

66. Ernst Späth und Gertrude Bobenberger: Über die Racemisierung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats (XVII. Mitteil. über Tabak-Alkaloide).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]
 (Eingegangen am 1. April 1944.)

Die *l*-Form des Nicotins ist bei Versuchen zur Racemisierung ziemlich stabil. Es ist nötig, die wäßrige Lösung des schwefelsauren Salzes 70 Stdn. auf 200° zu erhitzen, um eine im wesentlichen inaktive Base zu erhalten. Bis vor einigen Jahren war von keinem Salz oder Derivat des Nicotins eine leichtere Racemisierbarkeit bekannt. Erst E. Späth, C. St. Hicks und E. Zajic¹⁾ haben gelegentlich einer Untersuchung über das in *Duboisia Hopwoodii* vorkommende *d*-Nornicotin beobachtet, daß *d*- und *l*-Nicotin-bis-jodmethylat (I) beim Erhitzen in wäßrigen Lösungen auf etwa 100° rasch inaktiv werden. Dieses verschiedene Verhalten von *l*-Nicotin und den Jodmethylaten der optisch aktiven Basen veranlaßte uns, die Frage zu stellen, ob es sich beim Inaktivwerden der Jodmethylate um einen echten Racemisierungsvorgang handelt oder ob eine tieferegreifende Veränderung der Molekel unter Vernichtung des asymmetrischen C-Atoms erfolgt. Es erschien nämlich durchaus möglich, daß der Pyrrolidinring, dessen Stabilität durch die Anlagerung von Methyljodid an das Stickstoffatom geschwächt ist, aufgesprengt und auf diese Weise das Hydrojodid des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats (II) gebildet wird. Übrigens wird bekanntlich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin nach Anlagerung des Säurechlorids an den Pyrrolidinring der 5-Ring unter Bildung von Benzoylmetanicotin aufgespalten. Ferner wurde die Möglichkeit, daß es sich beim Übergang der optisch aktiven Nicotin-bis-jodmethylate in das inaktive Produkt nicht um eine echte Racemisierung handelt, auch dadurch nahegelegt, daß das von A. Pictet und A. Rotschy²⁾ durch Einwirkung von Methyljodid auf *d,l*-Nicotin erhaltene *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylat und das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat nach den Angaben dieser Autoren „absolut gleiche Eigenschaften“ zeigen. Hingegen unterscheidet sich die von uns durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des *d*- oder *l*-Nicotin-bis-jodmethylats gewonnene inaktive Verbindung im Schmelzpunkt und, wie aus den Untersuchungen des Herrn Prof. Dr. H. Tertsch hervorgeht, vor allem in der Krystallform von den optisch aktiven Dijodmethylaten. Die Klärung dieser Frage war auch deshalb von Interesse, weil das inaktive Dijodmethylat seinerzeit für den Strukturbeweis des *Duboisia*-Alkaloids mit herangezogen worden war.

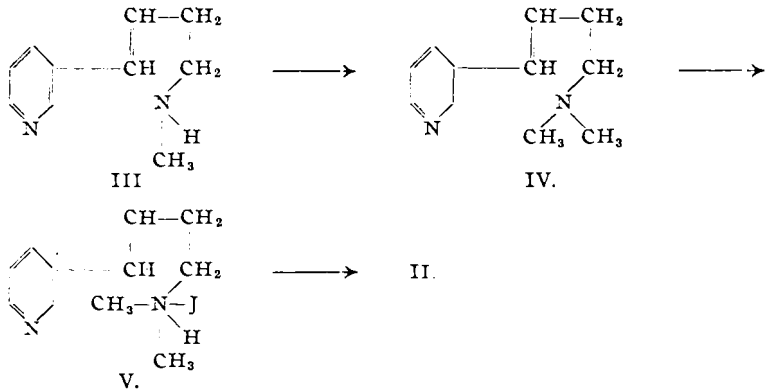


Wir haben nun die inaktive Verbindung, die wir durch Erhitzen der wäßrigen Lösung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats gewonnen hatten, einerseits mit dem von A. Pictet und A. Rotschy²⁾ dargestellten *d,l*-Nicotin-bis-jod-

¹⁾ B. 68, 1388 [1935].

²⁾ B. 33, 2353 [1900].

methylat, andererseits mit dem noch nicht beschriebenen Hydrojodid des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats verglichen. Zur Gewinnung der letztgenannten Verbindung wurde Metanicotin (III) mit Formaldehyd und Ameisensäure am Stickstoffatom der Seitenkette methyliert. Das so gebildete *N*-Methyl-metanicotin (IV) ist eine farblose, bei 2,3 Torr und 97—100°



siedende Flüssigkeit, die ein bei 158—159° schmelzendes Dipikrat liefert. Sie wurde mit 1 Mol. Jodwasserstoffsäure umgesetzt und das entstandene Hydrojodid V mit Methyljodid zur Reaktion gebracht. Infolge der stärkeren Basizität des Stickstoffatoms in der Seitenkette darf man annehmen, daß sich die Jodwasserstoffsäure an dieses *N*-Atom angelagert hat, während das Methyljodid an das Pyridinstickstoffatom trat.

Daß dies tatsächlich zutrifft, konnten wir dadurch beweisen, daß das Hydrojodid-jodmethylat bei der Oxydation mit AgMnO₄ Trigonellin liefert, das durch Goldsalz und Pikrat identifiziert wurde. Befände sich der Jodwasserstoff am Pyridinstickstoff und das Methyljodid am Stickstoffatom der Seitenkette, so hätte bei der Oxydation Nicotinsäure gebildet werden müssen, was aber nicht beobachtet wurde. Auf Grund dieses Befundes mußte demnach eine Verbindung von der Konstitution II entstanden sein. Das Hydrojodid des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats krystallisierte in blaßgelben Nadeln, die im Vakuumröhrchen bei 171—172° schmolzen. Den Vakuum-Schmelzpunkt des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats fanden wir zu 220° u. Zers., den der *d,l*-Verbindung zu 208° u. Zers. und den der Verbindung, die wir durch Erhitzen der wäßrigen oder methylalkoholischen Lösung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats dargestellt hatten, zu 208° u. Zers. Die Krystallform der beiden letztgenannten Verbindungen war gleich, auch erfolgte im Gemisch keine Änderung des Schmelzpunktes.

Der Vergleich dieser Stoffe ergab also Identität des *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylats mit dem inaktiv gewordenen *d*- oder *l*-Nicotin-bis-jodmethylat, hingegen ausgesprochene Verschiedenheit der letztgenannten Verbindung vom Hydrojodid des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats. Es tritt demnach beim Erhitzen der wäßrigen Lösung des *d*- oder *l*-Nicotin-bis-jodmethylats keine Änderung in der Konstitution der Molekel ein, sondern es erfolgt lediglich Racemisierung, wie wir es seinerzeit wohl angenommen, aber nicht bewiesen hatten.

Daß A. Pictet und A. Rotschy ihr *l*-Nicotin-bis-jodmethylat mit dem *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylat in allen Eigenschaften übereinstimmend fanden,

könnte man dadurch erklären, daß diese Autoren durch mehrfaches Umlösen ihres *l*-Nicotin-bis-jodmethylats bereits racemisiertes Salz in den Händen hatten. Übrigens machten sie keine Angaben über die Drehung ihres *l*-Nicotin-bis-jodmethylats, die sie vermutlich gar nicht bestimmt haben. Daher hatten sie keine Kenntnis von der leichten Racemisierbarkeit dieses Salzes.

Zur Erklärung der Racemisierung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats konnte man annehmen, daß sich im Verlaufe dieser Reaktion intermediär kleine Mengen des Hydrojodids des *N*-Methyl-meta-nicotin-Py-jodmethylats bilden, die unter Einstellung eines Gleichgewichtes wieder rückläufig zum racemischen Bis-jodmethylat ringgeschlossen werden. Zur Überprüfung dieser Möglichkeit haben wir analog den Bedingungen der Racemisierung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats eine 10-proz. wäßrige Lösung der Verbindung II im zugeschmolzenen Rohr 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Aus dem Reaktionsprodukt konnte kein racemisches Nicotin-bis-jodmethylat erhalten, sondern in fast quantitativer Ausbeute das Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Bei der näheren Untersuchung der Bedingungen, unter welchen das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat optisch inaktiv wird, ergab sich, daß bei den von uns durchgeführten Versuchen die Racemisierung an die Gegenwart von Spuren Alkali gebunden ist. Offenbar genügt bei höherer Temperatur schon das aus dem verwendeten Weichglas heraustretende Alkali, um die Racemisierung herbeizuführen. Wenn man eine 10-proz. wäßrige Lösung von *l*-Nicotin-bis-jodmethylat im zugeschmolzenen Glasrohr erhitzt, so tritt bis zu etwa 70° auch bei 15-stdg. Erhitzen keine merkliche Abnahme des Drehbetrages ein; bei 80—90° ist bereits ein langsames Sinken des Drehwertes zu beobachten. Beim Kochen der wäßrigen Lösung (102°) erfolgt schon nach 10 bis 15 Minuten völlige Racemisierung. Die Zeit, die für die vollständige Inaktivierung bei einer bestimmten Temperatur beansprucht wird, schwankt mit der angewandten Weichglassorte. Sie beträgt bei 100° im Durchschnitt etwa 2 Stunden.

Verwendet man an Stelle von Glas Quarzröhren, so tritt selbst nach 8-stdg. Erhitzen auf 100° keine Änderung des Drehwertes ein. In Glasröhren bleibt die Drehung auch bei 26-stdg. Erhitzen auf 100° völlig konstant, wenn man das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat statt in Wasser in 1-proz. wäßriger Salzsäure löst. Offenbar wird durch die Salzsäure das in die Lösung übergetretene Alkali des Glases unschädlich gemacht, so daß die Racemisierung ausbleibt. Es ist dabei allerdings nötig, die Röhren unter Vakuum abzuschmelzen, da sonst infolge Jodausscheidung eine teilweise Zersetzung der Substanz eintritt, welche eine Abnahme des Drehbetrages bewirkt.

Läßt man andererseits eine 10-proz. Lösung von *l*-Nicotin-bis-jodmethylat in 0.015-proz. Natronlauge bei 17° stehen, so ist nach 18 Stdn. völlige Racemisierung eingetreten. Es handelt sich hierbei nicht um eine Zersetzung des Jodmethylats durch die Lauge, denn aus der inaktiven Lösung wurden durch Eindampfen im Vakuum und Umlösen des Rückstandes Krystalle erhalten, die mit dem racem. Nicotin-bis-jodmethylat identisch waren.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Racemisierung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats.

5 g *l*-Nicotin wurden in 4 ccm Methylalkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 4 ccm Methyljodid versetzt. Die Reaktion wurde im Eisschrank ablaufen gelassen. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurden die ausgeschiedenen

Krystalle abgesaugt. Sie schmolzen im Vakuumröhrchen bei 215° unter Bläschenbildung zu einer rötlich braunen Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{15} + 15.77^\circ$ ($c = 9.32$) in Wasser. Nach dem Umlösen aus heißem Methylalkohol lag der Zersetzungspunkt bei 220° (Vak.-Röhrchen) und $[\alpha]_D^{17} + 16.40^\circ$ ($c = 8.91$) bzw. $[\alpha]_{546}^{17} + 18.6^\circ$ ($c = 9.03$) in Wasser. Beim nochmaligen Umlösen aus Methylalkohol blieb der Zersetzungspunkt konstant, doch das spezif. Drehvermögen hatte ein wenig abgenommen. $[\alpha]_D^{17} + 15.63^\circ$ ($c = 9.15$) in Wasser. M. Lowry und W. V. Lloyd³⁾ bestimmten $[\alpha]_{546}^{30} : + 17.7^\circ$.

Das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat wurde durch längeres Kochen in methylalkohol. Lösung racemisiert.

5.25 g *l*-Nicotin-bis-jodmethylat wurden in 25 ccm reinem Methylalkohol 16 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Beim Einengen der Lösung im Vak. schieden sich Krystalle aus, die bei 208° (Vak.-Röhrchen) unter Bläschenbildung schmolzen. Ihre wäßrige Lösung zeigte keine optische Aktivität. Diese Verbindung hatte die Zusammensetzung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats und wurde nach den folgenden Ergebnissen als Racemat erkannt.

$C_{12}H_{20}N_2J_2$. Ber. C 32.30, H 4.52, J 56.90. Gef. C 32.28, H 4.58, J 56.86.

Über die Racemisierung des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats in wäßr. Lösung wird später ausführlich berichtet.

d.l-Nicotin-bis-jodmethylat.

10 g *l*-Nicotin wurden nach den Angaben von E. Späth und H. Bretschneider⁴⁾ racemisiert. Die erhaltene Base zeigte noch ein schwaches Drehvermögen ($[\alpha]_D^{18} - 2.4^\circ$), war aber für unsere Versuche genügend rein. Das aus dieser Verbindung gewonnene *d.l*-Nicotin-bis-jodmethylat stellte knäuelartig verwachsene Krystalle vor, die im Aussehen, in der Löslichkeit und im Zersetzungspunkt dem racemisierten *l*-Nicotin-bis-jodmethylat glichen.

Benzoyl-metanicotin und Metanicotin.

Benzoyl-metanicotin ist mehrfach durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin dargestellt worden. Während aber A. Pinner⁵⁾, E. Maass und A. Hildebrandt⁶⁾, K. Löffler und S. Kober⁷⁾ sowie andere die Einwirkung durch Kochen des Reaktionsgemisches vornahmen und so starke Verharzung in Kauf nehmen mußten, haben wir die Umsetzung unter gelinderen Bedingungen durchgeführt.

53 g frisch destilliertes Nicotin wurden mit 49,5 g Benzoylchlorid 9 Stdn. auf 135° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad in 10-proz. Salzsäure gelöst, filtriert und mit Kaliumhydroxyd stark alkalisch gemacht. Nun wurde mit Äther ausgezogen, wobei fast alles in Lösung ging. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein bräunliches Öl, das zu einer Krystallmasse erstarrte. Bei der Destillation im 1-Torr-Vakuum ging das Reaktionsprodukt bei einer Luftbadtemperatur von 200—210° als blaßgelbes Öl über, das beim Impfen krystallisierte. Durch Umlösen aus Benzol-Petroläther wurde die Verbindung rein in Form fast farbloser Krystalle vom Schmp. 82° erhalten. Ausb. 59.2 g d. s. 68% der berechneten.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 1929, 1771.

⁴⁾ B. 61, 327 [1928].

⁵⁾ B. 27, 1058, 2866 [1894].

⁶⁾ B. 39, 3698 [1906].

⁷⁾ B. 42, 3434 [1909].

Zur Verseifung der Benzoylverbindung zu Metanicotin, die auch schon die genannten Autoren durchgeführt haben, sind wir in der folgenden Weise vorgegangen: 58.2 g Benzoyl-metanicotin wurden mit 600 ccm konstant siedender Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die stark alkalisch gemachte Lösung wurde mit Äther ausgezogen. Das Metanicotin ging bei 1.5 Torr und 110° über. Ausb. 30.81 g, d. s. 95% der ber. Menge, wenn man berücksichtigt, daß 5 g Benzoyl-metanicotin aus dem Destillationsrückstand zurückgewonnen wurden.

Das aus Wasser umgelöste Dipikrat des Metanicotins schmolz in Übereinstimmung mit der Literatur zunächst bei 112°, erstarrte dann wieder, nachdem es sein Krystallwasser abgegeben hatte, und schmolz hierauf bei 164°.

N-Methyl-metanicotin und Hydrojodid des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats.

9.81 g Metanicotin wurden in einem Einschlußrohr unter Eiskühlung mit 15 ccm 25-proz. Formaldehydlösung und hierauf mit 5 ccm wasserfreier Ameisensäure versetzt. Es entstand zunächst eine farblose zähe Masse. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad erfolgte CO₂-Entwicklung, die nach einiger Zeit abgeklungen war. Das leicht gelb gefärbte Reaktionsgemisch war nach dieser Umsetzung wieder dünnflüssig geworden. Nun wurde das Bombenrohr zugeschmolzen und noch 14 Stdn. auf 90° erhitzt. Im Rohr war ein Überdruck vorhanden. Nach dem Alkalisieren des Reaktionsproduktes wurde mit Äther ausgezogen. Es wurde ein Öl erhalten, das als farblose Flüssigkeit bei 2.3 Torr und 97—100° überging. Ausb. 9.07 g, d. s. 85% der berechneten.

C₁₁H₁₆N₂. Ber. C 74.95, H 9.15. Gef. C 74.80, H 9.06.

Das erhaltene *N*-Methyl-metanicotin gab mit 2 Mol. Pikrinsäure in methylalkohol. Lösung ein gelbes Dipikrat, welches im Vak.-Röhrchen bei 158—159° schmolz.

C₂₃H₂₅O₁₄N₆. Ber. C 43.54, c 3.49. Gef. C 43.36, H 3.37.

Zur Gewinnung des Hydrojodids des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats wurde an *N*-Methyl-metanicotin zunächst ein Mol. HJ angelagert und sodann mit Methyljodid umgesetzt.

1.005 g *N*-Methyl-metanicotin wurden mit 1.28 ccm farbloser, konstant siedender Jodwasserstoffsäure, welche durch Destillation des käuflichen Produktes über rotem Phosphor erhalten worden war, unter Eiskühlung versetzt. Nach dem Hinzufügen von 3 ccm absol. Methylalkohol wurden 0.6 ccm Methyljodid (ein Überschuß) eingetragen. Nun wurde über Nacht stehen gelassen und das Reaktionsprodukt über H₂SO₄ im Vakuum eingedunstet. Das zurückgebliebene Salz wurde aus Methylalkohol umgelöst, wodurch es rein in Form fast farbloser Krystalle vom Vak.-Schmp. 171—172° erhalten wurde.

C₁₂H₂₀N₂J₂. Ber. C 32.30, H 4.52, J 56.90. Gef. C 32.39, H 4.50, J 56.72.

Der Mischschmelzpunkt dieser Verbindung mit dem *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylat lag bei 140—165°; die gleichen Verhältnisse wurden bei Verwendung des racemisierten *l*-Nicotin-bis-jodmethylats beobachtet.

Zur Überprüfung der Konstitution der Verbindung II wurde dieser Stoff mit AgMnO₄ oxydiert und festgestellt, ob sich hierbei Trigonellin oder Nicotinsäure bildet.

Zur Gewinnung des Trigonellins, das schon mehrfach dargestellt worden ist, haben wir 1.01 g Nicotinsäureäthylester mit 1 ccm Methyljodid im Einschlußrohr 3 Std. auf 100° erhitzt, wobei eine Teilung in 2 Schichten erfolgte. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser herausgelöst, das überschüss. CH₃J durch gelindes Erwärmen vertrieben und die Lösung mit Ag₂O, das aus 3.4 g AgNO₃ dargestellt worden war, etwa 10 Min. geschüttelt. In die filtrierte Lösung wurde H₂S eingeleitet, wobei eine kolloidale Lösung von Ag₂S auftrat. Nun wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand mit absol. Äthylalkohol aufgenommen. Die filtrierten alkohol. Lösungen wurden auf etwa 10 ccm eingedampft und sodann mit Äther versetzt. Dabei schieden sich Krystalle ab, die nach dem Trocknen bei 100° im evakuierten Röhrchen folgende Erscheinungen zeigten: Bei 160° beginnende Dunkelfärbung, bei 180° Aufblähen und bei 200° völlige Verkohlung. Ganz ähnliche Ergebnisse erhielten A. Heiduschka und R. Brüchner⁸⁾ beim Versuch, den Schmelzpunkt des Trigonellins zu bestimmen, auch E. Jahns⁹⁾ erhielt dieselben Ergebnisse. Hingegen kamen A. Hantzsch¹⁰⁾ und andere Autoren zu etwas anderen Angaben über den Schmelzpunkt des Trigonellins. Ausb. 0.724 g.

C₇H₇O₂N. Ber. C 61.30, H 5.15. Gef. C 61.29, H 5.29.

Bei der Oxydation des Hydrojodids des *N*-Methyl-metanicotin-Py-jodmethylats wurde die Bildung von Trigonellin beobachtet.

0.392 g dieses Salzes wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit gut ausgewaschenem AgCl, das aus 0.9 g AgNO₃ dargestellt worden war, einige Stdn. geschüttelt. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von 0.535 g AgMnO₄ (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff) in 100 ccm Wasser nach und nach versetzt, wobei rasche Entfärbung erfolgte. Das Filtrat wurde im Vak. auf etwa 30 ccm eingeeengt und diese Lösung in raschem Strom im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen. Im Auszug war keine Nicotinsäure nachweisbar. Die wäbr. Lösung wurde nun mit frisch gefälltem Ag₂O versetzt und in ähnlicher Weise wie früher auf Trigonellin verarbeitet. Es wurden weiße Krystalle erhalten, welche dieselben Schmelzpunkterscheinungen zeigten wie das Trigonellin. Zum Vergleich erwiesen sich charakteristischer das Goldsalz und das Pikrat.

0.02 g der erhaltenen Verbindung wurden in 2 ccm verd. Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von AuCl₃ versetzt. Es schieden sich sofort gelbe Krystalle aus, die im Vak.-Röhrchen bei 201—203° nach knapp vorangehendem Sintern schmolzen. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Trigonellin in derselben Weise dargestellten Goldsalz, welches bei 202—203° schmolz, zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

C₇H₇O₂N.HAuCl₄. Ber. Au 41.33. Gef. Au 41.40.

Zur Gewinnung des Pikrats wurden 0.022 g des Oxydationsproduktes in wenig Alkohol gelöst und mit einer alkohol. Lösung von 0.04 g Pikrinsäure versetzt. Es schied sich zunächst ein Öl aus, das sogleich krystallisierte. Das Pikrat schmolz bei 205—206° (Vak.-Röhrchen), der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des Trigonellins, das denselben Schmelzpunkt zeigte, gab keine Erniedrigung. K. Yoshimura und G. Trier¹¹⁾ fanden den Schmelzpunkt des Trigonellinpikrats zu 198—200°.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **180**, 11 [1931].

⁹⁾ B. **20**, 2840 [1887].

¹⁰⁾ B. **19**, 31 [1886].

¹¹⁾ Ztschr. physiol. Chem. **77**, 296 [1912]; **88**, 344 [1913].

Racemisierungsversuche des *l*-Nicotin-bis-jodmethylats in wäbr. Lösung.

l-Nicotin-bis-jodmethylat ändert in etwa 10-proz. Lösung beim Erhitzen im siedenden Methanolbad in zugeschmolzenen Weichglasröhren seine Drehung nicht.

0.9287 g dieses Salzes wurden in Wasser gelöst und auf 10 ccm aufgefüllt. Je 2 ccm dieser Lösung wurden in zugeschmolzenen Glasröhren im siedenden Methanolbad auf 64.5° erhitzt. Nach bestimmten Zeiten wurde rasch abgekühlt und die Lösung sogleich zur Bestimmung der Drehung verwendet.

Zeit in Stdn.	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	
0	+1.52°	+16.37°	
5	+1.53°	+16.48°	c = 9.287
10	+1.51°	+16.26°	l = 1 dm
15	+1.53°	+16.48°	

Beim Arbeiten in einem siedenden Benzolbad (79.7°) wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Zeit in Stdn.	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	
0	+1.50°	+16.39°	
9	+0.94°	+10.27°	c = 9.153
15	+0.42°	+4.59°	l = 1 dm
20	0.00°	0.00°	

In analoger Weise wurde eine Lösung von *l*-Nicotin-bis-jodmethylat im Dampfstrom siedenden Wassers erhitzt.

Zeit in Stdn.	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	l in dm	
0	+1.43°	+16.40°	1	
1	+0.96°	+11.01°	1	
1.5	+0.20°	+4.59°	0.5	c = 8.720
2	0.00°	0.00°	0.5	

0.9140 g *l*-Nicotin-bis-jodmethylat wurden in 1-proz. Salzsäure auf 10 ccm gelöst. Diese Lösung wurde in 8 Glasröhren verteilt. Dieselben wurden tief gekühlt, evakuiert und zugeschmolzen. Sodann wurden sie im Dampfstrom siedenden Wassers erhitzt. Etwa alle 3 Stdn. wurde die Drehung bestimmt und nach 26-stdg. Erhitzen unverändert gefunden.

Eine wäbr. Lösung von *l*-Nicotin-bis-jodmethylat (c = 9.709) wurde in Quarzröhren eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Selbst nach 8-stdg. Erhitzen war keine Verringerung des Drehvermögens erfolgt.

0.1871 g *l*-Nicotin-bis-jodmethylat wurden in 0.015-proz. Natronlauge auf 2 ccm gelöst, bei 17° stengelassen und die Abnahme der Drehung verfolgt.

Zeit in Stdn.	α_D^{17}	$[\alpha]_D^{17}$	
0.75	+1.40°	+14.96°	
2	+1.22°	+13.05°	
3	+1.02°	+10.90°	
4	+0.80°	+8.55°	c = 9.355
5	+0.73°	+7.80°	l = 1 dm
7	+0.50°	+5.35°	
9	+0.36°	+3.85°	
12	+0.21°	+2.24°	
15	+0.10°	+1.07°	
18	0.00°	0.00°	

Die inaktive Lösung wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand wurde aus Methylalkohol umgelöst. Die Verbindung zeigte den Vak.-Schmp. 208° in Übereinstimmung mit dem Schmp. des *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylats.

$C_{15}H_{16}N_2J_2$. Ber. J 56.90. Gef. J 57.10 (Fällung).

Das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat ist im kristallisierten Zustand gegen Racemisierung recht stabil. 0.215 g des aktiven Salzes wurden in einem evakuierten Rohr 4 Stdn. bei 100° belassen. In ähnlicher Weise wurden 0.189 g im Anisoldbad auf 153° erhitzt. Beide Proben zeigten in etwa 7-proz. wäbr. Lösung $[\alpha]_D^{20} - 16.40^\circ$. Dieses Drehvermögen kommt dem reinen *l*-Nicotin-bis-jodmethylat in wäbr. Lösung zu.

Nach den Untersuchungen des Herrn Prof. Dr. Hermann Tertsch, Universität Wien, für welche wir auch an dieser Stelle herzlichst danken, bildet das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat fast nur Einzelkrystalle, meist langgestreckte, flache Stengel, mit deutlich polarer Ausbildung der Hauptstreckung. Die Längskanten und die oberen Querkanten sind fast stets durch schmale Prismenflächen abgestumpft. Die Krystalle sind klar und zeigen keine Kruste.

Das *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylat und das racemisierte *l*-Nicotin-bis-jodmethylat bilden dagegen knäuelartig dicht verwachsene Krystalle, die im einzelnen körniges Aussehen haben. Lose Einzelkrystalle wurden nicht beobachtet. Die Krystalle sind mit einer optisch nicht auflösbaren Schicht überzogen.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß zweierlei Trachten derselben Krystallgrundgestalt vorliegen.

Jedenfalls sind die Krystalle des *d,l*-Nicotin-bis-jodmethylats und des racemisierten *l*-Nicotin-bis-jodmethylats in allen Einzelheiten gleich. Das *l*-Nicotin-bis-jodmethylat dagegen ist in der Form von diesen beiden Verbindungen verschieden.

Berichtigung:

Jahrg. 77 [1944], Heft 1, S. 68, Tafel, lies $K = 1.51 \times 10^{-2}$ statt $K = 1.51$; $K = 2.40 \times 10^{-2}$ statt $K = 2.40$.