

Das Quecksilbersalz bildet flimmernde Krystalle, die bei 213—214° schmelzen.

Die Substanz liefert als tertiäre Base durch Addition von Jodäthyl ein Jodäthylat, das sehr zerfließlich ist. Es wurde mit Chlorsilber in das Chloräthylat übergeführt; beim Zufügen von Platinchlorid schied sich dann das Platinsalz in Form derber Krystalle, die bei 240—241° schmolzen.

0.1762 g Sbst.: 0.0538 g Pt.

$[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ . Ber. Pt 30.62. Gef. Pt 30.53.

Die wäßrige Lösung des Chloräthylats scheidet mit Goldchlorid einen gelben, flockigen Niederschlag aus, der sich beim Kochen nicht gerade sehr leicht löst; beim Erkalten erhält man das Goldsalz als federförmig verwachsene Nadeln, die bei 268° schmelzen.

0.1444 g Sbst.: 0.0626 g Au.

$[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}]\text{AuCl}_3$ . Ber. Au 43.50. Gef. Au 43.36.

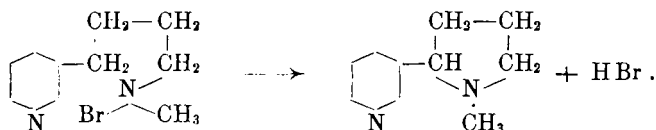
### 503. Karl Löffler und Samy Kober:

#### Über die Bildung des *i*-Nicotins aus *N*-Methyl- $\beta$ -pyridyl-butylamin (Dihydrometanicotin).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

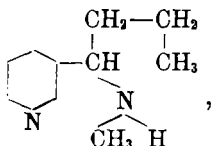
(Eingegangen am 12. August 1909.)

In vorliegender Arbeit sollte die in der vorangehenden Arbeit mit Erfolg durchgeführte Reaktion zur Bildung von Pyrrolidinderivaten auf das Dihydrometanicotin angewendet werden, wobei man dann im Sinne folgender Gleichung Nicotin erwarten konnte:



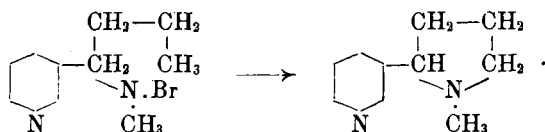
Der Versuch lehrte, daß auch in der Tat aus dem am Stickstoff bromierten *N*-Methyl- $\beta$ -pyridylbutylamin beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure Nicotin gebildet wird. Der vorliegende Fall unterscheidet sich von den früher untersuchten dadurch, daß der Wasserstoff nicht einer Methylgruppe, sondern einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe entzogen wurde. Demnach erscheint diese Methode zur Herstellung *N*-alkylierter Pyrrolidine allgemein durchführbar zu sein.

Es dürfte von Interesse sein, auch den Ringschluß bei dem folgenden Amin zu versuchen:



bei dem man gleichfalls zu Nicotin und so eventuell zu einer neuen Synthese desselben gelangen würde. Dieses Amin würde sich nach folgender Reaktionsfolge darstellen lassen:

Nicotinsaures und buttersaures Calcium liefern bei der trocknen Destillation das von Engler<sup>1)</sup> bereits dargestellte  $\beta$ -Pyridylpropylketon. Durch Reduktion dieses Ketons mit Natriumamalgam erhält man das entsprechende Alkin, das bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure die Hydroxylgruppe durch Jod ersetzt. Die Einwirkung von Methylamin würde zu dem oben angegebenen Amin führen. Letzteres dürfte in ganz analoger Weise wie das *N*-Methyl-butylamin nach der Bromierung am Stickstoff beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure den Fünfring bilden und so in Nicotin übergeben, da ja, wie in dieser Arbeit gezeigt wird, der Pyridinkern dieser Reaktion an sich nicht hinderlich ist.



Die Durchführung dieser Reaktionen bleibt vorbehalten.

#### Experimentelles.

Das Ausgangsprodukt für die vorliegenden Versuche bildete das Nicotin, das im wesentlichen nach den Angaben von Pinner<sup>2)</sup> in Metanicotin und letzteres durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in das noch unbekannte Dihydrometanicotin umgewandelt wurde.

#### Überführung des Nicotins in *N*-Methyl-benzoyl-pyridylchlor-butylamin.

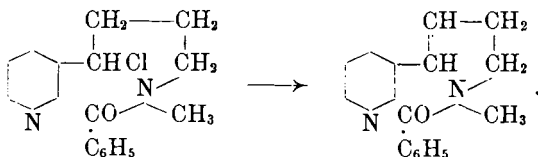
100 g Nicotin (Kahlbaum) wurden entsprechend den Angaben von Pinner mit der doppelten Menge frisch destilliertem Benzoylchlorid allmählich versetzt und in einem mit Steigrohr versehenen

<sup>1)</sup> Engler, diese Berichte **24**, 2541 [1891].

<sup>2)</sup> Pinner, diese Berichte **27**, 1058, 2863 [1894].

Rundkolben erwärmt. Beim Siedepunkt des Benzoylchlorids (ca. 190°) trat unter Entweichen von Salzsäure-Dämpfen Aufschäumen ein. Die inzwischen schwarz und dick gewordene Masse wurde 20 Minuten lang bei dieser Temperatur konstant erhalten und nach dem Abkühlen zur Entfernung des überschüssigen Benzoylchlorids mit 15-proz. Salzsäure versetzt. Dabei scheidet sich ein Krystallbrei von Benzoesäure ab, der abgesaugt und mit Salzsäure gewaschen wurde. Das von den Krystallen abgesaugte Filtrat mitsamt der Waschflüssigkeit wurde mehrfach mit Äther durchgeschüttelt. Die nunmehr von den nicht basischen Stoffen (wie Benzoylchlorid und Benzoesäure) befreite Salzsäure-Lösung wurde mit Natronlauge gerade alkalisch gemacht, mit Essigsäure wieder schwach angesäuert und schließlich mit Äther wiederholt ausgeschüttelt, wobei die Benzoylverbindung in den Äther geht, während das eventuell unveränderte Nicotin in der essigsauren Lösung bleibt und so getrennt wird. Erstere wurde nach Verjagung des Äthers als dunkelgelbes, opalisierendes Öl erhalten (106 g).

Das *N*-Methyl-benzoyl- $\beta$ -pyridyl-chlor-butylamin wurde nun mit alkoholischer Kalilauge (60 g festes Kali in 400 ccm absolutem Alkohol) 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei unter Abspaltung von Salzsäure das *N*-Methyl-benzoyl-pyridyl- $\beta$ -butylenylamin gebildet wird:



Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Kalilösung genau mit alkoholischer Salzsäure neutralisiert und das ausgeschiedene Chlor-kalium abfiltriert. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung blieb ein dickes, braunes Öl zurück. Als ein Teil desselben in das Pikrat verwandelt und dieses durch Salzsäure zerlegt wurde, schieden sich in der ätherischen Lösung des so gereinigten Produkts kleine Nadeln ab, die, aus Äther umkrystallisiert, den glatten Schmp. 83° zeigten.

0.1100 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.0688 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O. Ber. C 76.70, H 6.80.

Gef. » 77.11, » 6.99.

Durch die Reinigung über das Pikrat wurde somit das von Pinner<sup>1)</sup> als Öl beschriebene Benzoyl-metanicotin in krystallisierter Form erhalten.

<sup>1)</sup> Pinner, diese Berichte **27**, 1058 [1894].

Die Benzoylverbindung wurde zur Gewinnung des Metanicotins mit der 5-fachen Menge 20-proz. Salzsäure mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, die abgeschiedene Benzoesäure abfiltriert und mit Salzsäure gewaschen. Im Filtrat wurde das Metanicotin durch Natron abgeschieden, von der Lauge getrennt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Die Base sott der Hauptmenge nach bei 272—274° (nach Pinner 275—278°). Sie zeigte starken Methylamin-Geruch und wurde daher nochmals im Vakuum destilliert. Der Geruch nach Methylamin war dadurch beseitigt:  $d_4^{15} = 1.006$ .

Die Base reduziert saure Kaliumpermanganatlösung momentan, ein Zeichen, daß sie ungesättigt ist. Zur genauen Identifizierung wurde das Pikrat hergestellt. Die salzsaure Lösung der Base, mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt, scheidet das Pikrat zunächst ölig ab; doch erstarrt es bald und bildet dann, aus Alkohol umkristallisiert, lange, dünne Nadeln, die bei 163° schmelzen (nach Pinner 163°).

#### Reduktion des Metanicotins zum Dihydro-metanicotin.

50 g Metanicotin wurden in Bombenröhren mit der 10-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 15 Stunden lang auf 100° erhitzt. Hierbei tritt Anlagerung von Jodwasserstoff an die Doppelbindung ein; um dies zu beweisen, haben wir einen Teil des Reaktionsproduktes mit konzentrierter Pottaschelösung in der Kälte versetzt und mit Äther extrahiert; die im Äther gelöste Base zeigte deutliche Halogenreaktion; sie gab sowohl mit Kupferoxyd die Flammenfärbung, als auch mit Silbernitrat die Ausscheidung von Jodsilber. Da indes das jodwasserstoffsäure Salz der Jodbase nicht kristallisiert erhalten werden konnte, wurde das Jodid direkt auf das Hydrometanicotin verarbeitet.

Das Jodwasserstoff-Additionsprodukt wurde in einer Kältemischung mit 400 g Zinkstaub in ganz kleinen Mengen versetzt und hierbei 24 Stdn. durch ein von einem Motor in Bewegung gesetztes Rührwerk durchgerührt. Nach 24-stündigem Rühren wurde 25-proz. Salzsäure zugegeben und noch einen Tag lang gerührt. Dann wurde die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Wasserstoff-Entwicklung aufhörte, das überschüssige Zink abgesaugt, das Filtrat alkalisiert und die Base bis zur beginnenden neutralen Reaktion des Destillats übergetrieben. Das wäßrige Destillat wurde salzsauer gemacht und stark eingedampft; die Base mit Natron im Scheidetrichter abgeschieden, das oben schwimmende basische Öl abgelassen und mit Kali getrocknet. Die Lauge wurde mehrfach mit Äther extrahiert und der

ätherische Extrakt mit geschmolzenem Kali getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand zur Hauptmenge der Base gegeben und diese im Vakuum destilliert. Siedepunkt bei 8 mm Druck 131—132°, 16 mm bei 141—142°. Ausbeute 28 g.

Zur weiteren Reinigung der Base wurde das Pikrat benutzt.

Zur alkoholischen Lösung der Base (1 Mol.) wurden 2 Mol. heiß gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung zugefügt. Das Pikrat fiel im ersten Augenblick ölig aus, erstarrte aber bei gutem Umrühren alsbald zu einer körnigen Krystallmasse, die sich schon durch das Aussehen von dem Pikrat des Metanicotins unterschied. Das getrocknete Salz schmolz bei 158—160°. Beim Umkrystallisieren aus Wasser fiel es zunächst wieder ölig aus, bei weiterem Stehen in kleinen, hellgelben Krystallen. Schmp. 161—162°.

Aus Aceton umkrystallisiert, schieden sich erst durch Zusatz von Wasser kleine, hellgelbe Krystalle ab; sie schmolzen gleichfalls bei 161—162°.

Da der Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren konstant blieb, wurde das gesamte Pikrat mit konzentrierter Salzsäure (2:1) zerlegt, die Pikrinsäure abfiltriert und nochmals für sich mit Salzsäure behandelt. Das Filtrat wurde zur Entfernung der noch in geringer Menge gelösten Pikrinsäure wiederholt mit Äther ausgeschüttelt; aus der salzsauren Lösung wurde dann die Base mit Natron abgeschieden; sie entfärbte  $\frac{1}{100}$ -Kaliumpermanganatlösung nicht mehr.

Die getrocknete Base wurde nun destilliert. Sie sott konstant bei 258—259°; geringer Nachlauf bis 263°.

Die Fraktion 258—259° ist wasserhell, besitzt kaum merklichen Nicotin-Geruch und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, schwerer dagegen in Äther.  $d_4^{15} = 0.959$ .

0.1344 g Sbst.: 0.3592 g CO<sub>2</sub>, 0.1204 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.17, H 9.76.

Gef. » 72.89, » 10.02.

Das salzsaure Salz ist äußerst zerfließlich und selbst aus einer absolut trocknen, ätherischen Lösung mit alkoholischer Salzsäure nur als zerfließliche Masse zu erhalten.

Das Goldsalz fällt aus der wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Goldchlorid zunächst als Öl aus, das aber bald zu kleinen, unsehbaren Krystallen erstarrte. Aus wenig Wasser umkrystallisiert, bildete es kleine Nadeln, die bei 138° glatt schmolzen.

0.1204 g Sbst.: 0.0561 g Au.

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(HCl.AuCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. Au 46.71. Gef. Au 46.59.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchloridlösung 1:10 zur salzsauren Lösung der Base zunächst nicht aus. Erst nach dem Eindampfen

über Schwefelsäure im Vakuum bilden sich dicke, rote Prismen von prachtvollem Glanz, die bei 198–199° unter Aufblähen schmelzen.

0.0991 g Subst.: 0.0334 g Pt.

$C_{10}H_{18}N_2PtCl_6$ . Ber. Pt 33.97. Gef. Pt 33.70.

Das Pikrat wurde bereits beschrieben; es bildet feine Nadelchen, die in Äther fast unlöslich, in Alkohol schwer, in Aceton ziemlich leicht löslich sind.

0.1106 g Subst.: 0.1994 g  $CO_2$ , 0.0504 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{19}N_5O_7$ . Ber. C 48.96, H 4.84.

Gef. » 49.17, » 5.09.

### Bromierung des Dihydro-metanicotins und Rückbildung des Nicotins.

In einer Scheidetrichter, in dem sich 100 ccm einer stark gekühlten fünfprozentigen Lösung von unterbromigsaurem Natrium befanden, wurden 5 g der Base eingelassen. Sofort zeigte sich eine starke Trübung, und nach kräftigem Umschütteln setzte sich ein schweres, gelbes Öl ab. Dieses zeigte große Neigung, sich unter Explosionserscheinung zu zersetzen, besonders dann, wenn die Bromlauge nicht genügend stark gekühlt war. Aus diesem stickstoffbromierten Dihydrometanicotin wurde mittels konzentrierter Schwefelsäure Bromwasserstoff abgespalten und Nicotin gebildet (cf. Einleitung).

Die Bildung des Nicotins erfolgt jedoch hier nicht so glatt wie beispielsweise die des *N*-Methyl-pyrrolidins aus dem Methyl-butylamin nach derselben Reaktion, sondern nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, die wir erst nach mehrfachen erfolglosen Versuchen fanden. In den letzteren Fällen wurde immer die Dihydrobase, von der wir ausgegangen waren, vollständig oder doch teilweise zurückerhalten. Im Folgenden sind die Bedingungen angegeben, unter denen die Bildung des Nicotins mit recht guten Ausbeuten vor sich geht.

Das ölige Bromid, aus 5 g Base gewonnen, das sich nach kräftigem Umschütteln auf dem Boden des Scheidetrichters abgesetzt hat, wird tropfenweise in ein Kölbchen mit etwa 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingelassen. Nach jedem Tropfen muß so lange geschüttelt werden, bis dieser völlig in der Schwefelsäure gelöst ist. Eine rasche Lösung kann indessen nur dann erzielt werden, wenn die Schwefelsäure etwa Zimmertemperatur hat. Gelangt das Öl z. B. in stark gekühlte Säure, so löst es sich nicht und explodiert beim Umschütteln oder auch beim bloßen Stehen unter völliger Zersetzung. Bei Zimmertemperatur der Schwefelsäure löst sich dagegen jeder Tropfen gleich nach dem Umschütteln unter schwacher Entwicklung von Bromwasserstoff. Die hierbei stets auftretende geringe Reaktionswärme beeinträchtigt die Reaktion selbst nicht.

Wenn alles Öl gelöst ist, wird nach 12-stündigem Stehen die Mischung noch drei Stunden lang auf dem kochenden Wasserbad erwärmt. Das Erwärmen auf 100° ist unerlässlich, da bei gewöhnlicher Temperatur die Ringbildung noch nicht eintritt, wie wir uns bei einem solchen Versuch überzeugen konnten; steigert man die Temperatur, so wird die Ausbeute nicht verbessert, sondern eher vermindert, und starker Geruch nach Schwefeldioxyd läßt auf beginnende Zersetzung schließen.

Bei einem Versuch unter den zuletzt angegebenen Bedingungen wurde nur ein Drittel der angewendeten Substanz in synthetisches Nicotin verwandelt, während die übrigen zwei Drittel die Dihydrobase zurücklieferten. Da das Dihydrometanicotin-Pikrat viel leichter in Alkohol + Aceton löslich ist als das entsprechende Nicotinsalz, das sich nur in reinem Aceton in der Wärme löst, konnten beide durch fraktionierte Krystallisation getrennt werden.

Nach dem Erkalten wurde die schwefelsaure Lösung mit etwa der gleichen Menge Wasser verdünnt, mit Natronlauge unter Kühlung stark alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base mit Äther wiederholt ausgeschüttelt; die ätherische Lösung wurde mit Glaubersalz getrocknet und nach dem Abfiltrieren vom Trocknemittel mit alkoholischer Pikrinsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Hierbei schied sich ein öliges Pikrat ab, das in ganz kurzer Zeit zu kleinen, körnigen Krystallen erstarrte, welche fest an der Wandung des Glases hafteten. Nach einiger Zeit wurde das Pikrat abfiltriert und mit viel Alkohol aufgeköcht; der nach dem Erkalten ausgeschiedene Teil zeigte den Schmp. 217°; nach zweimaligem Umkrystallisieren schmolz es bei 218—219°. Nicotin-Pikrat schmilzt gleichfalls bei 218—219°. Das Pikrat wurde nun mit Schwefelsäure 2 : 1 fein verrieben, die Pikrinsäure abfiltriert und der schwefelsauren Lösung die noch in geringer Menge gelöste Pikrinsäure durch Schütteln mit Äther entzogen; dann wurde die schwefelsaure Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und die abgeschiedene Base mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde durch 24-stündiges Kochen über geschmolzenem Kalium getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers die Base destilliert. Der Siedepunkt der Base liegt bei 245°. Nicotin siedet bei 245—246°.

Das spezifische Gewicht  $d_4^{15} = 1.013$ ; für Nicotin 1.011 bei 15°.

Somit stimmen auch diese Daten mit denen des Nicotins überein. Zum weiteren Nachweis der Identität wurden noch Platin- und Goldsalz dargestellt.

Das Platinsalz fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung nach kurzer Zeit in länglichen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Es schwärzt sich bei ca. 250° und schmilzt unter Zersetzung bei 280°.

0.0769 g Sbst.: 0.0263 g Pt.

$C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Ber. Pt 34.21. Gef. Pt 34.20.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung sofort in Form von winzigen, hellgelben Krystallen aus. Es beginnt bei 165° sich dunkler zu färben und schmilzt bei 187° unter Aufschäumen.

0.1035 g Subst.: 0.0485 g Au.

$C_{10}H_{11}N_2 \cdot 2(HCl \cdot AuCl_3)$ . Ber. Au 46.79. Gef. Au 46.85.

Zum besseren Vergleich wurden noch die Gold- und Platinsalze aus Kahlbaumschem Nicotin hergestellt. Sie zeigten im Aussehen und in den Schmelzpunkten völlige Übereinstimmung.

#### 504. Wilhelm Steinkopf und Georg Kirchhoff: Zur Nitromethan-Darstellung.

(II. Mitteilung<sup>1)</sup>).

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 13. August 1909.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns<sup>1)</sup> über eine zweckmäßige Abänderung der Preibisch-Kolbeschen Methode zur Darstellung von Nitromethan aus chloressigsäurem Kalium und Kaliumnitrit berichtet<sup>2)</sup>. Aber auch nach dieser Verbesserung hafteten dem Verfahren noch einige Mängel an, die wir nach Möglichkeit abzustellen versuchten.

Zunächst war die von Preibisch erhaltene Ausbeute von etwa 50% auch durch die neue Modifikation der Methode nicht zu vergrößern gewesen. Wir glaubten nun, ebenso wie W. Meister<sup>3)</sup>, daß der Grund dieser schlechten Ausbeute in einer alkalischen Zersetzung des entstehenden Nitromethans zu suchen wäre, die sich schon äußerlich durch eine mit dem Fortschreiten der Reaktion stets intensiver werdende Rotfärbung bemerkbar machte. Wir neutralisierten daher die Chloressigsäure statt mit Pottasche mit gelöschtem Kalk oder Calciumcarbonat, um bei der Reaktion statt des wasserlöslichen Kaliumbicarbonats resp. -carbonats wasserunlösliches Calciumcarbonat zu erhalten und so ein Alkalisichwerden der Reaktionsflüssigkeit zu vermeiden. Außerdem verwandten wir an Stelle des Kaliumnitrits das billigere Natriumnitrit. Die alkalische Zersetzung vermochten wir so in der Tat hintanzuhalten; die Flüssigkeit färbte sich beim Erhitzen nur unwesentlich dunkler. Die Ausbeute an Nitromethan betrug jedoch trotz-

<sup>1)</sup> Erste Mitteilung: Steinkopf, diese Berichte **41**, 4457 [1908].

<sup>2)</sup> Wir gehen wohl nicht fehl, wenn wir annehmen, daß der am 1. April d. J. eingetretene Preisabschlag des Nitromethans von 190 M. auf 70 M. für das Kilo mit dieser Abänderung des Verfahrens in Beziehung steht (vergl. die Preislisten von Kahlbaum und Schuchardt).

<sup>3)</sup> W. Meister, Konstitution der Methazonsäure (Dissertation, Zürich 1906, 55).