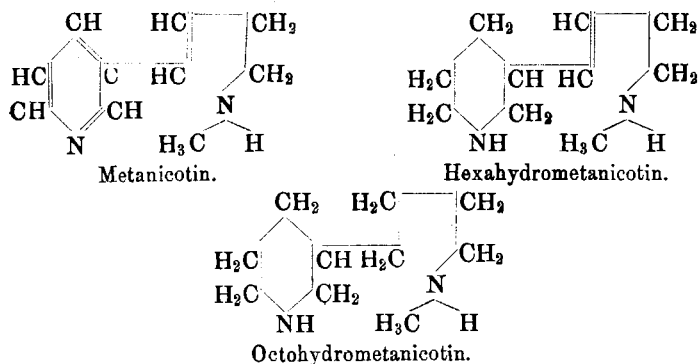
590. Emil Maass und Adolf Hildebrandt:
 Ueber die Reduction des Metanicotins mit Natrium und
 absolutem Alkohol.

[II. Mittheilung.]

In einer früheren Abhandlung hat der Eine¹⁾ von uns das Resultat der Reduction des Metanicotins mittels Natriums und absoluten Alkohols mitgetheilt. Der bei dieser Reduction entstandene Körper gab völlig befriedigende Analysenresultate, sodass man denselben als ein einheitliches Product, als Hexahydrometanicotin, auffassen konnte. Trotzdem war es aber immerhin möglich, dass hier ähnliche Verhältnisse vorlagen, wie solche bei der Reduction des Nicotins²⁾ gefunden wurden. Und in der That zeigte sich bei weiterer Untersuchung, dass auch bei der Reduction des Metanicotins ein Basengemisch zwischen Hexa- und Octo-Verbindung entsteht.

Die Trennung der beiden Körper gelingt mit Hilfe der Wasserdampfdestillation, und man erhält zwei biscundäre Basen, die in mancher Beziehung erhebliche Unterschiede von einander aufweisen, wie dies aus weiter unten stehender Tabelle ersichtlich ist.

Was nun die Constitution dieser beiden Körper anbetrifft, so sind die Doppelbindungen in dem Pyridinkern gelöst, in dem Pyrrolring dagegen muss bei dem Hexahydrometanicotin eine Doppelbindung ungelöst geblieben sein, wie sich dies aus der Constitution des von Pinner³⁾ dargestellten Metanicotins erklärt, während bei dem Octohydrometanicotin auch diese gelöst ist:



Nicht uninteressant dürfte es sein, dass schliesslich bei der Reduction des Metanicotins derselbe Körper — nämlich das Octohydro-

¹⁾ Maass, diese Berichte 38, 1831 [1905].

²⁾ Blau, diese Berichte 26, 629 [1893].

³⁾ Pinner, diese Berichte 27, 1053 [1894].

metanicotin — entstanden ist, den Blau bei der Reduction des Nicotins erhalten hat. Weiter unten angeführte Resultate werden zeigen, dass das Octohydrometanicotin mit dem Octohydronicotin vollständig identisch ist; denn auch Blau hat unzweifelhaft bewiesen, dass der Pyrrolidinring seiner Octoverbindung aufgesprengt ist. Es lässt sich daher wohl die Annahme rechtfertigen, dass das Octohydronicotin als ein Metanicotinderivat aufzufassen ist. Dafür sprechen auch die Siedepunktverhältnisse; denn bekanntlich findet bei der Hydrirung eine Erniedrigung des Siedepunktes statt. Da nun beide Octoverbindungen bei 258—260° sieden, Nicotin aber bei 246.7°, Metanicotin bei 275—278°, so ersieht man, dass die Octoverbindungen nur eine Siedepunktserniedrigung auf Metanicotin zeigen.

Experimentelles

Das für die Reduction nöthige Metanicotin wurde nach der Vorschrift von Pinner dargestellt. Hierbei gelang es, die Angaben Pinner's, in Bezug auf die Gewinnung des Metanicotins als freie Base, etwas zu modificiren.

Man fügt, nachdem die Benzoylverbindung des Metanicotins zerlegt und die abgeschiedene Benzoësäure durch Absaugen entfernt ist, zu der stark mit Wasser verdünnten, salzsauren Metanicotinlösung allmählich und in kleinen Portionen Natronlauge, bis die Reaction nur noch schwach sauer ist. Die hierdurch auftretenden braunen Fällungen und Verharzungen lassen sich dann leicht durch ein- bis zwei-maliges Filtriren entfernen, und man erhält eine völlig klare, bernsteingelbe Lösung. Aus dieser scheidet sich auf weiteren Zusatz von Natronlauge bis zur neutralen resp. ganz schwach alkalischen Reaction das Metanicotin quantitativ ab und wird dann leicht von Aether aufgenommen.

Das durch Destillation gereinigte Metanicotin vom Sdp. 275° wurde dann mit Natrium und absolutem Alkohol reducirt. Das entstandene Hydrirungsproduct, dessen Analysenresultate wieder auf ein Hexahydrometanicotin hindeuteten, war aber, wie schon oben angegeben, durch weitere Untersuchungen als ein Basengemisch, bestehend aus Hexa- und Octo-Hydrometanicotin, erkannt worden.

Um die beiden Körper von einander zu trennen, verfährt man folgendermaassen: Man nimmt das Basengemisch mit Wasser auf und unterwirft es der fractionirten Wasserdampfdestillation. Die hierbei zunächst übergelenden Fractionen wurden salzsauer gemacht und auf dem Wasserbade bis zur syrupösen Consistenz eingedampft. Proben dieser Rückstände wurden auf Thon gestrichen, und hier zeigte sich, dass die Fractionen der ersten Stunde vollständig aufgesaugt wurden, während von den Fractionen der zweiten bis vierten Stunde nur ein

Theil in die Thonplatte dringt, ein anderer dagegen als fest krystallisiertes Salz zurückbleibt. Die nun weiter übergehenden Fractionen zeigten dagegen beim Eindampfen einen Krystallbrei, der, auf Thon gestrichen, sich leicht von kleinen Verharzungen reinigte und sich als weisses Krystallpulver abschied.

Die auf den Thonplatten befindlichen Rückstände wurden nun vereinigt und in Wasser gelöst, die Base sodann durch Natronlauge abgeschieden, mit Aether ausgeschüttelt und nach Verjagen desselben destillirt. Diese siedet bei 258.5—260° und geht als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit über. Die Analyse ergab die Octoverbindung.

Diejenigen Thonplatten, die den syrupösen Rückstand aufgesaugt hatten, wurden pulverisirt und mit Alkohol am Rückflusskühler ausgekocht. Die Lösung wurde nach Filtriren eingedampft und mit den anderen syrupösen Rückständen vereinigt. Diese lösten sich leicht in Wasser, die Base wurde sodann durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und nach Abdampfen desselben destillirt. Bei 248—250° geht dieselbe ebenfalls als eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit über, deren Analyse die Hexaverbindung ergab.

Die so beschriebene Trennung der beiden Körper durch Wasserdampfdestillation ist sehr umständlich und mit grossem Materialverlust verbunden. Es wurde daher bei wiederholten Darstellungen des Basengemisches versucht, die Körper auf andere Weise zu trennen. Leider liess sich aber keine andere Trennungsmethode finden, die zu besseren Resultaten führte; es musste deshalb immer wieder zur Wasserdampfdestillation übergegangen werden, wodurch die Arbeit ungemein erschwert wurde. Die Trennung ergab jedesmal etwas mehr Octo- als Hexa-Base.

Hexahydro-metanicotin.

Das Hexahydro-metanicotin, $C_{10}H_{20}N_2$, ist ein bei 248—250° siedendes, wasserhelles Oel, das sich nach längerem Stehen etwas gelblich färbt. Es erinnert lebhaft an den Geruch des Piperidins; seine Dämpfe sind stechend und üben heftigen Reiz auf die Athmungsorgane aus. Fügt man zu der Base Wasser, so entsteht eine starke Trübung, aus welcher auf Zusatz von Alkali jene sich wieder als Oel abscheidet. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig. Das spec. Gewicht beträgt 0.9578 bei 20°, auf Wasser von 4° bezogen.

Das Hexahydrometanicotin ist leicht in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser. Es ist optisch-inactiv, da das Nicotin bei der Umwandlung in Metanicotin sein asymmetrisches Kohlenstoffatom verloren hat.

0.2170 g Sbst.: 0.5699 g CO₂, 0.2274 g H₂O. — 0.1907 g Sbst.: 27.5 ccm N (17°, 766.9 mm).

C₁₀H₂₀N₂. Ber. C 71.43, H 11.90, N 16.67.
Gef. » 71.63, » 11.64, » 16.86.

Das Chlorhydrat, C₁₀H₂₀N₂.2HCl, ist ein sehr zähes und äusserst hygroskopisches Oel, das sich nicht zur Krystallisation zwingen liess. Es ist leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform löslich, schwer löslich in Aceton, unlöslich dagegen in Aether und Ligroin.

Platindoppelsalz, C₁₀H₂₀N₂.2HCl.PtCl₄. Führt man die freie Base in das Chlorhydrat über und löst dieses in wenig Alkohol, so fällt auf Zusatz von alkoholischem Platinchlorid das Platindoppelsalz zunächst als ein zähes, gelbrothes Oel aus. Bei längerem Stehen unter möglichst wasserfreiem Alkohol nahm dasselbe aber festere Consistenz an und liess sich schliesslich zu einem Pulver verreiben. Sowie es aber auf Thon gestrichen wurde, trat sofort Neigung zum Verharzen auf. Deshalb wurde das Salz zur weiteren Reinigung vom Alkohol abfiltrirt und auf dem Filter in mässig warmem Wasser gelöst. Hierbei blieb ein kleiner Theil als zähes Harz, das aber wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte, auf dem Filter zurück. Aus der wässrigen, stark eingedampften Lösung schied sich beim Erkalten das Platindoppelsalz in schönen, gelbrothen, flachen Prismen aus. Das Salz ist leicht in warmem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, unlöslich in Aether und Ligroin. Es schmilzt bei 225° unter starkem Aufblähen und unter Zersetzung.

0.1087 g Sbst.: 0.0367 g Pt.

C₁₀H₂₀N₂.2HCl.PtCl₄. Ber. Pt 33.75. Gef. Pt 33.80.

Das Golddoppelsalz, C₁₀H₂₀N₂.2HCl.2AuCl₃, scheidet sich stets als ein zähes, dunkelroth gefärbtes Oel ab, das nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. An der Luft ist es leicht zerfliesslich; es löst sich in Alkohol, unlöslich dagegen ist es in Wasser, Aceton und Ligroin.

Octohydro-metanicotin.

Das Octohydro-metanicotin, C₁₀H₂₂N₂, siedet bei 258.5—260°, also um 10° höher als die um zwei Wasserstoffatome ärmere Hexabase. Es ist ein wasserhelles Oel, das nach längerem Stehen eine schwache Gelbfärbung annimmt. Der Geruch der Base ist stechend, und die Dämpfe erwecken heftigen Hustenreiz. In Wasser löst sich das Octohydro-metanicotin sehr leicht, es scheidet sich aber auf Zusatz von Alkali aus der wässrigen Lösung wieder als Oel ab und kann dann mit Aether aufgenommen werden. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Das spec. Gewicht beträgt 0.9173 bei 20° auf Wasser von 4° bezogen. Es ist optisch inactiv.

0.1834 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.2151 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 21.9 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{10}H_{22}N_2$. Ber. C 70.59, H 12.94, N 16.47.
Gef. » 70.38, » 13.03, » 16.66.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$. Setzt man zu der wässrigen Lösung der Base Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction und dampft zur Trockne, so bildet sich ein Krystallbrei, der, auf Thon gestrichen, schnell fest wird. Zur Reinigung wurde das Salz mit siedendem Aceton behandelt, wodurch die beigemengten Verharzungen entfernt wurden. Nach Abfiltriren wurde es in Wasser gelöst, abermals filtrirt und eingedampft. Hierbei krystallisirte es dann in glänzenden, farblosen Nadeln. Das Chlorhydrat ist in Wasser äusserst löslich, schon die geringsten Spuren davon lassen es zerfliessen. Weniger löslich ist es in Alkohol, während es in Aether, Ligroin und Aceton ganz unlöslich ist. Es schmilzt bei 202° .

0.1465 g Sbst.: 15 ccm N (19° , 756 mm). — 0.1050 g Sbst.: 0.1248 g AgCl.

$C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$. Ber. N 11.52, Cl 29.22.
Gef. » 11.71, » 29.43.

Platindoppelsalz, $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Zur Darstellung des Platindoppelsalzes wurde die freie Base in das Chlorhydrat verwandelt, dieses in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Platinchlorid versetzt. Das hierbei ausfallende, äusserst zähe, gelbrothe Oel wurde beim Verreiben unter absolutem Alkohol schnell krystallinisch fest. Auf Thon gestrichen, blieb es im Gegensatz zu dem Platindoppelsalz der Hexabase völlig unverändert und liess sich sofort zu einem Pulver verreiben. In mässig warmem Wasser löste es sich, ohne harzigen Rückstand zu hinterlassen, leicht auf. Es wurde deshalb die Gesamtmenge des Salzes in derselben Weise zur Lösung gebracht, filtrirt und zur Trockne gedampft; hierbei schied es sich in schönen, dunkelrothen, flachen Blättchen aus, die in Aether, Ligroin und Aceton unlöslich sind. Es schmilzt bei 202.5° unter Zersetzung.

0.1552 g Sbst.: 0.0523 g Pt.

$C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Ber. Pt 33.62. Gef. Pt 33.69.

Golddoppelsalz. $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Um das Golddoppelsalz darzustellen, führt man die freie Base in das Chlorhydrat über, löst dieses in Alkohol und fügt alkoholisches Goldchlorid hinzu. Es entsteht zunächst keine Fällung, erst beim Abdunsten des Alkohols im Vacuumexsiccator scheidet es sich als ein zähes Oel ab. Beim Verreiben erstarrt es aber bald und lässt sich leicht aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisiren, wobei es sich in schönen, gelben Blättchen abscheidet. Unter Wasser schmelzen die Krystalle und zeigen Neigung zum Verharzen. Das Golddoppelsalz löst sich in Alkohol und Aether; unlöslich ist es in Wasser, Ligroin und Aceton. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 142° .

0.1342 g Sbst.: 0.0623 g Au.

$C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$. Ber. Au 46.35. Gef. Au 46.42.

Damit die Unterschiede der beiden Hydrirungsproducte besser übersehen werden können, ist noch folgende Tabelle angefügt.

Hexahydrometanicotin		Octohydrometanicotin	
1. Freie Base: $C_{10}H_{20}N_2$	Bei 248—250° siedendes Oel, in Wasser unlöslich, optisch-inactiv	1. Freie Base: $C_{10}H_{22}N_2$	Bei 258.5—260° siedendes Oel, in Wasser löslich, optisch-inactiv
2. Chlorhydrat: $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$	Zerfliesslicher syrupöser Körper, nicht krystallisirbar. löslich in Wasser	2. Chlorhydrat: $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl$	Krystallisirt in kleinen, glänzenden Nadeln, löslich in Wasser, Schmp. 202°
3. Platindoppelsalz: $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Fällt ölig aus, schwer krystallisirbar, gelbrothe Prismen, unt. starkem Aufblähen schmelzend, Schmp. 225°	3. Platindoppelsalz: $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$	Fällt ölig aus, leicht krystallisirbar, dunkelrothe Blättchen, unter starkem Aufblähen schmelzend, Schmp. 202.5°
4. Gold-doppelsalz: $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$	Zähes Oel, zerfliesslich, nicht krystallisirbar	4. Gold-doppelsalz: $C_{10}H_{22}N_2 \cdot 2HCl \cdot 2AuCl_3$	Fällt ölig aus, leicht krystallisirbar, gelbe Blättchen, Schmp. 142°

Chemisches Institut der Kgl. Kriegsakademie.

591. E. Rupp: Ueber die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers.

(Eingegangen am 25. October 1906.)

Im Verein mit L. Krauss¹⁾ war ehemals über die einfachste Titrationsweise von Mercuri-Ionen mit Rhodanammonium nach Volhard berichtet worden. Die Methode ist nur brauchbar für die stark dissociirten Quecksilbersalze der Sauerstoffsäuren, sie versagt bei den praktisch zum Theil wichtigeren Mercurihalogeniden und bei Gegenwart geringster Mengen von Chlor-Ionen.

Es konnte nun eine weitere, ähnlich einfache Methode gefunden werden, welche auch die schwach dissociirten Halogenide nebst dem Cyanid umfasst, sodass die Volumetrie des Quecksilbers Wesentliches jetzt kaum mehr zu wünschen übrig lassen dürfte.

Das Princip ist Folgendes: Das Quecksilber wird aus alkalischer Lösung durch Formaldehyd metallisch niedergeschlagen, durch einen Ueberschuss von $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zu Quecksilberjodid umgesetzt und das unverbrauchte Jod mit Thiosulfat zurückgemessen. Zur Ueberführung der jeweils vorliegenden Quecksilberverbindung in alkalische Lösung versetzt man dieselbe mit Jodkalium und Alkali. Das resultirende

¹⁾ Diese Berichte 35, 2015 [1902].