UEBER
NICOTIN
UND
NICOTINSÄURE.

VON
RICHARD LAIBLIN
DR. PHIL.

GÖTTINGEN,
DRUCK DER UNIV.-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH
1878.

Dv 782

UEBER
NICOTIN
UND
NICOTINSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
AN DER
UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON
RICHARD LAIBLIN.
AUS STUTTGART.

GÖTTINGEN,
DRUCK DER UNIV.-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH
1878.

Herrn
Professor Dr. Otto Wallach

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Herrn
Professor Dr. Otto Wallach
in dankbarer Erinnerung
seinem
Vertrauen

Nachstehende Untersuchung wurde im Januar 1877 im chemischen Institut der Universität Bonn begonnen und ebendasselbst zu Ende geführt im März 1878.

Mit Vergnügen ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern Geh. Rath Prof. Dr. Kekulé und Prof. Dr. Wallach, für die vielseitige Unterstützung mit Rath und That, die sie mir im Laufe meiner Studien in hohem Masse zu Theil werden liessen, besten Dank zu sagen.

Verständnis der Sache und im Jahre 1911 in
den Jahren 1912 und 1913 der Verstand der Sache
überwunden zu haben. Im Jahre 1914
ist dagegen nicht zu sehen, dass die Sache
nicht verstanden ist. Im Jahre 1915 ist
nicht zu sehen, dass die Sache nicht verstanden
ist. Im Jahre 1916 ist nicht zu sehen, dass
die Sache nicht verstanden ist. Im Jahre 1917
ist nicht zu sehen, dass die Sache nicht
verstanden ist. Im Jahre 1918 ist nicht zu
sehen, dass die Sache nicht verstanden ist.
Im Jahre 1919 ist nicht zu sehen, dass die
Sache nicht verstanden ist. Im Jahre 1920
ist nicht zu sehen, dass die Sache nicht
verstanden ist. Im Jahre 1921 ist nicht zu
sehen, dass die Sache nicht verstanden ist.
Im Jahre 1922 ist nicht zu sehen, dass die
Sache nicht verstanden ist. Im Jahre 1923
ist nicht zu sehen, dass die Sache nicht
verstanden ist. Im Jahre 1924 ist nicht zu
sehen, dass die Sache nicht verstanden ist.
Im Jahre 1925 ist nicht zu sehen, dass die
Sache nicht verstanden ist. Im Jahre 1926
ist nicht zu sehen, dass die Sache nicht
verstanden ist. Im Jahre 1927 ist nicht zu
sehen, dass die Sache nicht verstanden ist.
Im Jahre 1928 ist nicht zu sehen, dass die
Sache nicht verstanden ist. Im Jahre 1929
ist nicht zu sehen, dass die Sache nicht
verstanden ist. Im Jahre 1930 ist nicht zu
sehen, dass die Sache nicht verstanden ist.

Bei der Wichtigkeit einzelner Glieder aus jener grossen Klasse N-haltiger organischer Verbindungen, die man gewöhnlich unter dem Namen „Alkaloide“ zusammenzufassen pflegt, hat es an Untersuchungen, welche die Aufklärung der Constitution derselben zum Endziele hatten, nie gefehlt, ohne dass es indess bei irgend einem dieser Körper gelungen wäre, dieselbe definitiv festzustellen.

Es gilt dies sogar für diejenigen unter ihnen, die eine relativ einfache Zusammensetzung besitzen und sauerstofffreie flüchtige Basen darstellen.

Synthesen — auch dieser letzterwähnten Glieder — konnten, da der Stützpunkt für dieselben, nemlich eben die genügende Kenntniss der Struktur nahezu vollständig mangelte, in keinem Falle verwirklicht werden.

Nichtsdestoweniger gelang es vereinzelt auf dem Wege des Aufbaus zu Körpern zu kommen, die entweder einem bestimmten Alkaloid vollständig isomer — oder sich auch nur in der Analogie ihrer Verbindungen, sowie ihrer charakteristischen Wirkung auf den thierischen Organismus — einem solchen beträchtlich näherten.

Als einzigen Repräsentanten für den ersten Fall müssen wir das Paraconiin Hugo Schiffs ¹⁾ betrachten. Dieser Forscher war bekanntlich durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Butyraldehyd, zu einer Base der

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. III, p. 946; V, p. 43.

Formel $C_8H_{15}N$ gelangt, die mit dem natürlichen Coniin, welchem dieselbe empirische Zusammensetzung zukommt, so frappante Aehnlichkeit nicht nur in chemischer, sondern auch toxicologischer Hinsicht zeigte, dass sie zuerst für identisch mit demselben gehalten wurde.

Erst ein eingehendes Studium und hauptsächlich die Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften liess erkennen, dass man es nur mit einer merkwürdigen Isomerie zu thun hatte — merkwürdig deshalb, weil die Synthese die Natur sogar bis zur narcotischen Wirkung erreicht hatte.

Als Beispiel für den zweiten Fall d. h. für Aehnlichkeit in Zusammensetzung, Verbindungsverhältnissen etc. müssen wir, wie ich glaube, die von Wallach entdeckten Oxaline¹⁾ $C_nH_{2n-3}ClN_2$ betrachten, entstehend durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf substituirte Oxamide.

Einer dieser Körper speciell — das Chloroxaläthylin $C_6H_9ClN_2$ — besitzt, wie Wallach gezeigt hat, in seinen chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften eine grosse, wie es schien mehr als zufällige, Aehnlichkeit mit dem Nicotin.

Hierfür dürfte eine gewisse Stütze in der folgenden Betrachtung liegen: Könnte nemlich, wie dies in vielen Fällen ja leicht thunlich, aus dem Chloroxalaethylin Salzsäure abgespalten werden, so gelangen wir zu nachstehendem Körper: $C_nH_{2n-3}ClN_2 - HCl = C_nH_{2n-4}N_2$

Chloroxaläthylin.

Derselbe gehört nun, seiner allgemeinen Zusammensetzung nach, schon in die homologe Reihe eines natürlichen Alkaloids — nemlich des Sparteins $C_{15}H_{26}N_2$.

Nun kann aber, wie Wallach und Oppenheim²⁾ näher ausgeführt, aus dem Chloroxalaethylin durch Einwirkung von Brom ein Körper der Formel $C_6H_8BrClN_2$ erlangt werden. Allgemein zu schreiben wäre dieselbe als $C_nH_{2n-4}BrClN_2$.

Entziehen wir nun dieser Verbindung nicht nur —

¹⁾ Annal. d. Chem. 184 p. 34.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. X, p. 1193.

analog oben — HCl sondern ausserdem ein Molekul HBr, sso sind wir auf folgenden Körper gekommen:

Bromchloroxaläthylin.

Diese Formel versinnlicht uns nun aber bereits ein Glied aus der Basenreihe, welcher das Nicotin seiner empirischen Zusammensetzung nach, angehört.

Die erwähnte Abspaltung von HCl resp. HCl+HBr konnte nun allerdings bis jetzt nicht verwirklicht werden, da es auf gewöhnlichem Wege nicht gelang, die, jedenfalls im Molekul sehr fest gebundenen, Halogenatome in Form von HCl und HBr zu eliminiren — dieselbe ist aber wohl nur eine Frage der Zeit.

Konnte man nun, dieser Betrachtung zufolge, von Oxalsäurederivaten aufsteigend zu einem Körper gelangen, der gleiche Zusammensetzung mit dem Nicotin zeigt — mit ihm vielleicht sogar identisch wäre — so musste es andererseits von gleich hohem Interesse sein, zu untersuchen, ob es nicht möglich, durch entgegengesetzte Behandlung des von der Pflanze fertig gebildeten Alkaloids, d. h. durch Spaltungsversuche — auf einfacher zusammengesetzte Verbindungen mit bekannter Constitution, vielleicht gerade auf Derivate der Oxalsäure zu kommen.

Dies waren im Wesentlichen die Motive, die mir eine Untersuchung des Nicotins nach dieser Seite hin als wünschenswerth erscheinen liessen — sie war um so eher angezeigt, als zwar eine Unzahl von Verbindungen (Doppelsalzen etc.) dieses Körpers existirt — charakteristische Derivate aber mit wenigen Ausnahmen ganz fehlen.

Das Alkaloid wurde deshalb, wie in den nachfolgenden Blättern näher ausgeführt werden soll, successive mit Agentien behandelt, deren Einwirkung diesem Endzwecke dienen konnte. In dieser Richtung wurden versucht:

1. der Einfluss von concentrirter Salzsäure unter Druck und hoher Temperatur;
2. die Wirkung von nascirendem Wasserstoff auf bromwasserstoffsäures Bromnicotin;
3. die Oxydation mit Kaliumpermanganat, und

4. die trockene Destillation von Nicotindoppelsalzen mit beigemischtem Aetzkalk.

Was nun den nähern Verlauf der Arbeit betrifft, so hat dieselbe in ihren Resultaten zwar directe Aufschlüsse über die Constitution des Alkaloids nicht gegeben — dagegen immerhin gezeigt, dass wir im Nicotin unter keiner Bedingung ein Oxalsäurederivat vermuthen dürfen, sondern dass dasselbe vielmehr von einer ganz andern Reihe von Körpern und zwar von den Basen der Formel $C_nH_{2n-5}N$, speciell dem Pyridin, abgeleitet werden muss. Seine Aehnlichkeit mit den Oxalinen ist wohl auf andere Umstände — wahrscheinlich auf eine analoge Bindung der Stickstoffatome zurückzuführen.

Bemerkungen zu den Darstellungsmethoden des Nicotins.

Betrachtet man die von verschiedenen Seiten (von Posset und Reimann¹⁾, Henry und Boutron-Chalard²⁾, Liebig und Gail³⁾, Ortigosa⁴⁾, Barral⁵⁾ und Schlössing⁶⁾) ange-

¹⁾ Mag. der Pharmacie XXIV, p. 138.

²⁾ Journ. de Pharmac. XXII, p. 689.

³⁾ Annal. der Chemie u. Pharm. XVIII, p. 66.

⁴⁾ Ibid. XLI, p. 114.

⁵⁾ Annal. de Chemie et de Phys. (3) VII, p. 151.

⁶⁾ Ibid. XIX, p. 230. Schlössing vermischt, durch Auskochen von gehacktem Tabak mit Wasser und Eindampfen der Laugen bereitetes dickes Tabaksextract — vor seinem völligen Erkalten mit dem doppelten Volum 36grädigen Alkohols.

Bei langem Stehen der halbflüssigen Masse, trennt sich dieselbe in 2 Schichten. Die untere, nahezu feste, besteht grösstentheils aus äpfelsaurem Kalk, die darüber stehende gleichmässig dunkle und flüssigere enthält sämmtliches Nicotinsalz. Letztere wird abgenommen, der Alkohol aus ihr verjagt und der Verdampfungsrückstand von neuem mit solchem behandelt, wobei weitere feste Niederschläge entstehen. Der nun weniger voluminöse Syrup wird nochmals durch Erwärmen vom Weingeist befreit, mit concentrirtem Kalilauge behan-

gebenen Methoden, so schien es am meisten angezeigt, den von letzterem eingeschlagenen Weg zu nehmen, der sehr gute Ausbeute liefert und sich zu seinem Vortheil dadurch auszeichnet, dass grosse Apparate entbehrlich werden.

Es war dies der Grund für mich, den ersten Posten von beiläufig 25 g Tabak nach seiner Vorschrift in Angriff zu nehmen.

Da die Methode seinerzeit von Schlössing ausführlich beschrieben, so wäre es Wiederholung und wenig von Nutzen, näher auf dieselbe einzugehen — daher möchte ich mich darauf beschränken, einige gemachte Erfahrungen in Kurzem anzuführen. Um jedoch den Ueberblick einigermaßen zu erleichtern, füge ich unten die Darstellung des Nicotins nach Schlössing in möglichst kurzen Zügen bei.

Werden die wässrigen zur dicken Syrupconsistenz eingedampften Extracte nach seiner Vorschrift mit 36grädigem Alkohol behandelt, um auf solche Weise das in diesem Vehikel lösliche aufzunehmen, so entsteht eine syrupdicke nahezu homogene Flüssigkeit, die sich im Verlauf längerer Zeit in zwei Schichten, eine obere alkoholische, welche das Nicotinsalz enthält, und eine untere nahezu feste grösstentheils aus äpfelsaurem Kalk etc. bestehende, absondern soll.

Eben diese Trennung zieht sich jedoch oftmals durch Wochen hin, selbst wenn man sie durch Einfüllen der Flüssigkeit in grosse, hohe Glasylinder und zeitweiliges leichtes

delt, deren Einwirkung sich durch Wärmeentbindung äussert und nach dem Erkalten das in Freiheit gesetzte Nicotin mit Aether ausgezogen. In die, durch Verunreinigungen gelb gefärbte ätherische Flüssigkeit trägt man unter Umschütteln allmählig fein gepulverte Oxalsäure ein, welche das Nicotinoxalat als weissen, bald zum Syrup zerfliessenden Niederschlag ausfällt. Derselbe, etwas mit Aether gewaschen, wird mit KOH zersetzt und das sich abscheidende Alkaloid zum zweiten Mal in Aether aufgenommen. Man verdunstet nun seine Lösung im Wasserbad; wird dessen Temperatur ungenügend, so wird im Paraffinbad einen Tag über auf 140° erwärmt, während die ganze Zeit hindurch ein Strom Wasserstoff durch die Retorte geht, und sodann die Hitze auf 180° gesteigert, wobei die Base zu destilliren anfängt.

Man erhält sie auf diese Weise rein und farblos.

Anstossen derselben zu befördern sucht, und auch nach Verfluss dieser Frist ist dieselbe eine wenig vollständige. Um einerseits Zeit, andererseits Material zu sparen, colirte ich mit gutem Erfolg (nachdem ein Paar Tage absitzen gelassen und das Klare abgegossen war) den breiigen Rest durch Colirbeutel von Flanell und erhielt auf diese Weise schnell und leicht eine klare, vom Ungelösten befreite — alkoholische Flüssigkeit. Ist man nun in der Darstellung so weit gelangt, dass das durch KOH in Freiheit gesetzte Nicotin durch Aether ausgeschüttelt werden soll, so wird man beim Arbeiten mit einigermaßen grossen Quantitäten, eine bedeutende Menge ätherischer Flüssigkeit erhalten, da vorsichtshalber mit viel Aether ausgeschüttelt werden muss, um das Alkaloid möglichst vollständig in Lösung zu bekommen. Wegen der dicklichen Consistenz der Flüssigkeit und der hiermit zusammenhängenden langsamen und unvollständigen Absonderung des Aethers wird nun die ganze Operation ziemlich zeitraubend.

Die von Schlössing aufgefundene spätere Reinigung des Nicotins hingegen durch Erhitzen im Wasserstrom, liefert ein Produkt, das an Güte nichts zu wünschen übrig lässt, in diesem letzteren Punkte ist daher die Methode mit ein Paar unbedeutenden Modificationen nach allen Seiten hin zu empfehlen.

Hat man, wie es Schlössing zu Gebote stand, hochprocentiges (7—8 % Nicotin) enthaltendes Rohmaterial zur Verfügung, so mag man die von ihm aufgefundene Methode in pleno acceptiren, da sich alle ihre Schattenseiten weniger fühlbar machen, ist man aber, wie in meinem Falle, genöthigt Pfälzertabak (Gehalt nach Wittstein 1,5—2,6 %) Centnerweise zu verarbeiten, so ist dieselbe absolut unausführbar, wie mir dies der erste Versuch zur Genüge zeigte.

Mein Bestreben musste daher sein, eine mehr technische Methode zu benützen, die, indem sie das unbestritten Gute der Schlössing'schen möglichst verwendet, gleich reines und wenig kostspieliges Nicotin liefert.

Nach verschiedenen langwierigen Versuchen bin ich nun bei derjenigen stehen geblieben, die ich in Kurzem

beschreiben will und die sich empfiehlt, sobald grössere Menge Ausschussmaterial, Tabakslaugen etc. verarbeitet werden sollen. Sie ist im Wesentlichen componirt aus sämmtlich seither bekannten, mit möglichster Vermeidung der Nachtheile und Benutzung der Vortheile derselben, setzt jedoch voraus, dass grosse Destillationsgefässe mit überhitzten Wasserdämpfen zur Verfügung stehen, wie dies im hiesigen Institut der Fall.

Darstellung des Nicotins.

Die grob gehackten resp. zerschnittenen Tabaksblätter werden in einer geräumigen Holzbütte oder verzinnnten Blase mit so viel Wasser übergossen, dass dasselbe etwa halbhandhoch über ihnen steht und so einen Tag lang sich selbst überlassen. Nach Verfluss dieser Zeit kann man entweder die Masse direkt über freiem Feuer zum Sieden erhitzen, oder besser durch Einleiten von überhitztem Dampf auf die erforderliche Temperatur bringen. Man erwärmt auf diese Weise etwa eine halbe Stunde und trennt sodann die Flüssigkeit noch heiss, durch Coliren von dem Kraut. Das letztere wird durch Pressen von der aufgesaugten Lauge befreit und ein zweites Mal der eben beschriebenen Behandlung unterworfen. Die vereinigten Laugen werden im Dampfbad etwa auf den dritten Theil ihres Volumens gebracht, etwas absitzen gelassen und nun in der Destillationsblase mit gelöschtem Kalk vermengt. (Man verwendet hierbei im Maximum 10 % vom Gewicht des angewandten Tabaks an CaO und lässt denselben durch Besprengen mit Wasser vor dem Einbringen in den Apparat etwas zerfallen.) Nachdem der Apparat gut verschlossen, wird derselbe von aussen geheizt, während zugleich ein Strom überhitzten Dampfes die Flüssigkeit selbst passirt.

Das Destillat besitzt gelbliche Farbe und zeichnet sich durch den ungemein widrigen Geruch des mit den Dämpfen übergehenden Rohnicotins aus. Mit dem Uebertreiben

wird nun so lange fortgefahren, bis abgenommene Proben denselben nahezu verloren haben und ist dieses Merkmal zum mindesten geeigneter zur Beurtheilung, als die Anwendung von rothem Lackmuspapier, da dasselbe nahezu ad infinitum gebläut wird. Es ist dies dem nebenbei entstehenden Ammoniak sowie etwa überspritzendem Kalk-Wasser zuzuschreiben und schon deshalb trügerisch, da die Reaction noch eintritt, selbst wenn in dem Destillat der Gehalt an Alkaloid längst auf jenes Minimum herabgedrückt ist, welches eine Verarbeitung nicht mehr lohnend erscheinen lässt.

Die Flüssigkeit wird nun (zweckmässig mit roher Oxalsäure) schwach angesäuert — indem man sich die verbrauchte Menge notirt — und dieselbe auf dem Wasserbad zur dünnen Syrupconsistenz eingeengt.

Neben einigen Verunreinigungen enthält nun die restirende Salzmasse hauptsächlich Nicotinoxalat, mit einer nicht unwesentlichen Beimengung von oxalsaurem Ammoniak. Eine Trennung dieser beiden durch Ausziehen der Masse mit absoluten Alkohol vorzunehmen, wie dies früher von Seiten Ortigosa's geschehen, ist meiner Erfahrung nach nur Zeit- und Materialverlust, da die weiteren Reinigungsprocesse das Ammoniak ohnedies vollständig zur Seite schaffen.

Man zersetzt daher direkt mit einer concentrirten Lösung von KOH (dessen Menge zu berechnen aus der Quantität der verbrauchten Oxalsäure) und scheidet sich hierdurch unter bedeutender Erwärmung, das Rohnicotin oben als braunes Oel ab, das leicht mit der Pipette abgehoben werden kann. Der restirenden Flüssigkeit wird die Base vollends durch Schütteln mit Aether entzogen und diese Lösung für sich auf dem Wasserbad abdestillirt. Das hierbei im Fractionskolben zurückbleibende Nicotin vereinigt man nun mit der vorher direkt abgehobenen Base. (Die getrennte Behandlung ist insofern zweckmässig, als die Aetherdämpfe nicht unbeträchtliche Mengen Nicotin mit überreissen — es daher von Nachtheil wäre, die partiell

glatt ausgeschiedene und entfernte Base unnöthig mit der ätherischen Lösung in Berührung zu bringen.)

Um nun das vereinte Nicotin von den grössten Verunreinigungen zu befreien, wird es über freiem Feuer aus dem Fractionskolben im Wasserstoffstrom abdestillirt, wobei es von 100° aufsteigend bis 250° übergeht und in diesem Zustand ein schwach gelbliches Oel bildet. Im Kolben zurück bleibt wenig braun-schwarze Schmiere.

Nach dem Vorgang Schlössing's kann man nun die schon ziemlich reine Base durch Ueberführung in das Oxalat purificiren, indem man in ihre Aether-Lösung unter Schütteln gepulverte Oxalsäure einträgt und zwar so lange, bis dieselbe schwach sauer reagirt. Es entsteht weisser Niederschlag, der nahezu momentan am Boden zu einem dicken Syrup von schwach gelblicher Farbe zerfließt. (Machte man das gleiche Experiment der Reinigung mit dem Rohnicotin, ohne es zuvor einmal zu destilliren, so würden durch das ausfallende Oxalat alle schmierige Bestandtheile mit niedergerissen, also durch den Process sehr wenig erzielt.) Das oxalsaure Salz, welches in Aether nahezu unlöslich, kann nun noch mit solchem etwas gewaschen werden, wird dann in Wasser gelöst und auf ganz analoge Weise, wie früher beschrieben, mit KOH zersetzt. -- Die in der Folge erhaltene Base bringt man nun in einem Fractionskolben ¹⁾ ins Paraffinbad und trifft die Vorkehrung, dass während des ganzen folgenden Erhitzungsprocesses ein schwacher Strom von getrocknetem Wasserstoff die Flüssigkeit und den Apparat passirt.

Nachdem die Temperatur etwa 6 Stunden auf 110° erhalten und hierdurch aller Aether, NH_3 etc. nebst dem meisten Wasser, entfernt ist, steigert man dieselbe in Zwischenräumen von je 2--3 Stunden bis auf 210° , wobei alles rückständige Wasser und relativ sehr wenig Nicotin übergeht.

¹⁾ Hierbei ist zu beachten, dass bei allen Arbeiten mit Nicotin Cautschouc-Verschlüsse vermieden werden müssen, da die Base denselben mit Leichtigkeit Schwefel entzieht.

Das Paraffinbad wird nun entfernt und über freier Flamme fractionirt. Sobald die Base zu destilliren beginnt, steigt das Thermometer sofort auf circa 230° und geht nun allmählig bis 250° nahezu die ganze Menge über, während nur wenig, etwas zersetzte, Substanz zurückbleibt. Das auf diese Weise schon farblos erhaltene Nicotin nochmals, event. 2mal, im Wasserstoffstrom umfractionirt, destillirt vom ersten bis zum letzten Tropfen zwischen $240-242^{\circ}$ uncorrectirt (Thermometer im Dampf) und bildet in diesem Zustand ein farbloses, von allen fremden Bestandtheilen freies, einheitliches Produkt. Sein Geruch ist eigenthümlich narcotisch — an Tabak in keiner Weise erinnernd — nur unreines Nicotin besitzt den specifischen Geruch der Blätter.

Ein genauer Siedepunkt für das Nicotin fehlte, bis vor wenigen Monaten Landolt ¹⁾ denselben zu 241.5° (im Wasserstoffstrom, Thermometer im Dampf) angab, womit wie man sieht meine Beobachtungen vollständig übereinstimmen.

Das Alkaloid wird in Glasröhren, die so weit als möglich gefüllt sind, eingeschmolzen und hält sich unter diesen Bedingungen dauernd farblos und unzersetzt.

Der Methode sind nur noch wenige Notizen beizufügen:

Die Ausbeute aus einem Centner lufttrocknen Tabaks betrug im günstigsten Fall an normal siedendem Produkt 600 Gr. = 1.2 % (ausserdem noch eine nicht unbeträchtliche Menge von unreiner Base, die für spätere Darstellungen mitverwendet werden kann).

Sie ist, wenn man die verhältnissmässig geringen Fabrikations-Kosten in Betracht zieht, eine sehr günstige zu nennen, während man wie früher schon erwähnt, beim Arbeiten mit wenig nicotinreichen Tabaken nach Schlössing's Methode zwar relativ mehr aber sehr theures Produkt erhält.

Für die Arbeit zur Verfügung stand mir im Ganzen gegen 1 Kilo normal siedenden Nicotins — eine Quantität, die wahrscheinlich bis jetzt noch kein Chemiker

¹⁾ Landolt, Annal. d. Chemie 189, p. 318.

in dieser Güte zu freier Verfügung hatte, und die es erlaubte, dass auch die später zu beschreibenden Derivate ohne Rücksicht auf etwaige Verluste in tadelloser Qualität beschafft werden konnten, worauf in diesem Falle besonderer Werth gelegt werden musste.

Versuche das Nicotin mit concentrirter Salzsäure bei hoher Temperatur unter Druck zu spalten.

Die Veranlassung zu diesem Versuch bot die merkwürdige Eigenschaft des Chloroxalaethylins, sich mit Wasser auf circa 300° erhitzt, in der Art zu zerlegen, dass Ammoniak austritt. Wollte man die Reaction auf das Nicotin übertragen, so schien es geeigneter anstatt Wasser starke Salzsäure zu verwenden, die bekanntlich Basen in oben angedeutetem Sinne spalten kann.

Ein Theil Nicotin wurde daher mit seinem 3–4fach Volum concentrirter HCl in einer Röhre eingeschmolzen, zuerst mehrere Stunden auf 200° erhitzt. — Da hierbei wesentliche Einwirkung nicht eingetreten, so steigerte man vorsichtig auf 280° – 300° . Als nach 5–6 Stunden die Röhre heraus genommen wurde, hatte sich ihr Inhalt ziemlich geschwärzt, am Boden fand sich etwas Kohle ausgeschieden. Beim Oeffnen war starker Druck vorhanden und das entweichende Gas brannte mit bläulicher Flamme. Der dickliche Inhalt zeigte einen Geruch, der einigermaassen an Aldehydharz erinnerte.

Trotz allen diesen günstigen Anzeichen gelang es indess nicht, beim Versetzen mit KOH andere Produkte zu constatiren, als sich ausscheidendes, etwas verharztes Nicotin. Aus Vorsicht wurde noch das Platinsalz gemacht, dasselbe war einheitlicher Natur und zeigte unter dem Mikroskop die nicht zu verkommenden Formen des Nicotindoppelsalzes.

Unter den angegebenen Bedingungen scheint also das Alkaloid nur zum sehr geringen Theile verändert zu wer-

den — und obgleich die Operation späterhin noch in der Weise abgeändert wurde, dass ich längere Zeit (12—15 Stunden) erhitzte, so war es doch nicht möglich ein besseres Resultat zu erreichen.

Einwirkungen von nascirendem Wasserstoff auf Bromnicotin.

Versuche Wasserstoff-Additionsprodukte des Nicotins zu erlangen, sind meines Wissens noch nicht gemacht worden, es schien daher immerhin interessant — eine Einwirkung in dieser Art zu versuchen.

Konnte die Nicotinmolekel wirklich noch H Atome aufnehmen, so war dies gewiss viel schwieriger bei schon fertig gebildetem Nicotin zu erreichen, als bei einem solchen, das sich quasi in statu nascendi (s. v. v.) befindet, wie wir dies etwa bei dem Bromnicotin unter dem Einfluss von nascirendem Wasserstoff vor uns haben.

Der Versuch wurde daher in folgender Weise verbreitet: Bromwasserstoff saures Bromnicotin $C_{10}H_{13}N_2Br_5$ wurde etwa in seinem zehnfachen Gewicht Alkohol gelöst, in ein kleines Kölbchen gegeben, einige Stücke Zink zugefügt und dann die Vorrichtung getroffen, dass durch einen Scheidetrichter HCl tropfenweise in längeren Zwischenräumen zugelassen werden konnte. Nach Verlauf von einigen Stunden hatte sich das Zink mit schönen strahligen Krystallbüscheln bedeckt. (Ihrer sehr zerfliesslichen Natur wegen waren dieselben nicht rein zu erhalten. Beim Versetzen mit KOH schieden sie Nicotin ab, waren demnach wohl eine Doppelverbindung des Alkaloids mit Zinksalz, vielleicht bromwasserstoffsaures Nicotin-Zinkchlorid). Der längeren Einwirkung des nascirenden H ausgesetzt verschwanden dieselben wieder. Die vom unzersetzten Zink abgegossene Flüssigkeit wurde nun so lange mit concentrirtem KOH versetzt, bis das anfangs ausgeschiedene $Zn(OH)_2$ wieder gelöst war, und die Masse sodann mit Aether

ausgeschüttelt. Derselbe abdestillirt hinterliess reines regenerirtes Nicotin — andere etwa entstandene Produkte konnten nicht nachgewiesen werden. Unter diesen Verhältnissen liess sich also eine Wasserstoff-Addition an das Alkaloid nicht verwirklichen.

Oxydationsversuche.

Die Einwirkung von KMnO_4 auf stickstoffhaltige organische Körper wurde schon oft und viel mit sehr günstigem Erfolge durchgeführt und bewiesen, dass man sie als eines der vorzüglichsten Mittel zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindungen betrachten darf.

So zeigten Wallach und Claisen¹⁾, dass die gewöhnlichen Amine der Fettreihe bei dieser Reaction unter Herausgehen des Stickstoffs in einfacher Weise zerfallen, in der Art, dass die an ihn gebundenen Kohlenwasserstoffreste sich zu Aldehyden resp. Säuren von gleichen Kohlenstoffgehalt oxydiren, dass also z. B. Butylamin, Buttersäure etc. etc. liefert.

Es wurde damals schon die Absicht angedeutet, diese Reaction auch auf complicirte Verbindungen auszudehnen und veranlasste mich Herr Professor Wallach die ersten Spaltungsversuche des Nicotins in dieser Richtung hin zu unternehmen.

Dass ein Diamin complicirter Natur ganz in gleicher Weise zerfallen würde — wie die früher untersuchten einfachen Monamine war a priori nicht anzunehmen — die entstehende Säure konnte entweder beide N-Atome aus dem Nicotin enthalten oder es konnte auch nur eines derselben in Form von Ammoniak eliminirt werden und eine Säure mit einem Atom N entstehen.

In welcher Art bei dem vorliegenden Alkaloid diese

¹⁾ Ber. d. chem. Ges. VIII. p. 1237.

Reaction verläuft, darzulegen, wird die Aufgabe des nächsten Abschnittes sein.

Oxydation des Nicotins mit Kaliumpermanganat.

Da ein Vorversuch gezeigt hatte, mit welcher Leichtigkeit das Nicotin von obigen Agens angegriffen wird, so lag es natürlich nahe zuerst nur die Einwirkung geringer Quantitäten des Oxydationsmittels zu versuchen um weniger in Gefahr zu gerathen, doch zu weit gehende Action das Alkaloid zu verbrennen.

A) Eine Molekel Nicotin, in etwa dem zehnfachen Volum Wasser gelöst, wurde daher nach und nach mit einer gesättigten Lösung von 2 Mol. KMnO_4 in Wasser versetzt. Es tritt sofortige Entfärbung unter leichter Selbsterwärmung der Flüssigkeit ein, während sich Manganoxxydhydrat in grosser Menge ausscheidet. Gasentwicklung konnte keine beobachtet werden. Das Filtrat besitzt gelbbraune Farbe und einen eigenthümlichen schwer zu definirenden Geruch neben stark alkalischer Reaction.

Beim Einengen auf dem Wasserbad hinterliess dasselbe einen halb festen, halb schmierigen Rückstand, aus dem mit lauem absoluten Alkohol die organische Substanz ausgezogen wurde. Ungelöst zurück blieb nahezu reines Kaliumcarbonat, das leicht als solches zu constatiren war.

Die Versuche aus den alkoholischen Flüssigkeiten irgendwie krystallisirte Produkte auszuschcheiden, misslangen stets. Zwar war beim Eindampfen ein merkwürdiges Schillern, wie herrührend von kleinen Krystallblättchen nicht zu verkennen, dieselben verschwanden jedoch unter den Massen von brauner schmieriger Substanz ohne sich isoliren zu lassen¹⁾.

¹⁾ Es gelang dies erst später, als durch Auffindung einer besseren Methode der Darstellung, das nähere Verhalten dieses Körpers gelehrt war. Vrgl. pag. 25.

a) Nachdem der Alkohol verdampft, versuchte ich daher aus einem Theil der rückständigen organischen Masse der in Wasser gelöst und mit HCl angesäuert war, die vermuthlich vorhandene Säure mit Aether oder Chloroform auszuschütteln. Einige negative Erfolge überzeugten bald davon, dass diess unthunlich, der Aether löste nur etwas gelb-braune Schmiere eine organische Säure konnte darin nicht nachgewiesen werden, sie musste in diesem Vehikel unlöslich sein. —

b) Ein anderer Theil der wässerigen organischen Salzlösung wurde nun mit H_2SO_4 angesäuert und mit überhitzten Dämpfen destillirt. Das Uebergetriebene reagirte sauer, wurde deshalb mit etwas Calciumcarbonat neutralisirt und das Filtrat eingedampft. Es hinterblieben nur Spuren organischen Kalksalzes, die keine nähere Untersuchung erlaubten ¹⁾ — die saure Reaction der Flüssigkeit war lediglich auf Rechnung von etwas CO_2 , sowie etwas übergespritzter schwefelsaurer Flüssigkeit zu setzen gewesen.

War organische Säure vorhanden, so konnte dieselbe jedenfalls mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sein — der Versuch schloss daher wenigstens die Annahme aus dass etwa erhebliche Mengen von Fettsäuren gebildet waren.

c) Da das rohe Oxydationsproduct beim Versetzen mit KOH basischen Geruch zeigte, so wurde ein Theil davon mit Kalilauge destillirt, die übergehende Flüssigkeit mit HCl angesäuert und eingedampft, wobei sie sich dunkel färbte und halbschmierigen, braun-krystallinischen Rückstand hinterliess. Als derselbe mit absolutem Alkohol behandelt wurde, blieb ungelöst eine geringe Menge leicht erkennbaren Chlorammoniums, während der grösste Theil der Masse in Lösung übergang.

¹⁾ Dasselbe mit etwas AgNO_3 ungesetzt, schied krystallinische Nadelchen von Silbersalz ab, die sich sofort schwärzten und von ausgeschiedenen reducirten Silber nicht getrennt werden konnten. Da dieses Minimum von erhaltenem Salz circa 10 gr. angewandten Nicotin entsprach, so erschien es natürlich wenig lohnend, weiter auf diese Producte zu fahnden.

Beim Versetzen dieser Solution mit PtCl_4 fielen analytisch unbrauchbare braune Niederschläge aus. Das Filtrat hievon zersetzte sich meist beim Verdunsten und gelang es nur in einem Falle, aus der Lauge wenige orangenrothe, fedrige Krystalle zu erhalten.

Bei 110° getrocknet ergaben dieselben: 0,0988 Substanz lieferten 0,0334 Pt = 33,81 % Pt ein Gehalt der nahe an den von der Nicotinplatindoppelverbindung verlangten mit 34,36 % Pt streifte. Die Base war also demnach wohl zum grossen Theil nicht angegriffenes Alkaloid.

d) Wurde das organische Salz in wässriger, salzsaurer Lösung direct mit Platinchlorid versetzt, so entstand hellgelber amorpher Niederschlag. Derselbe mit Aether-Alkohol gewaschen und getrocknet ergab in 3 Bestimmungen aus verschiedenen Fractionen 43,5 %; 40,52 % und 32,07 % Pt. Zahlen die den Beweis lieferten, dass diese Art von Verarbeitung ebensowenig Erfolg gegeben.

Die ersten Versuche, durch Oxydation des Nicotins mit KMnO_4 , auf glatte Zersetzungsprodukte zu kommen, hatten also kein Resultat gegeben, und ebenso erging es einer Reihe von Wiederholungen der Operation unter etwas veränderten Bedingungen und mit auf 3 und 4 Molekeln gesteigerter Verbrauchsquantität des oxydirenden Agens. Sie weiter zu beschreiben, wäre Zeitverlust und von keinem Interesse und hatten dieselben nur den einen grossen Vortheil, dass sie mir die Beobachtung aufdrängten dass je mehr Kaliumpermanganat angewandt wurde — die entstehenden Produkte das schmierige Aussehen verloren und mehr salzartige Beschaffenheit annahmen.

Die Hoffnung, durch Zusatz des Oxydationsmittels so lange als dasselbe entfärbt wurde, zu glatten Resultaten zu kommen, veranlasste mich den diesbezüglichen Versuch auszuführen.

Ich übergehe an dieser Stelle wiederum die Erfahrungen, die ich machen musste, ehe ich die rechten Bedingungen auffand und bleibe bei der Beschreibung derjenigen Methode stehen — die auf dieselben gegründet —

unter allen Verhältnissen die besten Resultate gab und von mir oft und viel benutzt wurde. Die Ausführlichkeit mit der ich dieselben beschreiben will, findet ihren Grund nur darin, dass lediglich ihre genaue Beobachtung zu glatten Endprodukten mit nahe zu theoretischer Ausbeute führt.

„Man bringt in einen geräumigen Glaskolben eine Lösung von 10 gr. Nicotin in 500 gr. destillirten Wasser und setzt nun in Zwischenräumen von etwa 15 Minuten unter Umschütteln je 250—300 gr. der Oxydationsflüssigkeit zu, fortgehend bis die ganze Quantität eingetragen. Dieselbe ist dargestellt durch Auflösen von 60 gr. reinsten Kaliumpermanganat in 200 gr. destillirtem Wasser.

Die Entfärbung tritt Anfangs mit grosser Leichtigkeit ein und erst nach Zusetzen der letzten Portionen wird es nöthig das Gefäss auf's Wasserbad zu bringen und länger zu erhitzen. Es hat dies nicht nur den Vortheil die Reaction schnell und günstig zu beendigen, sondern ist auch zweckmässig um das in der Flüssigkeit suspendirte und dieselbe mitunter breiig erfüllende Manganoxxydhydrat zu gutem Absitzen zu bringen. Gasentwicklung konnte bei der Operation keine beobachtet werden, dagegen macht sich anfangs ein penetrant basischer Geruch geltend, der jedoch in demselben Maasstabe als Oxydationsflüssigkeit eingetragen wird zu verschwinden beginnt und nach Beendigung der Reaction kaum noch zu beobachten.

Man filtrirt nun am besten durch ein leinenes Tuch ab, indem man den restirenden Manganbrei mehrmals mit heissem Wasser nachwäscht. Ist die Reaction günstig verlaufen, so besitzt das Filtrat¹⁾ nur einen schwachen Stich

¹⁾ Ein Theil dieses Filtrats wurde mit Kalilauge versetzt und destillirt, wobei basisch reagirende Flüssigkeit überging. Mit HCl versetzt und eingedampft, hinterliess dieselbe einen krystallinischen Rückstand, der mit absolutem Alkohol behandelt wurde.

Nicht ganz die Hälfte blieb ungelöst und erwies sich durch die Reactionen als reiner Salmiak.

Aus dem in Alkohol aufgenommenen wurde die Platindoppel-

in's Gelbliche oder ist anfangs nahe farblos. In dem Maasse als dasselbe auf dem Dampfbad eingengt wird, färbt es sich etwas dunkler, was jedoch weiter von keinem Nachtheil. Ganz zur Trockniss gebracht¹⁾ hinterlässt die Flüssigkeit eine schwach gelbliche Salzmasse, die mit Hartnäckigkeit noch Reste von Wasser enthält. Man entfernt dasselbe zweckmässig durch längeres Stehenlassen im Trockenschrank bei 100° und beobachtet hierbei leichten Geruch von Ammoniak — herrührend von der Zersetzung einer als Nebenprodukt gebildeten Ammoniakverbindung.

Beim weiteren Verarbeiten der Salzmassen muss schnell zu Werke gegangen werden, da das organische Kalisalz äusserst hygroskopisch. Zunächst behandelt man das Oxy-

verbindung dargestellt, die alsbald in goldgelben Blättern anschoss.

Dieselben mit Aether gewaschen und bei 80° getrocknet ergaben:

0,2584 Substanz lieferten:

0,1083 Pt. = 41,91 % Pt.

Diese Analyse, sowie die sonstige Untersuchung, bestätigten die Verbindung als Methylaminplatinchlorid (41,61 % Pt. theoret).

Dass unter den Oxydationsprodukten sich Methylamin in Form eines Salzes wirklich vorfindet, ist bei dessen Unbeständigkeit dem Kaliumpermanganat gegenüber, kaum anzunehmen.

Dasselbe resultirt wohl erst durch Einwirkung des KOH beim Destilliren auf eine andere gebildete Base, welche sich in der Oxydationsflüssigkeit vorfindet, die es aber nie gelang in reinem Zustand zu isoliren.

¹⁾ Da die Zerfliesslichkeit der Salze wenig Hoffnung gelassen hatte aus den Filtraten beim partiellen Einengen irgend etwas krystallisables zu erhalten, so war immer direkt zur Trockniss gebracht worden und deshalb ein in feinen Nadelchen ausschliessender Körper übersehen, bis auf das letzte Mal, wo überhaupt Nicotin oxydirt wurde.

Dasselbe kommt erst in der nahe zur Syrupeconsistenz eingedampften Flüssigkeit zum Vorschein und konnte seiner äusserst geringen Quantität halber nicht vollständig isolirt werden.

Er ist rein organisch und verbrennt auf dem Platinspatel vollständig. Seine Natur muss einstweilen dahin gestellt bleiben.

dationsprodukt zu verschiedenen Malen mit heissem absolutem Alkohol. Derselbe zieht, wie leicht zu constatiren, sämtliche organische Verbindungen aus und hinterlässt ungelöst eine grosse Menge ganz reinen, weissen Kaliumcarbonats.

Aus der alkoholischen Flüssigkeit wird nun das überschüssige Lösungsmittel auf dem Wasserbade abdestillirt und zwar genau so lange, bis sich im Fractionskolben ein eigenthümliches Schillern zeigt — herrührend von der beginnenden Ausscheidung einer Menge winziger, perlmutterartig glänzender Krystallblättchen.

In diesem Moment giesst man den Inhalt in eine Glas- oder Porzellanschale, die sofort unter den Exsiccator gebracht wird und findet schon nach Verfluss weniger Minuten die Flüssigkeit nahezu erstarrt, durch reichliche Krystallisation des organischen Kalisalzes.

Der oben geschilderte Moment (das perlmutterartige Schillern der Flüssigkeit) ist leicht zu beobachten und muss im Auge behalten werden, da aus einer verdünnten Lösung die Verbindung nicht ordentlich krystallinisch zu erhalten ist, sondern bisweilen gallertartig, meistens aber amorph oder schmierig ausfällt.

Die Salzmasse wird nun mit Bunsen's Pumpe rasch von der Mutterlauge befreit und kann noch einmal oder besser zu verschiedenen Malen aus heissem Alkohol auf ganz gleiche Weise umkrystallisirt werden, — man erhält so die Verbindung in Gestalt von farblosen, fettigen Schüppchen.

Analog dem früher beschriebenen Versuch glaubte ich durch Zersetzen der wässrigen Solution derselben mit Chlorwasserstoff und Ausschütteln mit Aether auf die Säure kommen zu können, jedoch mit gleich negativem Resultat.

Da die Lösung mit Kupfersulfat oder Silbernitrat schwer löslichen Niederschlag, in ersterem Falle bläulich, in letzterem weiss, bildet, so schien hierdurch der Weg der weiteren Angriffnahme gegeben. Geeigneter für die Dar-

stellung erwies sich die Silberverbindung, weil in H_2O schwerer löslich.

„Fällt man nun die concentrirte Lösung des organischen Kalisalzes mit Silbernitrat genau aus, so entsteht ein weisser voluminöser Niederschlag, der sich am Licht nur ganz allmählig etwas färbt. Man saugt die Mutterlauge von ihm ab, und wäscht mit Wasser nach — kann ihn auch durch Pressen in einem leinenen Tuch noch von ihren letzten Resten befreien.

Nach diesem Process wird derselbe mit H_2O fein abgerieben, verdünnt und bis zur vollständigen Zersetzung Schwefelwasserstoff eingeleitet. Aus dem Filtrat von Schwefelsilber, schießt beim Einengen auf dem Wasserbad eine Säure in feinen Nadeln an, die bei genügender Concentration die Flüssigkeit breiig erfüllen. Ihre etwas gelbliche Farbe ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwer zu entfernen — aus Wasser gelingt dies besser — vollständig unter Zuhülfenahme von etwas gereinigter frisch geglühter Thierkohle.

Der Schmelzpunkt wurde bei 225° — 27° gefunden und ist scharf zu bestimmen. Vorheriges leichtes Zusammensintern findet indess schon bei 210° — 15° statt.

Eine Verbrennung ergab für den Kohlenstoff die procentische Zusammensetzung 58,43 %, eine Zahl, die mich bestimmte, in der Verbindung die von Weidel¹⁾ aufgefundene Nicotinsäure $C_{10}H_8N_2O_3$ zu vermuthen, die einen theoretischen Gehalt von 58,82 % C beansprucht. Da Weidel für seine Säure keinen Schmelzpunkt angegeben, so war eine Identificirung in diesem Punkte vor der Hand unmöglich. Um einigermaassen Klarheit in die Sachlage zu bringen, entschloss ich mich daher die erhaltene Säure vollständig zu analysiren und fand auf Grund diverser Analysen ihre Formel zu $C_6H_5NO_2$.

Eine Säure dieser Zusammensetzung war aber einst durch Huber²⁾ bekannt gegeben, der solche durch Oxyda-

¹⁾ Weidel H., Annal. d. Chem. 165 pag. 328.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. 141, p. 271. Huber, Ber. d. d. chem. Ges. III, p. 849.

tion von Nicotin mit Chromsäuremischung erhalten hatte und in seiner ersten kurzen Mittheilung als Amidosäure, in einer spätern als Pyridincarbonensäure bezeichnete.

Irgend welche analytische Belege oder Stützpunkte hierfür sind von seiner Seite nie zur Veröffentlichung gelangt, wohl aber finden sich eingehende Notizen über die Huber'sche Säure in der schon erwähnten Abhandlung Weidels. Der letztere oxydirte Nicotin mit NO_3H und kam hierbei auf eine Säure, die er mit derjenigen Hubers identificirte — ihr aber die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ zuwies.

Es war dies veranlasst durch eine Menge gut stimmender Analysen, sowohl der Säure als ihrer Salze und muss an diesem Punkte bemerkt werden, dass die procentische Zusammensetzung der beiden ganz verschiedenen Formeln eine nahezu gleiche ¹⁾ ist — dasselbe Verhältniss macht sich auch in der Zusammensetzung der meisten Salze geltend.

Die Identification seiner Säure mit der von Huber erhaltenen ermöglichte Weidel dadurch, dass er sich letztere durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung verschaffte und nun auf Grund des äussern Vergleichs der gut charakterisirten Salze, sowie von ausgeführten Analysen für beide die gleiche Zusammensetzung und zwar eben $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ aufstellte.

Meine Aufgabe musste daher in erster Linie sein, zu constatiren, ob — meine Analysen vor der Hand ausser Acht gelassen — die von mir erhaltene Säure als die bekannte Nicotinsäure anzusprechen sei.

Den schnellsten Aufschluss konnte der krystallographische Vergleich der Salze geben, da Weidel für seine Platindoppel- und Kalkverbindung genaue Messungen angegeben hatte — und ich mich ebenfalls in den Besitz sehr hübsch ausgebildeter, analoger Salze gesetzt. Herr Dr. Rauff, der die Güte hatte, die vergleichenden Messungen durchzuführen, die sich auf Feststellung eines Kantenwinkels beschränkten, konnte mit leichter Mühe die Identität der beiden Verbindungen nachweisen.

¹⁾ Siehe w. u.

Um ausserdem noch ein Merkmal zur Hand zu haben, beschloss ich, durch Oxydation des Nicotins mit HNO_3 die von Weidel gefundene Säure darzustellen. Trotz dem Bemühen die genaue Vorschrift hierzu einzuhalten, erhielt ich eine ziemliche Menge des schon vom Darsteller erwähnten harzartigen Zwischenprodukts, die ohne Zweifel nur durch grosse Uebung vermieden werden kann, gelangte aber doch schliesslich zu der in Frage stehenden Verbindung. Vorsichtshalber wurde dieselbe mehrmals aus Wasser umkrystallisirt und in verschiedenen Graden der Reinheit ihr Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag anfangs etwa 40° niedriger, liess sich aber doch durch Reinigung auf $225\text{--}27^\circ$ bringen, dem genauen Schmelzpunkte meiner Säure. — Die Identität der beiden war also unzweifelhaft festgestellt.

Um so auffallender musste es erscheinen, dass die Analysen, nun auch ausgedehnt auf die Salze der Säure, immer und immer wieder den Weidel'schen Resultaten entgegengesetzte Zahlen gaben, und zwar mit solch vollendeter Constanz, dass ich an ihrer Richtigkeit nicht mehr zweifeln konnte.

Meine Arbeit musste, von diesem Punkte ab, nun eine nahezu analytische werden, da ich nur an der Hand eines ausführlichen Belegmaterials von Zahlen Andern und mir selbst die Ueberzeugung beibringen konnte, dass in Wirklichkeit die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ für beide Säuren die richtige.

Es wurden nach und nach hunderte von Grammen Nicotin oxydirt und ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass die untersuchten Körper aus den verschiedensten Darstellungen herrührten, oft 1 bis 10mal umkrystallisirt waren, um an ihrer Reinheit keinen Zweifel zu lassen.

Wenn ich bei der folgenden analytischen Zusammenstellung alles, auch das Kleinlichste ausführlich angeben werde, so geschieht dies hauptsächlich, um den Ueberblick darüber zu ermöglichen, mit welchen Varianten gearbeitet wurde.

Ich gehe nun zu der detaillirten Beschreibung der einzelnen Verbindungen und ihrer Analysen über, während

eine tabellarische Uebersicht erst an den Schluss derselben zu stehen kommt.

Nicotinsäure $C_6H_5NO_2$.

Darstellung: 1) Wie schon erwähnt, durch doppelte Umsetzung ihres Kalisalzes mit $AgNO_3$, Zersetzen des entstandenen Silberniederschlags mit H_2S etc.

2) Aus dem später zu besprechenden salzsauren Nicotinsäurechlorid, durch Zersetzung mit Wasser, fractionirtes Ausfällen der nebenbei gebildeten Salzsäure mit $AgNO_3$ und Zerlegen des zuletzt ausfallenden nicotinsauren Silbers mit H_2S . Die weitere Reinigung der erhaltenen Säure wird ganz analog dem früher beschriebenen Weg durchgeführt.

Analysen.

Verbrennungen:

- a. 0,2052 Substanz (I. Darstellung, 2mal aus Alkohol umkrystallisirt, getrocknet bei 100°) ergaben:

$$\begin{aligned} 0,4396 CO_2 &= 0,1199 C = 58,43 \% C \\ 0,0868 H_2O &= 0,0096 H = 4,67 \% H \end{aligned}$$
- b. 0,3466 Substanz (II. Darstellung, mehrmals aus H_2O umkrystallisirt, exsiccator trocken) gaben:

$$\begin{aligned} 0,7464 CO_2 &= 0,2036 C = 58,74 \% C \\ 0,1345 H_2O &= 0,0149 H = 4,30 \% H \end{aligned}$$

Volumetrische N-Bestimmungen nach Dumas.

- a. 0,3651 Substanz (Darstellung II) ergaben bei 757,0 mm. Bar. und 19° Temperatur an feuchtem N 38,25 ccm. = 11,99 %.
- b. 0,4224 Substanz (Darstellung II) ergaben bei 760,1 mm. Bar. und 20° Temperatur an feuchtem N 44 ccm. = 12,19 %.
- c. 0,3712 Substanz (Darstellung IV, 10mal aus H_2O umkrystallirt) gaben bei 753,5 mm. Bar. und $23,75^\circ$ Temperatur an feuchtem N 39,8 ccm. = 11,93 %.

- d. 0,3912 Substanz (Darstellung V) lieferten bei 759,1 mm. Bar. und 20° Temperatur an feuchtem N 41,2 ccm. = 12,02 %.

Die Resultate für sämtliche volumetrische Stickstoffbestimmungen sind etwas hoch¹⁾, liegen übrigens, wie man sieht, der Fehlergrenze nahe. Jedenfalls schliesst die Art der Analyse zu kleine Resultate aus, worauf in diesem Falle besonderer Werth zu legen ist. Nicht völlige Entfernung der Luft (wie es immer der Fall war), Bildung von Stickoxyd, etwaige unverbrannte Gase, mit einem Wort, alle denkbaren ungünstigen Chancen, haben bei keiner der ausgeführten Bestimmungen es vermocht, das Resultat auf die von der Weidel'schen Formel geforderte Höhe von 13,72 % N zu bringen.

Stickstoff-Bestimmung nach Will-Varrentrapp.

- e. 0,3461 Substanz (Darstellung II) gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,6127 Pt. Salmiak = 11,08 % N.
 f. 0,2500 Substanz (Darstellung V, getrocknet bei 100°) gaben 0,1952 Gr. met. Platin = 11,65 % N.
 g. 0,3195 Substanz²⁾ (aus dem Säurechlorid erhalten, 3mal aus Alkohol umkrystallisirt, getrocknet bei 100°) gaben 0,2469 met. Pt. = 10,94 % N.

Bei diesen Operationen wurde eine ziemlich lange Röhre mit Natronkalk verwendet, um genügende Spaltung der resultirenden Base zu bewerkstelligen. Nichtsdestoweniger kommen in die Vorlage Spuren von dem entstehenden Pyridin, was die Resultate etwas verkleinert, da die salzsaure Pyridinplatin-Doppelverbindung in Aether-Alkohol ziemlich löslicher ist, als Platinchlorid-Ammonium. Man wird bei allen Körpern dieser Art etwa 0,3—0,5 % zu wenig finden, wie ich öfters zu beobachten Gelegenheit hatte.

¹⁾ Die Theorie erfordert 11,38 % N.

²⁾ Siehe w. u.

Berechnung: $C_6H_5NO_2$ verlangt:

C 58,53

H 4,06

N 11,38

Gefunden:

a. 58,43

b. 58,74

a. 4,67

b. 4,30

a. 11,99

b. 12,19

c. 11,93

d. 12,02

e. 11,08

f. 11,05

g. 10,94

Volum.

nach d.

Gew.

Silbersalz der Säure $C_6H_4AgNO_2$.*Darstellung:*

Eine concentrirte Lösung von reinstem nicotinsaurem Kali oder Kalk wird genau mit $AgNO_3$ ausgefällt, sodann der entstandene, voluminöse weisse Niederschlag von der Mutterlauge an Bunsens Pumpe befreit und mit kaltem Wasser gewaschen. Versuche, ihn nach Weidels Vorgang in diesem amorphen Zustand und getrocknet bei 110° zu analysiren, führten immer zu wenig übereinstimmenden Zahlen, da, wie es scheint, derselbe sich durch langes Auswaschen etwas verändert, — bei kurzem man der Gefahr ausgesetzt ist, noch Kaliumnitrat etc. darin zu behalten.

Um daher einen analyse-fähigen Körper zu erlangen, versuchte ich durch verschiedene Lösungsmittel denselben in krystallinischen Zustand überzuführen, was, nachdem verschiedene Parteen verunglückt, auch endlich gelang.

Am besten kocht man den noch feuchten Niederschlag in kleinen Mengen und unbeirrt der partiellen Zersetzung einige Male mit H_2O auf, filtrirt siedend heiss in kleine Glasschaalen ab und lässt an dunklem Ort krystallisiren.

Auf solche Weise erhält man die Verbindung in langen, feinen, farblosen Nadeln, die sich erst nach längerem Liegen an Luft und Licht schwach gelblich färben, was übrigens, wie in vielen derartigen Fällen, in Bezug auf die Analyse, von keinen nachtheiligen Folgen begleitet ist.

Sie wurden entweder durch vorsichtiges Trocknen

bei 100° oder durch längeres Liegenlassen im Exsiccator zur quantitativen Bestimmung vorbereitet. Dieselbe ergab:

Verbrennungen:

- a. 0,0750 Substanz (Darstellung I, getrocknet bei 80°, verbrannt im offenen Rohr) lieferten:
 $0,0859 \text{ CO}_2 = 0,0234 \text{ C} = 31,20 \%$ }
 auf H-Bestimmung verzichtet }
- b. 0,0995 Substanz (Darstellung II, exsiccator-trocken, offenes Rohr) gaben:
 $0,1155 \text{ CO}_2 = 0,0315 \text{ C} = 31,66 \%$ C }
 $0,0220 \text{ H}_2\text{O} = 0,0024 \text{ H} = 2,41 \%$ H }
- c. 0,2361 Substanz (Darstellung III, getrocknet bei 80°, geschlossenes Rohr) lieferten:
 $0,2696 \text{ CO}_2 = 0,0735 \text{ C} = 31,13 \%$ C }
 $0,0466 \text{ H}_2\text{O} = 0,0052 \text{ H} = 2,20 \%$ H }
- d. 0,2837 Substanz (Darstellung IV, getrocknet bei 80°, offenes Rohr) ergaben:
 $0,3254 \text{ CO}_2 = 0,08874 \text{ C} = 31,28 \%$ C }
 $0,0595 \text{ H}_2\text{O} = 0,0066 \text{ H} = 2,32 \%$ H }

Stickstoffbestimmung, nach Will-Varrentrapp.

0,2063 Substanz gaben 0,1825 Pt. Salmiak = 5,55 % N.

Silberbestimmungen:

- a. 0,0750 Substanz (Darstellung I) gaben 0,0348 Ag = 46,40 %.
 - b. 0,1262 Substanz (Darstellung III) gaben 0,0591 Ag = 46,83 %.
 - c. 0,0965 Substanz (Darstellung IV) gaben 0,0453 Ag = 46,94 %.
- a. ist zugleich mit der Verbrennung im Schiffchen bestimmt, daher etwas niedrig, b. und c. dagegen im Porzellantiegel.

Die Formel

$C_6H_4AgNO_2$ erfordert:

gefunden:

C	31,30	a.	31,20	b.	31,66	c.	31,13	d.	31,28
H	1,74	„	—	„	2,41	„	2,20	„	2,32
N	6,08	„	—	„	—	„	5,55	„	—
Ag	46,95	„	46,40	„	—	„	46,83	„	46,94

Die Analysen des rohen, direkt erhaltenen Niederschlags waren, wie oben bemerkt, wegen inconstanter Zusammensetzung desselben nicht zu brauchen; zeigen jedoch zur Genüge, dass sich der C-Gehalt gegen 30 % hin beläuft, also fern der von der Theorie Weidels geforderten Zahl 21,2 % C liegt.

- a. gefunden 29,1 % C und 1,90 % H neben 47,47 % Ag,
- b. gefunden 26,74 % C und 2,3 % H neben 48,23 % Ag,
- c. gefunden 27,27 % C und 2,4 % H,
- d. gefunden 48,07 % Ag.

Kalksalz $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 5H_2O$.

Darstellung:

Man kann diese Verbindung entweder erhalten durch genaue Absättigung einer Nicotinsäurelösung mit Kalkmilch (aus gebranntem Marmor) oder durch doppelte Umsetzung des Kalisalzes der Säure mit Calciumchlorid.

Bei langsamem, freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösungen schießt das Salz in äusserst grossen messbaren Krystallen oder Complexen solcher an, die sich an gewöhnlicher Luft lange halten, an trockner aber zu verwittern beginnen. Die Beobachtung, die Weidel schon gemacht, dass das in Wasser sehr schwer lösliche Salz, wenn es von diesem Medium einmal aufgenommen ist, sich lange darin hält, ohne zu krystallisiren — hatte ich mehr als einmal Gelegenheit zu constatiren.

Die Verbindung ist sehr beständig in der Hitze und erträgt, nachdem sie ihr Wasser verloren, leicht eine Temperatur von 200°, ohne sich viel zu verändern.

Um die Krystallwasserbestimmung auszuführen, liess

ich die Krystalle bis zur Gewichtsconstanz an der Luft liegen, zerrieb dieselben dann äusserst fein und verwandte sie in diesem Zustand zu der Operation.

Wasserbestimmung.

- a. 1,1756 Substanz verloren bei längerem Trocknen in der Liebig'schen Röhre bei 115° an H_2O 0,2843 Gr. = 24,18 % H_2O .
 b. 1,4497 Substanz verloren, auf gleiche Weise behandelt, 0,3476 Gr. H_2O = 23,97 % H_2O .

Theorie verlangt:

gefunden:

5 H_2O = 24,06 %

a. 24,18 % b. 23,97 %.

Stickstoffbestimmung. Volumetr. nach Dumas.

- a. 0,3974 Substanz (Darstellung I, getrocknet bei 115°) gaben bei 756,8 mm. Bar. und $12,50^{\circ}$ Temp. an feuchtem N = 34,7 ccm. = 10,30 % N.
 b. 0,4281 Substanz (Darstellung II, 3mal umkrystallisirt, getrocknet bei 115°) gaben bei 753,8 mm. Bar. und $21,5^{\circ}$ Temperatur an feuchtem Stickstoff 38,3 ccm. = 10,08 % N.
 c. 0,4759 Substanz (Darstellung III, 6mal umkrystallisirt, getrocknet bei 115°) lieferten bei 751,1 mm. Bar. und $12,4^{\circ}$ Temp. an feuchtem N 41,6 ccm. = 10,24 % N.

Kalkbestimmungen.

- a. 0,3104 Substanz (Darstellung I, getrocknet bei 115°) gaben: 0,1484 CaSO_4 = 0,04365 Ca = 14,06 % Ca.
 b. 0,3895 Substanz (Darstellung V, verschiedene Male krystallisirt) gaben: 0,1842 CaSO_4 = 0,0541 Ca = 13,90 % Ca.

Theorie $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2]_2\text{Ca}$ verlangt:

gefunden:

C 50,70

H 2,81

N 9,85

Ca 14,09

a. 10,30 b. 10,08 c. 10,24

a. 14,06 b. 13,90.

Der Verbindung in krystallisirtem Zustand käme daher die Formel $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ zu.

Kalialz der Nicotinsäure $C_6H_4KNO_2$.

Dasselbe bildet, wie schon früher erwähnt, den Ausgangspunkt für die Darstellung der freien Säure und durch direkte Umsetzung auch für die anderen Verbindung derselben etc. etc.

In ganz reinem Zustand stellt es kleine, farblose, fettige Blättchen dar, die ungemein hygroskopisch an der Luft sofort zerfließen. In Alkohol löst es sich nahezu in jeder Menge. Absoluter Aether fällt es aus diesem Vehikel wieder aus. Da Verbrennungen oder Stickstoffbestimmungen wenig Aussicht auf gute Resultate boten, so wurde hierauf verzichtet und nur Kalibestimmungen ausgeführt und zwar mit einem Salz, das circa 6mal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt war, aber wie der etwas hohe Kalium-Gehalt anzudeuten scheint, doch noch Spuren von Kaliumcarbonat enthielt. Es wurde sorgfältig bei 110° getrocknet.

Analysen.

- a. 0,6357 Substanz gaben $0,3509 K_2SO_4 = 0,1575 K = 24,77\%$ K.
- b. 0,3346 Substanz gaben $0,1837 K_2SO_4 = 0,0824 K = 24,62\%$ K.

Die Formel $C_6H_4KNO_2$ verlangt: $24,27\%$ K.

Platindoppelverbindung der Nicotinsäure

Wird eine Lösung von Nicotinsäure in Salzsäure mit concentrirter $PtCl_4$ -Flüssigkeit vermischt, so bilden sich im Verlauf von Stunden oder Tagen — je nach dem Grad der Concentration — ungemein grosse, in allen Flächen wohl ausgebildete Krystalle von dunkel orangerother Farbe, die zuweilen eine Länge von über 1 cm. erreichen.

Dieselben wurden entweder mit Aether-Alkohol gewa-

3*

schen und direct analysirt oder mit solchem behandelt und dann in heissem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen HCl gelöst. Sie schiessen auf gleiche Weise an wie bei der Erstdarstellung und können beliebig oft umkrystallisirt werden. (Bei dieser Operation kommt es zuweilen unter nicht näher festgestellten Bedingungen vor, dass die Verbindung statt in den bekannten grossen Krystallen, plötzlich in feinen langen Nadeln anschiesst, die übrigens, was die Zusammensetzung anbelangt, den ersterwähnten vollständig analog sind. — S. Pt-Bestimmung.)

Das Salz enthält Krystallwasser, das es beim langen Liegen über H_2SO_4 mit Leichtigkeit abgibt.

Wasserbestimmungen.

- a. 0,7469 Gr. Substanz (Darstellung I, direkt aus den Laugen auskrystallisirt) verloren bei wochenlangem Stehen über concentrirter H_2SO_4 an H_2O 0,0403 Gr. = 5,39 % H_2O .
- b. 1,5176 lufttrockene Substanz (Darstellung I) verloren in der Liebig'schen Röhre getrocknet, bis zur Gewichtsconstanz bei 115° an Wasser 0,0819 Gr. = 5,40 % H_2O .
- c. 1,1428 lufttrockene Substanz (Darstellung III, umkrystallisirt aus H_2O) verloren auf gleiche Weise behandelt an Wasser 0,0645 Gr. = 5,64 % H_2O .

In allen Fällen wurde auf Neutralität des weggehenden Wassers geprüft, um gegen etwaige Verluste von HCl sicher gestellt zu sein.

Berechnung:

Theorie: $2\text{H}_2\text{O}$ verlangen:	gefunden:
5,18 %	a. 5,39 b. 5,40 c. 5,64

Chlorbestimmungen mit gebranntem Marmor (heftiges Glühen unerlässlich).

- a. 0,2285 Substanz (Darstellung III, getrocknet bei 115°) ergaben 0,2997 AgCl = 0,0741 Cl = 32,43 % Cl.
- b. 0,2298 Substanz (getrocknet bei 115° . Erhalten direkt aus den Laugen) lieferten 0,2941 AgCl = 0,0726 Cl = 32,92 % [32,67 % corrigirt].

- c. 0,2423 Substanz (Darstellung II, umkrystallisirt aus H_2O ; getrocknet bei 115°) hinterliessen 0,3218 AgCl = 0,0796 Cl = 32,85 % Cl [32,60 % corrigirt].

Bei dem für die letzten Chlorbestimmungen angewandten Marmor betrug der Chlorgehalt desselben für die bestimmte Verbrauchsmenge 0,25 %, durch welchen Abzug sich die etwas zu hohen Resultate wesentlich besser stellen (s. die eingeklammerten Zahlen).

Verbrennungen. Substanz getrocknet bei 115° .

- a. 0,3532 Substanz (I. Darstellung, nicht umkrystallisirt, verbrannt im offenen Rohr mit CuO und Ag Spirale) gaben:

$$0,2870 \text{ CO}_2 = 0,0783 \text{ C} = 22,16 \% \text{ C}$$

$$0,0629 \text{ H}_2\text{O} = 0,0069 \text{ H} = 1,95 \% \text{ H}$$

- b. 0,3021 Substanz (II. Darstellung, umkrystallisirt aus H_2O und HCl; verbrannt wie oben) lieferten:

$$0,2423 \text{ CO}_2 = 0,0662 \text{ C} = 21,92 \% \text{ C}$$

$$0,0529 \text{ H}_2\text{O} = 0,0059 \text{ H} = 1,94 \% \text{ H}$$

- c. 0,3463 Substanz (III. Darstellung, 2mal umkrystallisirt; verbrannt mit chromsaurem Blei im geschlossenen Rohr):

$$0,2777 \text{ CO}_2 = 0,0757 \text{ C} = 21,86 \% \text{ C}$$

$$0,0629 \text{ H}_2\text{O} = 0,0069 \text{ H} = 1,99 \% \text{ H}$$

Platinbestimmungen, getrocknet bei 115° .

- a. 0,3297 Substanz (II. Darstellung) gaben: 0,0976 Pt = 29,60 % Pt.
 b. 0,2645 Substanz (I. Darstellung) lieferten: 0,0784 Pt = 29,64 % Pt.
 c. 0,1814 Substanz (aus den Mutterlaugen) hinterliessen 0,0538 met. Pt. = 29,66 % Pt.
 d. 0,3924 Substanz (in feinen, langen Nadeln krystallisirt) gaben 0,1163 met. Pt = 29,64 %.

Berechnung:

Theorie:		Gefunden:			
$(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4$:					
C	21,87	a.	22,16	b.	21,92 c. 21,86
H	1,82	„	1,95	„	1,94 „ 1,99
N	4,25	„	—	„	— „ —
Pt	29,98	„	29,64	„	29,60 „ 29,64 d. 29,66
Cl	32,35	„	32,67	„	32,60 „ 32,43

Der Verbindung im krystallinischen Zustand käme daher die Formel $(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ zu.

Doppelverbindung mit Goldchlorid $(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + AuCl_3$.

Dieselbe soll nur vorübergehend erwähnt werden — ich stellte sie dar in der Hoffnung, in ihr vielleicht eine für analytische Bestimmungen geeignete Verbindung benutzen zu können.

Sie entsteht beim Vermischen von concentrirter $AuCl_3$ -Lösung mit einer Lösung von Nicotinsäure in HCl sofort ausfallend in kleinen, gelben Blättchen, die von allen Vehikeln sehr leicht aufgenommen werden. Aus verdünnter Lösung schießt sie beim Eindampfen zuweilen in sehr langen, breiten Nadeln an; hierbei, sowie überhaupt bei längerem Stehen der Solutionen, scheiden sich leicht glänzende Flitterchen von metallischem Gold aus, während gleichzeitig die Salzsäureverbindung der Nicotinsäure auskrystallisirt.

Versucht man das Salz bei 100° in der Liebig'schen Röhre zu trocknen, so sublimirt Säure weg, die sich im dünnen Schnabel derselben krystallinisch verdichtet. Die Substanz ist in Aether-Alkohol Wasser etc. sehr leicht löslich, daher schwer rein zu erhalten.

Zur Analyse exsiccator trocken.

Theorie:		gefunden:	
$(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + AuCl_3$ verlangt:			
31,51 % Au		30,80 % Au	

Salzsäureverbindung ($C_6H_5NO_2$) + HCl.

Löst man Nicotinsäure in verdünnter HCl und verdunstet im Exsiccator oder freiwillig an der Luft, so erhält man die Verbindung in ersterem Falle mehr feinkrystallinisch — in letzterem oft in sehr grossen, in allen Flächen schön ausgebildeten, tafelförmigen Individuen.

Zur Analyse wurde dieselbe über H_2SO_4 oder auch kurze Zeit über Natronkalk getrocknet.

Verbrennungen:

- a. 0,2999 Substanz (I. Darstellung, exsiccatortrocken) gaben

$$\begin{array}{l} 0,4982 \text{ CO}_2 = 0,1359 \text{ C} = 45,31 \% \text{ C} \\ \text{H verloren} \end{array}$$
- b. 0,2500 Substanz (II. Darstellung, verbrannt mit CuO und Ag-Spirale im offenen Rohr) lieferten:

$$\begin{array}{l} 0,4103 \text{ CO}_2 = 0,1130 \text{ C} = 45,20 \% \text{ C} \\ 0,0863 \text{ H}_2\text{O} = 0,0096 \text{ H} = 3,84 \% \text{ H} \end{array}$$
- c. 0,3103 Substanz (Darstellung II, exsiccatortrocken, verbrannt mit chromsaurem Blei im geschlossenen Rohr) gaben:

$$\begin{array}{l} 0,5126 \text{ CO}_2 = 0,1398 \text{ C} = 45,05 \% \text{ C} \\ 0,1132 \text{ H}_2\text{O} = 0,0126 \text{ H} = 4,06 \% \text{ H} \end{array}$$

Chlorbestimmung nach Carius.

- a. 0,2348 Substanz (I. Darstellung) gaben: 0,2100 AgCl = 0,0519 Cl = 22,10 % Cl.
- b. 0,2012 Substanz (III. Darstellung) gaben: 0,1801 AgCl = 0,0445 Cl = 22,11 % Cl.

Volumetrische Stickstoff-Bestimmung nach Dumas.

- a. 0,4216 Gr. Substanz (III. Darstellung, getrocknet über Natronkalk) lieferten bei 761,5 mm. Bar. und 11,6° Temp. an feuchtem N 33,4 ccm. = 9,44 % N.

Volumetrische Stickstoff-Bestimmung nach Zulkowsky.

- b. 0,2960 Substanz (Darstellung I) gaben bei 758,1 mm.

Bar. und 13,5° Temp. an feuchtem N = 21,9 ccm. = 8,71 % N.

Berechnung:

(C ₆ H ₅ NO ₂) + HCl verlangt:		gefunden:		
C	45,14	a. 45,31	b. 45,20	c. 45,05
H	3,76	„ —	„ 3,84	„ 4,06
N	8,78	„ 9,44	„ 8,71	„ —
Cl	22,26	„ 22,10	„ 22,11	„ —

Verbindung mit Bromwasserstoff C₆H₅NO₂ + HBr.

Man erhält sie der vorigen analog. Sie krystallisirt in gekrümmten Tafeln, die zu grossen Rosetten gruppirt sind. Zur Analyse wurden dieselben theils über H₂SO₄, theils bei 100° getrocknet.

Brombestimmungen nach Carius.

- a. 0,2749 Substanz (Darstellung I, getrocknet über H₂SO₄) lieferten: 0,2509 AgBr = 0,1067 Br = 38,81 % Br.
 b. 0,2392 Substanz (Darstellung II, getrocknet bei 100°) gaben: 0,2202 AgBr = 0,0937 Br = 39,17 % Br.

Berechnung:

C ₆ H ₅ NO ₂ + HBr verlangt:		gefunden:	
39,21 % Br		a. 38,81	b. 39,17

Aus Zweckmässigkeitsgründen habe ich bei sämtlichen, in vorliegenden Blättern angeführten Analysen, nur die von mir direkt mittelst der gefundenen Zahlen berechneten Formeln, nicht aber die seinerzeit von Weidel für die analogen Körper aufgestellten, eingefügt. Es würde eine derartige Zerplitterung in die einzelnen Rubriken wenig Uebersichtliches geboten haben und ist wohl für diesen Zweck eine allgemeine tabellarische Zusammenstellung weit geeigneter, wie ich sie in folgendem geben will.

C ₆	
C	5
H	
N	1

C ₆	
C	
H	
N	
Ag	

C	
H	
N	
Ca	
5H ₂ O	
verl.	

Beim Ueberblick derselben fällt sofort in die Augen, wie viel einfacher und glatter sich sämtliche Zusammensetzungen sowohl der Säure, als ihrer Salze und Verbindungen mit andern Säuren, gestalten, sobald die neuen Formeln angenommen werden.

Ob mir auf Grund des analytischen Belegs das Recht hierfür zur Seite stand, kann ich getrost der Beurtheilung anderer überlassen.

Nicotinsäure $C_6H_5NO_2$.

C ₆ H ₅ NO ₂		Gefunden.				Mittel.	C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃
C	58,53	a. 58,34	b. 58,74			58,56	58,82
H	4,06	a. 4,67	b. 4,30			4,48	3,92
N	11,38	a. 11,99	b. 12,19	c. 11,93	d. 12,02 (Volum)	12,04	13,72
		e. 11,08	f. 11,05	g. 10,94	(Gewicht)	11,02	—

Silbersalz der Säure $C_6H_4AgNO_2$.

Silbersalz der Säure $C_{10}H_7AgN_2O_3$.						$2(C_{10}H_7AgN_2O_3)$ Mittel. $+3AgNO_3$.	
$C_6H_4AgNO_2$	Gefunden.						
C	31,30	a. 31,20	b. 31,66	c. 31,13	d. 31,28	31,32	21,20
H	1,74	b. 2,41 c. 2,20 d. 2,32				2,31	1,23
N	6,08	a. 5,55 (n. d. Gewicht)					8,65
Ag	46,95	a. 46,40	c. 46,83		d. 46,94	46,72	47,70

Nicotinsaurer Kalk $(C_6H_4NO_2)_2Ca + 5H_2O$.

$(C_6H_4NO_2)_2Ca$		Gefunden.		Mittel.	$2(C_{10}H_7CaN_2O_3)$ $+3(C_{10}H_6CaN_2O_3)$
C	50,70				51,19
H	2,81				2,73
N	9,85	a. 10,30	b. 10,08 c. 10,24 (n. d. Volum)	10,21	11,94
Ca	14,09	a. 14,06	b. 13,90	13,98	13,77
$5H_2O$ verlg.	24,06	a. 24,18	b. 23,97	24,07	$19H_2O$ verlangen 22,59

Nicotinsaures Kali $C_6H_4KNO_2$.

$C_6H_4KNO_2$		Gefunden.		Mittel.	$C_{10}H_7KN_2O_3$?
K	24,27	a. 24,77	b. 24,62	24,68	15,76

Platindoppelverbindung der Säure $(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$.

$(C_6H_5NO_2)_2 + 2HCl + PtCl_4$		Gefunden.		Mittel.	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HCl + 3PtCl_2$
C	21,87	a. 22,16	b. 21,92 c. 21,86	21,96	23,37
H	1,82	a. 1,95	b. 1,94 c. 1,99	1,96	1,85
N	4,25				5,45
Pt	29,98	a. 29,64	b. 29,60 c. 29,64 d. 29,66	29,64	28,84
Cl	32,35	a. 32,67	b. 32,60 c. 32,43	32,57	31,12
$2H_2O$	5,18	a. 5,39	b. 5,40 c. 5,64	5,48	$4H_2O$ verlangen: 6,48

Salzsäureverbindung $C_6H_5NO_2 + HCl$.

$C_6H_5NO_2 + HCl$ ¹⁾		Gefunden.		Mittel.	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HCl$
C	45,14	a. 45,31	b. 45,20 c. 45,05	45,19	46,37
H	3,76		b. 3,84 c. 4,06	3,95	3,66
N	8,78	a. 9,34	b. 8,71	9,02	10,82
Cl	22,26	a. 22,10	b. 22,11	22,10	20,57

Bromwasserstoffverbindung $C_6H_5NO_2 + HBr$.

$C_6H_5NO_2 + HBr$		Gefunden.		Mittel.	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3HBr$
Br	39,21	a. 38,81	b. 39,17	39,00	36,86

¹⁾ Weidel, der in seiner oft erwähnten Abhandlung beide Formeln neben einander zu stellen pflegte, hatte für die Formel $C_6H_5NO_2 + HCl$ durch irgend ein Versehen, unrichtige procentische Zusammensetzung angegeben und zwar mit

C 42,48 %	} was für etwaigen Vergleich erwähnt sei.
H 3,54 %	
N 8,26 %	
Cl 20,96 %	

Nachdem durch Analysen bestätigt war, dass der durch Oxydation des Nicotins mit KMnO_4 entstandenen Säure die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ zukommt, hatte ich hierdurch auch das Mittel an der Hand, meine erhaltene Ausbeute mit der theoretisch geforderten zu vergleichen. Dies konnte natürlich nur auf diejenigen Operationen angewendet werden, die ohne Verlust und in richtiger Weise verlaufen waren — sämtliche andere liess ich unberücksichtigt.

Die Säure selbst hat zur Reindarstellung eine Menge, der Ausbeute einträgliche Prozesse durchzumachen, weshalb es angezeigt schien, statt ihr das direkt erhaltene Kalisalz zum Vergleich zu verwenden.

Da dieses nun in rohem Zustand (erste Krystallisation) gewogen wurde, so liegt klar auf der Hand, dass durch den noch unbedingten kleinen Gehalt an Kaliumcarbonat die Ausbeute etwas besser erscheint, als dies in Wirklichkeit der Fall. Nichtsdestoweniger wird bewiesen, dass dieselbe etwa $\frac{4}{5}$ der von der Theorie geforderten erreicht, was bei der glatt durchführbaren Operation nicht anders zu erwarten.

Die Ausbeute an Kaliumcarbonat ist beigesetzt — beide Salze wurden nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Ausbeute:	Aus 20 Gr. Nicotin.	Aus 40 Gr.	Aus 60 Gr.	Aus 60 Gr.	Mittel für 10 Gr. Nicotin.
Nicotinsaures Kali	17,0 Gr.	35,0 Gr.	56 Gr.	54 Gr.	9 Gr.
Kaliumcarbonat	32 Gr.	—	90 Gr.	87 Gr.	14,8 Gr.

(10 Gr. Nicotin würden theoretisch geben können 7,6 Gr. $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 = 10,0$ Gr. nicotinsaures Kali. Für die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ müsste die Ausbeute natürlicherweise eine beträchtlich grössere sein, sie beträgt 12,5 Gr. an Säure.)

Aus vorstehendem Schema berechnet sich ferner, dass bei der Oxydation von einer Molekel Nicotin nahe eine Molekel nicotinsaures Kali auf 2 solche an Kaliumcarbonat entsteht.

Ueberträgt man dieses Verhältniss auf eine glatte Zahl von Grammen Nicotin, so können 10 Gr. $C_{10}H_{14}N_2$ theoretisch liefern: 10,0 Gr. $C_6H_4KNO_2$ + 17,0 Gr. K_2CO_3 , gefunden im Mittel: 9 Gr. „ 14,8 „

Hieraus erhellt, dass auch die Ausbeute mit der angenommenen Formel nicht im Widerspruch steht.

Constitution der Säure.

Huber, der wie früher erwähnt, schon durch Oxydation des Nicotins mit Chromsäuremischung, die Säure $C_6H_5NO_2$ erhalten hatte, bezeichnete dieselbe in der ersten seiner vorläufigen Mittheilungen als eine Amidosäure, die beim Erhitzen mit Kalk eine ölige, in Wasser lösliche Base C_5H_5N lieferte. Ohne Zweifel war es auf Grund letzterer Reaction, dass in einer 3 Jahre später nachfolgenden kurzen Notiz die betreffende Säure als „Pyridincarbonsäure“ angesprochen wurde. Irgend welche analytische Belege hiefür sind nie zu Gesicht der Oeffentlichkeit gelangt.

Als nun Weidel, anlässlich seiner oft erwähnten Untersuchung über die Nicotinsäure ein paar Jahre später deren Kalksalz ebenfalls mit etwas zugemischtem CaO destillirte, gelang es ihm aus dem erhaltenen bräunlich-trüben, öligen Destillat eine Base zu isoliren, deren Analysen auf die Formel des Pyridins C_5H_5N führten.

Die Ausbeute an diesem Körper war übrigens nach seiner Angabe eine verhältnissmässig geringe, was, wenn man für die Säure die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ festhält, auch in keiner Weise wunderbar erscheinen würde.

Unter sonstigen Produkten der trockenen Destillation hatte Weidel das constant entweichende Gas aufgefangen — das nach seiner Angabe nahezu aus reinem Stickstoff besteht.

Legt man nun, wie dies von mir geschehen, für die gefundene Säure die Formel $C_6H_5NO_2$ zu Grunde — so ist klar, dass wenn ihr, der durch ihre Salze gegebene Charakter als Monocarbonsäure zukommt — sie vorläufig mit

$C_5H_4N-COOH$ bezeichnet werden musste, beim Erhitzen mit Kalk aber nahezu glatt Pyridin abspalten sollte. Die Ausbeute an dieser Base musste eine relativ grosse sein, sie durfte hinter der von der Theorie geforderten nicht zu weit zurückbleiben.

Die Schwierigkeit, eine derartige Operation wie eine trockene Destillation, quantitativ durchzuführen, konnte ich mir nicht verhehlen. Die ersten Versuche in dieser Richtung misslangen auch, dienten aber dazu, mich den Umgang mit diesen Körpern zu lehren, so dass das Endresultat in jeder Beziehung ein günstiges zu nennen ist.

Trockene Destillation des Kalksalzes.

Vor allem andern war natürlich erforderlich, sich das betreffende Rohmaterial in genügender Menge darzustellen und dass dies unthunlich, auf dem für analytische Darstellungen meist beschrittenen Wege, d. h. durch Neutralisation der fertig gereinigten Säure mit gebranntem Marmor — lag klar zu Tage. Die Operation, einigermaßen reine Säure darzustellen, ist viel zu verlustreich und umständlich, so dass diese Methode nahezu ausser Frage kommen musste.

Der Weg, der einzuschlagen, schien mir daher durch eine Bemerkung Weidels „das Salz könne erhalten werden durch Vermischen einer mit Ammoniak abgesättigten Säurelösung mit Chlorcalciumsolution“ vorgezeichnet.

Statt dargestelltem nicotinsaurem Ammoniak konnte ja mein Rohprodukt, das direkt erhaltene Kalisalz substituiert werden.

Ich that dies in der Weise, dass ich eine ziemlich concentrirte Lösung des nicotinsauren Kalis erster Krystallisation mit einer Chlorcalciumlösung versetzte (am besten in theoretisch geforderten Verhältnissen, da überschüssiges $CaCl_2$ die Salzmassen unnötig zerfliesslich macht), filtrirte und auf dem Wasserbad einengte. Hierbei scheidet sich der sehr schwer lösliche nicotinsaure Kalk in harten Krusten

ab, die von der noch basischen Schmier, sowie zerfliessliches KCl enthaltenden Mutterlauge ohne Mühe getrennt werden können. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser ist die Verbindung leicht im Zustand vollständiger Reinheit zu erhalten.

Versuchte man nun die Destillation des lufttrockenen Salzes mit etwas beigefügtem CaO aus einem kleinen Retörtchen zu bewerkstelligen, so machte sich in erster Linie das Austreten der ungemein grossen Menge Krystallwasser (das Salz enthält circa 24 %) in lästiger Weise fühlbar, ferner der Umstand, dass die kleine Retorte eine gleichmässige Erhitzung nicht gestattet. Die Reaction erfordert hohe Temperatur, aussen wird die Masse verkohlen, innen bleibt sie lange unzersetzt.

Bei einer zweiten Operation wurden daher die Bedingungen geändert — anstatt der Retorte verwandte ich eine weite Glasröhre, die nach Einfüllen der Masse nach unten angezogen war; ihre Länge musste das Erhitzen kleiner Portionen, von hinten beginnend und stufenweise die gebildete Base vertreibend, begünstigen.

Statt des lufttrockenen Salzes wurde das entwässerte genommen, dagegen das CaO, um zu starke Einwirkung zu verhindern, mit einigen Tropfen Wasser zerfallen gelassen.

Das Resultat war nun ein bedeutend günstigeres — das erhaltene Destillat, nur schwach gefärbt, zeigte neben etwas hervorstechendem Ammoniak den Geruch und die Eigenschaften des Pyridins. Es wurde mit etwas K_2CO_3 getrocknet, wobei es sich grünlich färbte, und direkt verschiedene Male fractionirt. Der Siedepunkt blieb sich gleich, er lag zwischen $100-115^\circ$ der Beweis, dass es auf diese Weise nicht gelungen, ganz wasserfreie ¹⁾ Base zu erhalten. Da dieselbe ganz farblos war, wurde sie in die Platindoppelverbindung übergeführt, die in halbzoll langen, breiten Nadeln von ungemeiner Schönheit krystallisirte.

Andere etwa nebenbei gebildete Platinsalze waren we-

¹⁾ S.-P 116,5°.

der mikroskopisch, noch analytisch erkennbar, ein Beweis, dass nur reines Pyridin vorhanden.

Die Menge des Platinsalzes gewogen und auf Pyridin umgerechnet, musste leicht dessen vorhanden gewesene Quantität bestimmen lassen.

Sie betrug 17,12 Gr. = 4,74 Gr. Pyridin, entstanden aus 20 Gr. lufttrocknem (dann entwässertem) Kalksalz.

Diese Zahl näherte sich schon nahezu der von der Theorie $C_{10}H_8N_2O_3$ geforderten Höhe von 5,2 Gr., während sie hinter der von der Formel $C_6H_5NO_2$ verlangten Zahl 8,4 Gr. noch zurückbleibt.

Dass bei einer trockenen Destillation mit verschiedenen nachherigen Fractionen, die theoretische Höhe bis auf wenige Decigramme erreicht werden sollte, sprach nun beinahe positiv gegen die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ und legte die Möglichkeit nahe, dass bei einer noch günstiger verlaufenden Operation — aufgebaut auf die gemachten Erfahrungen — dieselbe noch überschritten und hiermit ein nochmaliger Beweis für ihre Unhaltbarkeit beigebracht werden könne.

(An dieser Stelle füge ich noch eine Analyse der vorbeschriebenen Pt-Doppelverbindung bei. Dieselbe wurde bei 100° getrocknet.)

Platinbestimmung.

0,1957 gr. Substanz hinterliessen 0,0676 met Pt entsprechend 34,54 % Pt. $(C_5H_5N)_2 + 2HCl + PtCl_4$ erfordert: 34,61 % Pt.

Es folgt nun etwas ausführlich diejenige Methode der trockenen Destillation, welche die besten Resultate gegeben — die nähere Beschreibung ist durch die Uezeugung dictirt, dass nur genaues Einhalten der gegebenen Bedingungen bei etwaiger Wiederholung gleich gute Resultate geben kann.

„20 gr. bei 150° entwässerten Kalksalzes wurden mit etwas Aetzkalk (8 gr. CaO abgewogen, dann mit wenig H_2O zerfallen gelassen) möglichst innig gemischt und die-

ses Gemenge in vier ziemlich weite Röhren vertheilt. Vorn in dieselben wurde ein nicht zu grosser Asbestpropf eingebracht, dann unmittelbar an demselben die Röhre nach unten ausgezogen und durch Aufklopfen ein genügender Canal hergestellt. In diesem Zustand sind die Röhren für die Operation vorbereitet.

Nachdem an dem Schnabel derselben mittelst eines Korkstopfens ein kleines Fractionskölbchen angebracht ist, dessen Röhre mit einer HCl Waschflasche verbunden wird, fängt man an zu erhitzen und zwar in der Art, dass die hinterste Flamme zuerst halb, dann ganz aufgedreht wird, während man in geeigneter Weise das Vortreiben der Base durch ebenso stufenweises Ueberdecken mit den Ofenkacheln unterstützt.

Die Zersetzung geht bei ziemlich hoher Temperatur vor sich, wohl der Grund, weshalb ein Theil des entstehenden Pyridins trotz aller Vorsicht zerstört wird — die ausgeschiedene Kohle färbt dann das Kalkgemenge grauweiss. Die überdestillirende Base ist zuerst ganz farblos und klar, wenigstens im Fall gut geleiteter Operation, und färbt sich erst zuletzt durch einige dickliche, partiell zersetzte Tropfen, schwach gelblich.

Sie enthält wenig Wasser und wurde nachdem alle 4 Portionen vereinigt waren, von diesem durch festes Kalihydrat befreit, wobei sie alle Nuancen vom lichten — bis zum Dunkelgrün durchläuft, aber immer vollständig dünnflüssig bleibt.

Sie wurde zur Entfernung des theilweis durch Nebenreaktion entstandenen Ammoniaks, einige Stunden bei circa 50° im Oelbad erhalten, während gleichzeitig zur besseren Deplacirung des gelösten Gases ein Strom von trockenem Wasserstoff das Fractionskölbchen passirte.

Beim Destilliren fing die Base bei 114° zu siedend an und wurde bis 118° aufgefangen. Im Kölbchen zurückblieb nur wenig eines viel höher siedenden halb verharzten Produkts, das unter leichter Zersetzung übergeht und in Wasser schwer löslich ist. Ich habe Grund dies als Condensationsprodukt des Pyridins anzusprechen (siehe später).

Die Fraction 114—18° nochmals entwässert und umdestillirt ging wasserklar zwischen 115—18° über.

Sie ist absolut reines Pyridin; das Gewicht desselben betrug 7. 5 gr.

Werfen wir nun einen Blick auf das quantitative Verhältniss:

„20 gr. entwässertes Salz der Formel

gibt, da auf jede Molekel 5 Kohlenstoff-Atome verloren gehen müssen — theoretisch an $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = 6,74$ gr.

20 gr. entwässertes Kalksalz der Formel $:(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ca}$ liefert theoretisch **11,13** gr. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Die Ausbeute übertrifft also für die eine Zusammensetzung (nach Weidel) die geforderte Theorie um 11,3 %.

Sie erreicht dagegen die theoretisch verlangte der richtigen Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ zu 67,4 %.

Hiermit ist, wie ich glaube, ein weiterer Beweis für letztere Formel beigebracht, sowie der Charakter der Säure als Pyridincarbonsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COOH}$ hinlänglich gekennzeichnet.

Es bliebe jetzt nur noch übrig einen Blick auf die Nebenprodukte der in Vorhergehendem ausgeführten trocknen Destillation von 20 gr. wasserfreiem Kalksalz — zu werfen. —

Die Waschflüssigkeit (HCl) der Verbrennungsgase hinterliess beim Verdunsten einen geringen Rückstand, circa 0,2 gr. an reinem Chlorammonium, was durch die charakteristischen, gelben Octaederchen der Platinchloridverbindung, sowie sonstige Reactionen leicht als solches erkannt wurde.

(Methylamin entsteht nicht. S. pag 52). Das entweichende Gas von dem Punkte ab aufgefangen, wo im hintersten Theil der Röhre die Zersetzung begann — die Luft daher grösstentheils aus dem Apparat verdrängt war, — besass ein ungefähres Volum von 750 Cub. centimeter.

In ihm konnten durch Absorption über ammoniakalischer Kupferchlörlösung geringe Mengen von Kohlenoxyd nachgewiesen werden.

Dasselbe detonirte heftig beim Anzünden und machte ganz den Eindruck von Wasserstoff.

Die ganze erhaltene Quantität (750 ccm.) gewaschen durch Kalilauge und H_2SO_4 , getrocknet durch CaCl_2 und sodann mit Kupferoxyd verbrannt ergab an:

$$\text{CO}_2 = 0,12 \text{ gr.}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0,5 \text{ gr.} = 0,055 \text{ gr. H}$$

Hierdurch ist es als nahezu reiner Wasserstoff¹⁾ mit geringen Bemengungen von Kohlenwasserstoffen genügend charakterisirt.

Die schon früher erwähnte in Kölbchen restirende Base, entstanden in einer Menge von circa 0,6 gr. gab mit H_2O gewaschen nach dem Ansäuern mit HCl einen lichtgelben Niederschlag mit Platin-Chlorid. Derselbe wurde mit Aether-Alkohol behandelt, im Exsiccator getrocknet und analysirt. An der Luft und Licht reducirte sich aus ihm, wie es schien, etwas Platin, hierauf deutete wohl die an der Oberfläche leicht eintretende Schwärzung.

0,1200 Substanz hinterliessen 0,0401 Pt = 33,42 %.

0,3178 Substanz lieferten bei der Verbrennung

$$0,2617 \text{ CO}_2 = 0,0714 \text{ C} = 22,46 \% \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} 0,2617 \text{ CO}_2 \\ 0,0628 \text{ H}_2\text{O} \end{matrix}} \right\}$$

$$0,0628 \text{ H}_2\text{O} = 0,00698 \text{ H} = 2,19 \% \text{ H} \quad \left. \vphantom{\begin{matrix} 0,2617 \text{ CO}_2 \\ 0,0628 \text{ H}_2\text{O} \end{matrix}} \right\}$$

Diese Zahlen, wie zu erwarten, nicht ganz genau, näherten sich der Formel für die Dipyridinplatindoppelverbindung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$	
erfordern	gefunden
C = 21,04	22,46
H = 1,75	2,19
Pt = 34,60	33,42
N —	—
Cl —	—

Zu weitem Analysen resp. einer Reinigung des Körpers zu solchen war die Quantität zu gering, es kann daher nur wahrscheinlich gemacht werden, dass der freien

¹⁾ 750 ccm. H wiegen 0,0672 gr.

Base die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}N_2$ ¹⁾) = Dipyridin zukommt.

Ehe ich mit diesem Kapitel abschliesse, ist es vielleicht noch von einigem Interesse, einen Blick darauf zu werfen, wie viel Pyridin beim directen Durcharbeiten — von einer gegebenen Menge Nicotin aus — zu erlangen ist, es kann dieses Verhältniss natürlich nur approximativ angegeben werden.

„Aus 30 gr. Nicotin erhält man durchschnittlich etwa 26, 3 gr. lufttrocknes Kalksalz = 20 gr. $(C_6H_4NO_2)_2Ca$ = 7,5 gr. Pyridin“. Diese Zahlen lassen erkennen, dass die Methode allen Anspruch darauf machen kann, ihren Platz unter den Darstellungsarten für ganz reines Pyridin einzunehmen, an denen es mit Ausnahme der schwer durchführbaren aus den stinkenden Thierölen ²⁾) — eigentlich ganz fehlt. Könnte man, statt den Umweg durch das Kalksalz zu machen, das direct erhaltene rohe Oxydationsprodukt zu der trocknen Destillation verwenden, so würde ohne Zweifel die Ausbeute noch beträchtlich gehoben werden.

Ein diesbezüglicher Versuch belehrte mich indess, dass dieser Gedanke praktisch nicht zu verwerthen, indem das rohe Kalisalz weit weniger geeignet ist glatte Endprodukte zu liefern, wohl hauptsächlich, weil es selbst noch mit basischer Schmiere verunreinigt ist, die in's Destillat mit übergehend, nöthigt, dasselbe umständlich zu purificiren.

Als circa 20 Gr. des ganz rohen, direkt erhaltenen (und nur durch einmalige Behandlung mit Alkohol vom Hauptantheil an K_2CO_3 befreien) Salzmasse mit etwas CaO destillirt wurden, konnte eine nicht unbeträchtliche Menge von Methyamin constatirt werden.

¹⁾ Dipyridin in reinem Zustande ist fest, während mein Produkt halb harzig war; letztere Eigenschaft war wohl durch die zersetzende hohe Temperatur bedingt.

²⁾ Anderson, der diese letzteren untersuchte, hatte ganze Tonnen des Rohmaterials fractioniren müssen, um einigermaßen Quantitäten an reinem Pyridin zu isoliren.

Da dieses als Spaltungsprodukt des Pyridins nicht auftritt (bei der Destillation von reinem nicotinsaurem Kalk konnte es nie nachgewiesen werden), so ist seine Anwesenheit wohl auf Rechnung des, das Kalisalz verunreinigenden basischen Körpers zu schreiben, der entweder selbst eine Methyaminverbindung ist oder diese Base bei der Destillation abspaltet ¹⁾).

Das Platindoppelsalz krystallisirte in schönen goldgelben Blättern, die schon in ihrem Aeussern lebhaft an Methyaminplatinchlorid erinnerten. Eine Pt-Bestimmung ergab 0,1532 Gr. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0634 met. Pt. = 41,38 % Pt.

$(\text{CH}_3.\text{NH}_2.\text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$ erfordert 41,61 % Pt.

Versuche einer Synthese der Nicotinsäure.

Nachdem durch die im vorigen Abschnitt ausführlich beschriebene trockene Destillation von nicotinsaurem Kalk — die Constitution der Säure als Pyridincarbonsäure festgestellt, und ich Hand in Hand damit zugleich in Besitz einer ziemlichen Menge reinen Pyridins gelangt war, schien es von hohem Interesse, eine Synthese der Säure von letzterem Ausgangspunkte zu versuchen.

Gelang es z. B. durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Pyridin, ein Wasserstoffatom der Base in Form von Salzsäure zu eliminiren, und hiermit zugleich eine Verbindung der Gruppe $-\text{CO}_2.\text{C}_2\text{H}_5$ mit dem Pyridinrest zu erzielen, so war der Nicotinsäureäthyläther erreicht.

Lässt man zu einer Molekel Pyridin, das sich in einer für das Zuschmelzen vorbereiteten Röhre befindet, 2 solche Chlorkohlensäureäthyläther einfliessen, so entsteht sofort eine äusserst heftige Reaction.

Die Flüssigkeit geräth in's Kochen und färbt sich röth-

¹⁾ s. w. u.

lich, während theilweise fest krystallinische Masse ausgeschieden wird — Hand in Hand hiermit bedeckt sich die ganze Wand der Röhre mit feinen fedrigen Nadeln.

Es wurde hierauf zugeschmolzen und einige Stunden auf 120° erhitzt.

Auf dem Boden der Röhre zeigte sich nun eine geschmolzene, feste Krystallmasse, über welche wasserklare Flüssigkeit stand. Beim Oeffnen war ungemein heftiger Druck vorhanden — gleichzeitig kam die Flüssigkeit in's Sieden und entwich zum grossen Theil. Durch den charakteristischen Geruch, sowie Brennbarkeit der entweichenden Dämpfe mit grüner Flamme, konnte sie leicht als Chloräthyl erkannt werden. Der in der Röhre zurückbleibende flüssige Theil wurde mit etwas CaCl_2 getrocknet und fractionirt — er siedete zwischen 120—130°, besass einen angenehmen Geruch und brannte mit blauer Flamme; auf Grund hiervon ist er als $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O.C}_2\text{H}_5 \\ \text{O.C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ anzusprechen.

Die ganze Quantität des angewandten Chlorkohlensäureäthers war demnach verschwunden, selbst durch den Geruch — in diesem Falle wohl ein sehr empfindliches Reagens — konnte nichts mehr davon nachgewiesen werden.

Es wurde nun zur Untersuchung der Salzmasse selbst geschritten. Aus der Röhre herausgenommen zerfloss dieselbe sofort schon an der Luft und löste sich demgemäss mit grosser Leichtigkeit in Wasser, wobei schöne blaue Fluorescenz der bräunlichen Solution beobachtet wurde. Um beigemengtes Chloräthyl aus ihr zu entfernen, wurde sie einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und hierauf ein Theil derselben mit AgNO_3 versetzt. Das massenhaft ausfallende Chlorsilber constatirte leicht die Gegenwart von Cl. Ein anderer Theil mit etwas KOH behandelt, liess bedenklicher Weise den Geruch von Pyridin hervortreten.

Bei einer dritten Partie wurde deshalb die wässrige salzsaure Lösung mit PtCl_4 versetzt, von den erst abgeschiedenen schmutzig-gelben Flocken abfiltrirt und unter den Exsiccator gebracht, wobei dieselbe nach einiger Zeit sich mit grössen dicken Blättern der orangerothern Platin-

doppelverbindung durchsetzte. Ihrem Aussehen nach zeigten diese Krystalle weder Aehnlichkeit mit einer etwaigen Verbindung der Nicotinsäure, noch auch mit dem Pyridinplatindoppelsalz, das ich früher immer in langen breiten Nadeln erhalten hatte.

Eine Platinbestimmung liess indess über die Identität mit dem letzteren keinen Zweifel:

a. 0,1564 Substanz gaben 0,0536 Pt = 34,27 % Pt.

Nochmals aus HCl und heissem Wasser umkrystallisirt, waren die Krystalle feinblättriger, sowie etwas dunkler, weshalb ein zweites Mal der Pt-Gehalt bestimmt wurde:

b. 0,1406 Gr. Substanz ergaben 0,0483 Pt = 34,35 % Pt. Die Verbindung $(C_5H_5N.HCl)_2 + PtCl_4$ verlangt 34,61 % Pt.

Die krystallinische Masse am Boden der Röhre ist deshalb als salzsaures Pyridin anzusprechen, andere Produkte waren in ihr nicht nachzuweisen.

Eine Synthese der Nicotinsäure konnte demnach unter diesen Bedingungen nicht verwirklicht werden — den genauen Mechanismus der Reaction von Chlorkohlensäureäther auf Pyridin aber aufzuklären, bleibt einem spätern Versuche überlassen.

Versuche den Aethyläther der Nicotinsäure darzustellen.

Für die Pyridindicarbonsäure $C_5H_5N(COOH)_2$, welche Dewar und später Ramsay ¹⁾ durch Oxydation des Collidins mit Kaliumpermanganat erhalten, ist nach letzterem Beobachter leicht ein Aether zu erlangen.

Es war nun immerhin interessant zu vergleichen, wie sich die von mir untersuchte Pyridinmonocarbonsäure, d. h. die Nicotinsäure in dieser Beziehung verhält.

Ihr Silbersalz wurde daher mit absolutem Alkohol zerrieben, in einer zugeschmolzenen Röhre mit der molekularen Menge Jodäthyl behandelt. Nachdem dieselbe einige Stunden auf 100° erhitzt war, zeigte sich ihr Inhalt erst

¹⁾ Moniteur scientifique. T. VII, livr. 432 p. 1242.

partiell verändert, weshalb nochmals ein Tag bei dieser Temperatur erhalten wurde.

Nach Verfluss dieser Zeit schien die Reaction in gewünschter Weise eingetreten; am Boden der Röhre lag reichlich Jodsilber ausgeschieden, über dem braune alkoholische Flüssigkeit stand; ausserdem war krystallinisches Produkt, neben einer ziemlichen Quantität harzartiger Masse, vorhanden.

Es wurde nun von Jodsilber abfiltrirt und mehrmals mit Alkohol nachgewaschen, wobei sämmtliche organische Substanz in Lösung ging.

Beim Verdunsten unter dem Exsiccator hinterblieb halbflüssige bis halbkrySTALLINISCHE Masse, die es nicht gelang, vollständig trocken zu erhalten. Sie wurde daher auf porösen Thon gestrichen, der ihr das schmierige entzog und den festen Rückstand in reinerer Form abnehmen liess. Derselbe schwierig in Aether löslich, präsentirte sich beim Verdunsten desselben in Gestalt feiner Nadelchen von etwas gelblicher Farbe, deren Quantität zu gering war um weitere Reinigungsversuche zu machen — sie wurden daher direkt analysirt.

Verbrennung:

0,1146 Substanz (exsiccator-trocken) lieferten:

0,2426 CO_2 = 0,0662 C = 57,75 % C

0,0449 H_2O = 0,00499 H = 4,35 % H

Die Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CO.O.C}_2\text{H}_5$ würde dagegen $\begin{matrix} 63,58 \% \text{ C} \\ 5,96 \% \text{ H} \end{matrix}$

erfordern. Es musste nun sofort auffallen, wie bedenklich nahe die gefundene Zahl an den Kohlenstoffgehalt der Säure selbst mit 58,53 % streifte, und gab dies Veranlassung, sofort eine Schmelzpunktbestimmung des Körpers vorzunehmen. Derselbe schmolz nahe bei 225° , seine Identität mit der Säure selbst war deshalb kaum mehr zu bezweifeln.

Der Versuch, einen Aether auf diese Weise darzustellen, musste daher vorläufig als gescheitert betrachtet werden, event. war auch der Aether in Gestalt der erwähnten vom porösen Thon resorbirten Schmier zu suchen ge-

wesen, wofür einigermaßen deren starker, an Pfeffermünz erinnernder Geruch sprach.

Als in späterer Folge das salzsaure Chlorid der Nicotinsäure dargestellt war, bot sich in ihm ein Körper, der mit absolutem Alkohol behandelt, vielleicht auf glattere Weise den gesuchten Aether liefern konnte.

Die Umsetzung des Chlorids mit einem Ueberschuss an $C_2H_5.OH$ ist eine ziemlich heftige und machte sich dies sofort beim Eintragen durch Zischen bemerklich.

Aus dem gelblich gefärbten, klar-flüssigen Reaktionsgemisch wurde der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbad entfernt; wie eine Probe schnell constatiren liess, enthielt das Destillat keine Spur etwa leicht flüchtigen Säureäthers, dagegen nicht unbedeutende Mengen an übergerissener Salzsäure.

Aus einem Theil des ziemlich dickflüssigen Rückstandes im Fractionskölbchen konnte durch Zusatz von Wasser nichts abgeschieden werden; er wurde daher unter den Exsiccator gebracht. Nach einiger Zeit schieden sich denn auch krystallinische Produkte aus, untermengt mit etwas grösseren Krystallen, die von der sirupösen Mutterlauge durch Absaugen befreit und auf einem Stückchen porösen Thon gereinigt wurden.

Der Versuch, sie durch Umkrystallisiren aus Alkohol in analysefähigerer Form zu erhalten, scheiterte an der geringen Quantität, die eine Trennung von der nebenbei gebildeten Salzsäureverbindung der Nicotinsäure, die ihre Anwesenheit schon durch das äusserliche Ansehen zu erkennen gab, nicht erlaubte.

Da hierdurch die Hoffnung, mit dem erlangten Körper irgend welche quantitative Bestimmung auszuführen, abgeschnitten war, so wurde derselbe einstweilen zur Seite geschoben und die oben erwähnte syrupdicke, gelbliche Mutterlauge einer näheren Untersuchung unterworfen.

Auffallend musste es erscheinen, dass dieselbe mit Wasser absolut keinen Säureäther abschied, der, wenn er die gewöhnlichen Eigenschaften eines solchen besass, in diesem Vehikel unlöslich sein sollte. Da die Masse sehr

sauer reagirte, so wurde ein Versuch gemacht mit NaOH zu übersättigen, um vielleicht das Verhältniss günstiger zu stellen, d. h. eine leichtere Abscheidung des Aethers zu bewerkstelligen.

Hierbei trat nun auch sofort ein sehr penetranter ätherischer Geruch auf, während sich gleichzeitig braun-gelbe ölige Tropfen ausschieden. Dieselben wurden mit Aether rasch ausgeschüttelt und die Lösung auf dem Wasserbad vorsichtig verdampft, wobei sich bald zeigte, dass der vorhandene Säureäther, einer weit höheren Siedetemperatur wegen, leicht ein vollständiges Abdestilliren des Aethyläthers erlaubte, ohne selbst mit überzugehen.

Die im Kölbchen restirende etwa 1—1,5 ccm. betragende Flüssigkeit wurde mit etwas CaCl_2 getrocknet und zu destilliren versucht. Einen Siedepunkt auch nur annähernd zu bestimmen, erwies sich sofort als unthunlich: der Körper fing bei 80° zu kochen an und war das Thermometer rasch auf über 200° gestiegen, während gleichzeitig partielle Zersetzung eintrat.

Das Destillat besass einen scharfen, durchdringenden Geruch, der sich schwer definiren lässt, war von gelblicher Farbe, in Wasser unlöslich und schwerer als dieses.

Da die geringe Quantität, ebenso wie der Umstand, dass beim Destilliren theilweise zersetzt war, eine Analyse von vorn herein aussichtslos erscheinen liess, so wurde die erhaltene Substanz nur zu Reactionen benutzt.

Es war zunächst festzustellen, ob dieselbe wirklich den freien Säureäther darstellte, nicht aber etwa noch Chlor enthielt, das durch die dem angewandten Rohchlorid beigemengten Chlorphosphor-Verbindungen und ihre etwaige Einwirkung eingetreten sein konnte. Ein Theil des Körpers wurde deshalb mit etwas HNO_3 in der Hitze behandelt, wobei leichte Lösung eintrat, die mit AgNO_3 versetzt, vollkommen klar blieb. Das Vorhandensein eines gechlorten Produkts war durch den Versuch zum mindesten ausgeschlossen.

Der Rest der Substanz, längere Zeit mit H_2O gekocht, verschwand vollständig; die Lösung zeigte beim Einengen

auch schon Spuren krystallinischer Produkte — ging aber durch ein Ungeschick zu Grunde, weshalb es nicht mehr möglich war, die ohne Zweifel regenerirte Säure durch den Schmelzpunkt zu bestätigen.

Nichtsdestoweniger ist der Körper wohl durch die Art des Entstehens, als durch seine allgemeine Eigenschaften als der gesuchte Nicotinsäureäthyläther $C_5H_4N-CO.O.C_2H_5$ genügend identificirt.

Die Eigenthümlichkeit, dass derselbe aus dem rohen syrupösen Reactionsprodukt nicht durch H_2O , wohl aber durch Natronlauge abgeschieden, in diesem Zustand jedoch in Wasser unlöslich war, musste den Gedanken nahe legen, ob der Aether vielleicht ursprünglich geradezu in Verbindung mit HCl gewesen. Befremdlich konnte dies nicht sein, da ja eine analoge Verbindung der Säure selbst, sowie ihres Chlorids bekannt ist.

Diese Annahme wurde noch durch nachstehenden Versuch bestätigt. Fügte man dem früher besprochenen, aus der Lauge ausgeschiedenen und damals nicht näher untersuchten krystallinischen Produkte Natronlauge zu, so löste sich dasselbe sofort auf, während gleichzeitig Oeltröpfchen von dem eigenthümlichen Geruch des Aethers ausgeschieden wurden, die jedoch nach einiger Zeit in Folge der Einwirkung der Natronlauge verschwanden.

Diese Erscheinung lässt keinen Zweifel darüber, dass der Aether in Form einer krystallinischen Verbindung als $C_5H_4N-CO.O.C_2H_5+HCl$ entstanden war, aus der er in freier Form erst durch Alkalien ausgeschieden wurde.

Versuch, das Chlorid der Nicotinsäure darzustellen.

Da man in den Säurechloriden äusserst reactionsfähige Körper besitzt, die es leicht ermöglichen, durch ihre Umsetzung den Uebergang zu andern Verbindungen zu gewinnen, so erschien es immerhin von Werth, bei der in Frage stehenden Säure auch einen Versuch in dieser Richtung zu machen.

In weiterem lag hierbei hauptsächlich der Gedanke zu Grunde, von dem Chlorid aus zu einem Amid zu kommen und diesen letztern Körper behufs Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid zu behandeln. Das hierbei vermuthlich entstehende Nitril konnte in physiologischer Wirkung voraussichtlich ein interessanter Körper werden, da es 2N-Atome enthält, sich daher in seiner Wirkung wieder mehr dem Nicotin nähern musste.

Wirkt nun auf eine Molekel rohes, nicotinsaures Kali eine solche von PCl_5 ein, so entsteht meist sofort — bisweilen auch erst im Verlauf einiger Minuten eine äusserst heftige Reaction, die Masse schwärzt sich unter bedeutender Erhitzung partiell, und es entweichen massenhaft saure Dämpfe, die sich an den kühlen Theilen des Gefässes zu weissem krystallinischem Anflug — manchmal auch sofort zu langen Nadeln verdichten.

Dieser Versuch bewies genügend, dass die gewöhnliche Methode, die Einwirkung in einem kleinen runden Kölbchen mit vorgelegtem CaCl_2 -Rohre auszuführen, für diesen Fall nicht in Anwendung kommen konnte, — er zeigte ferner, dass es wahrscheinlich von günstigem Erfolg sein würde, die Selbsterhitzung der Masse durch geeignete Kühlung einiger Massen zu verhindern.

Bei einem zweiten Versuch wurde deshalb eine kleine tubulirte Retorte verwendet, deren Hals in ein Fractionskölbchen mündete, welches gegen den Eintritt von feuchter Luft durch eine Chlorcalciumröhre sicher gestellt war.

5 Gr. nicotinsaures Kali wurden nun durch den Tubus eingefüllt, hierzu 7 Gr. PCl_5 gebracht, durch Schütteln gemischt, und um die Reaction nicht zu heftig werden zu lassen, sofort mit Wasser gekühlt.

Die Einwirkung verläuft in diesem Fall weniger stürmisch, in Folge dessen bräunt sich das Gemisch nur partiell und auf demselben, sowie an der Glaswand, setzen sich weisse lange Nadeln an. Um die Sublimation derselben besser zu bewerkstelligen, wurde nun die Retorte vorsichtig im Paraffinbad erhitzt, wobei sich nach und nach

ihr ganzer Hals mit den erwähnten Nadeln anfüllt, während zugleich eine ziemliche Menge Flüssigkeit abdestillirt.

Erwärmt man zu stark, so tritt keine oder wenig Sublimation von Nadeln ein, dagegen destilliren ölig-dickliche Tropfen, die im Retortenhals jedoch krystallinisch fest werden.

Beide Verbindungen — die langen Krystalle, sowie die erst nach und nach erstarrenden Tropfen — sind, wie aus den Analysen hervorgeht, identisch.

Beim Herausnehmen des Sublimats aus dem Retortenhals — am besten durch Absprengen desselben, zeigt sich sofort die hohe Zersetzlichkeit der Verbindung, da, so schnell man arbeiten mag, die Krystalle sich schnell mit einer weissen undurchsichtigen Schicht überziehen. In absolutem Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther sind dieselben nahezu unlöslich, weshalb auf eine Reinigung durch Umkrystallisiren verzichtet werden musste. Sie wurden daher möglichst rasch zwischen Filtrirpapier etwas abgepresst und vor der Analyse eine halbe Stunde über concentrirter H_2SO_4 getrocknet.

Chlorbestimmungen.

Dieselben wurden in der Art ausgeführt, dass man die Nadeln mit viel Wasser übergoss, starke Salpetersäure zusetzte und nun mit Silbernitrat das Chlorsilber ausfällte.

- a. 0,1334 Gr. Substanz (ziemlich rein aussehende Nadeln lieferten: $0,1995 \text{ AgCl} = 36,99 \% \text{ Cl}$.)
- b. 0,1706 Gr. Substanz (etwas gelbliches Produkt. Nadeln) ergaben: $0,2561 \text{ AgCl} = 0,0634 \text{ Cl} = 37,16 \% \text{ Cl}$.

Ein Theil der im Retortenhals krystallinisch erstarrten Tröpfchen wurde vorsichtig in einem Reagircylinder umsublimirt. Im kälteren Theil der Röhre verdichteten dieselben sich wieder in gleicher Form.

- c. 0,2380 Gr. dieser Substanz (auf gleiche Weise wie oben gereinigt und getrocknet) lieferten: $0,3605 \text{ AgCl} = 0,0892 \text{ Cl} = 37,47 \% \text{ Cl}$.

Eine Verbrennung der unter b angeführten Substanz (Cl-Gehalt $(37,16 \%)$ mit chromsaurem Blei ergab für 0,1846 Gr.

$$0,2529 \text{ CO}_2 = 0,06897 \text{ C} = 37,36 \% \text{ C}$$

$$0,0532 \text{ H}_2\text{O} = 0,0059 \text{ H} = 3,20 \%$$

Versuchte man die gefundenen Zahlen auf das normale Säurechlorid zurückzuführen, so ergab sich sofort eine äusserst grosse und schwer zu deutende Differenz.

Dagegen stimmen dieselben annähernd auf die Formel $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CO}.\text{Cl}+\text{HCl}$, grosse Genauigkeit freilich war bei der ungemeinen Zersetzlichkeit der Verbindung — die sofort HCl verliert — kaum zu erwarten.

Die Annahme, dass dem Säurechlorid Salzsäure molekular addirt sei, erscheint nicht befremdend, da, wie früher bemerkt, eine analoge Salzsäureverbindung der Säure selbst, wie ihres Aethers existirt.

Berechnung:			
$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CO}.\text{Cl}$	gefunden:	$\text{C}_6\text{H}_4\text{NOCl}+\text{HCl}$	
verlangt		verlangt	
C = 50,88	37,36	40,45	
H = 2,83	3,20	2,80	
N = 9,89	—	7,86	
Cl = 25,09	a. 36,99 b. 37,16 c. 37,47	39,89	

Um nun weitere Sicherheit beizubringen, dass der erhaltene Körper wirklich ein Chlorid gewesen, und nicht vielleicht in Folge zu energischer Wirkung des Phosphor-pentachlorids etwa Wasserstoffatome der Pyridinmolekel durch Cl ersetzt waren, wurde ein Theil der Verbindung in Wasser gelöst, welche Operation unter starkem Zischen vor sich geht und dann fractionirt mit Silbernitrat ausgefällt. Wie leicht zu constataren bestanden die erst erhaltenen Niederschläge nahezu ausschliesslich aus Chlorsilber, während erst später das organische Silbersalz ausfiel. Dasselbe wurde nach einigem Abwaschen mit H_2O , in solchem suspendirt und heiss durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Aus dem eingengten Filtrat schossen sofort die leicht erkennbaren Nadeln der Nicotinsäure an. Sie wurde durch ihren Schmelzpunkt $225-27^\circ$ identificirt.

Es blieb jetzt nur noch übrig zu untersuchen, ob das

bei der Darstellung des Chlorids übergegangene Destillat aus reinem Phosphoroxychlorid bestand, was es sein musste, sobald die Reaction in normaler Weise vor sich gegangen.

Zu diesem Ende wurde dasselbe umfractionirt, wobei sich zeigte, dass etwa die Hälfte schon unter 100° überging, während der Rest zwischen $100-115^{\circ}$ folgte — ganz zuletzt blieben im Kölbchen nur noch wenige Tropfen, die krystallinisch erstarrten und sich als gelöst gewesenes Säurechlorid herausstellten.

Eine Probe der ersten Fraction (unter 100°) wurde mit etwas Wasser verdünnt und mit Sublimatlösung gekocht. Es entstand sofort weisser Niederschlag, der durch alle Nuancen bis zum Grau überging und in diesem Zustand leicht als feinst zertheiltes Quecksilber zu erkennen war.

Eine weitere Probe wurde in einem Porzellanschälchen mit H_2O zur Trockne eingedampft — wobei zuletzt die ganze Masse von entwickeltem und sich entzündendem Phosphorwasserstoff aufflammte.

Nach diesen beiden Reactionen ist die Anwesenheit einer bedeutenden Menge „Phosphorchlorür“ unzweifelhaft constatirt, der Process geht also in keinem Falle in ganz glatter Weise vor sich.

Die zweite Fraction erwies sich schon durch ihren Siedepunkt leicht als das gesuchte „Phosphoroxychlorid“.

Da durch das eben Ausgeführte festgestellt war, dass ein Theil des Phosphorpentachlorids zu Nebenreactionen verbraucht wird, so lag es nahe den Versuch zu machen, ob nicht durch Anwendung einer grösseren Menge dieses Reagens bessere Ausbeute erzielt werden könnte. Dasselbe blieb nämlich für die beschriebene Art der Darstellung eine äusserst geringe, da 5 Gr. nicotinsaures Kali zwar ein grosses Volum an Sublimat lieferte, dasselbe aber auf der Waage nur ein Gewicht von 0,5 (—1 Gr. höchstens) repräsentirte.

Bei einem neuen Versuch wurden daher auf 1 Aequivalent Kalisalz 2 solche an PCl_5 verwendet. Die Reaction ging in gleicher Weise wie früher vor sich, nur sublimirten

wenig Nadeln, dagegen ging mehr in der Röhre erstarrendes Destillat über. Eine Cl-Bestimmung desselben zeigte, dass die Vermehrung des Fünffach-Chlorphosphors mehr geschadet als genützt hatte, da sich das resultirende Produkt, als durch seinen Ueberschuss sehr verunreinigt, erwies.

0,4612 Substanz ergaben nämlich an AgCl 0,9623 Gr. = 51,62 % Cl, also über 10 % Cl Mehrgehalt. Im Filtrat vom Chlorsilber konnte Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat leicht in ziemlicher Menge nachgewiesen werden.

Da es mir aus früher besprochenen Gründen von Werth sein musste, grössere Mengen an Säurechlorid in Hände zu bekommen, so wurde zu verschiedenen Malen der Versuch gemacht, das voluminöse und ohne Zersetzung schwer ganz trocken zu erhaltene Kalisalz durch das beständige, entwässerte Kalksalz zu ersetzen. (Auf eine Molekel davon wurden natürlich in allen Fällen zwei solche an PCl_5 verwendet.

Die Arbeit mit demselben ist wesentlich erleichtert, dadurch, dass eine Einwirkung in der Kälte nicht stattfindet, man also schnell im Mörser mischen und dann das Gemenge erst in die Retorte bringen kann.

Durch gelindes Erhitzen kann alsbald die Reaction in Gang gesetzt werden, — die ganz gleich der früher beschriebenen verläuft.

Die Ausbeute ist auf diesem Wege eine etwas bessere, aber immerhin nicht so zufrieden stellend, dass man sich leicht grössere Mengen des Chlorids für anderweitige Versuche verschaffen könnte — für mich der maassgebende Grund von einer weiteren Darstellung und Untersuchung des Körpers abzustehen.

Versuche das Amid der Säure darzustellen.

Um zu diesem Körper zu gelangen, wurde das frisch dargestellte salzsaure Säurechlorid mit möglichst trocke-

nem carbaminsaurem Ammoniak zusammengerieben, wobei sich unter Wärmeentwicklung das Auftreten von NH_3 , sowie dasjenige eines andern schwer definirbaren Geruchs bemerklich macht, der am ehesten an ein flüchtiges Amin erinnert.

Versuche aus der Salzmasse mit absolutem Aether das vermuthlich entstandene Amid auszuziehen, misslangen, da dieser nur Spuren eines halb-harzigen, halb-krystallinischen Körpers aufnahm. Bessere Resultate konnten erlangt werden, als dem Aether circa $\frac{1}{20}$ seines Volums an Alkohol zugesetzt wurde.

Die gelblich gefärbte Lösung schied beim Verdunsten deutlich krystallinische Produkte aus, die, um Chlorammonium und Ammoniumcarbonat möglichst zu entfernen, noch verschiedene Male mit erwähntem Lösungsmittel behandelt wurden. So gereinigt stellte sich der Körper als kleine, etwas gelbliche Würzchen dar, denen immer noch jener eigenthümliche schon beim Eintreten der Reaction beobachtete Geruch anhing.

Eine Stickstoffbestimmung musste schnell Aufschluss darüber geben, ob die dem Gewicht nach ziemlich unbedeutende Menge das gesuchte Säureamid:

0,3195 Substanz (getrocknet über H_2SO_4) lieferten mit Natronkalk verbrannt

0,2469 mit $\text{Pt} = 10,94\%$ N.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CO.NH}_2$ würde erfordern $22,95\%$ N.

Die geringe Quantität an gefundenen Stickstoff musste sofort bedenklich an den Gehalt der Säure mit $11,38\%$ erinnern, was Veranlassung gab, mit der übrig gebliebenen Spur Substanz eine Schmelzpunktbestimmung vorzunehmen.

Die gefundene Zahl $224-28^\circ$ liess keinen Zweifel darüber, dass der fragliche Körper die Säure selbst — vielleicht in etwas unreinem Zustand gewesen.

Das Nicotinsäureamid auf dieser Weise darzustellen scheint also nicht möglich, da dasselbe, wenn es gebildet, jedenfalls mit dem schwer ganz ausschliessbaren Wasser sofort Nicotinsäure regenerirt.

Da ich auf das Amid, als Zwischenglied zum Uebergang auf das Nitril, nur ungern verzichtete, so wurde noch ein Versuch gemacht, die Zersetzung des Chlorids statt durch carbaminsaures, durch getrocknetes gasförmiges NH_3 vor sich gehen zu lassen.

Auch dies führte zu keinem besseren Resultate — die Einwirkung war eine ungemein heftige und verharzte in Folge dessen die Masse zum grossen Theil, so dass Aether aus ihr nur wenig extrahiren konnte. Der Verdunstungsrückstand repräsentirte mit Schmiere verunreinigte Säure, wohl nebst dem Amid selbst, wie wenigstens durch den starken Geruch zu schliessen. Eine Reindarstellung erlaubte die geringe Ausbeute nicht — dieselbe schloss damit zugleich die Möglichkeit aus, auf diese Körper näher einzugehen, die für den grossen Verlust an Material auch von zu wenig Interesse.

Trockne Destillation von Nicotindoppelsalz mit Aetzkalk.

Das Leiten von Dämpfen complicirter Verbindungen durch glühende Röhren mit Aetzkalk, ebenso wie directe trockne Destillation der Körper mit Kalk, hat schon oft und viel dazu gedient, eine Spaltung derselben in einfache Produkte zu erzielen.

Die erstere Methode musste nun bei dem vorliegenden Nicotin nahezu ausser Beachtung kommen, da die Chancen sie ohne sehr grossen Aufwand an Material, mit Erfolg durchzuführen, ziemlich geringe sind, andererseits aber durch den hohen Siedepunkt des Alkaloids die Operation wesentlich erschwert wird. — Die zweite der in Frage stehenden Methoden, besitzt nun wegen des flüssigen Zustandes des Nicotins eben so grosse Schattenseiten, weshalb man suchen musste bei ihrer Ausführung der anzuwendenden Base eine zweckmässigere Form zu geben —

am besten wohl diejenige einer einfachen, krystallisablen Verbindung mit Säure.

Ueerblickt man nun die Salze des Nicotins, so zeigen dieselben durchgehend die einer leichten Darstellung entgegen tretende Eigenschaft — nämlich „äusserst zerfliesslicher Natur zu sein“.

Dagegen existiren einige gut krystallisirende Doppelverbindungen, unter denen am ehesten verwendbar waren, die von H. Vohl ¹⁾ zuerst dargestellte mit Zink- oder Cadmiumchlorid.

Ich entschloss mich kurz für die erstere, da sie uns schwer zu erlangen und vor der Cadmiumverbindung die grössere Beständigkeit voraus hatte.

Ihre Darstellung gelingt leicht nach der von Vohl angegebenen Methode „durch Zufügen von alkoholischer Zinkchloridlösung zu in dem gleichen Medium aufgenommenen Nicotin und vorsichtigem Beifügen von Salzsäure, bis der zuerst erstandene Niederschlag sich wieder klar gelöst“.

Aus der Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit die Verbindung in Tafeln aus, die die Zusammensetzung: $C_{10}H_{14}.N_2 + 2HCl + ZnCl_2 + 4H_2O$ besitzen. — Versuchte man nun das so erhaltene Doppelsalz direkt mit zwei Theilen gepulverten CaO zu destilliren, so machte sich das austretende Krystallwasser in sehr unangenehmer Weise fühlbar, indem dasselbe mit dem Kalk einen Brei bildete, der einem geeigneten Fortgang der Operation durch Verstopfen der Destillationsröhren sehr hinderlich wurde.

Das Doppelsalz wurde daher zuvor bei 100° entwässert und in diesem Zustand von neuem (mit zwei Theilen CaO) in Angriff genommen, wobei sich zeigte, dass das beim Erhitzen übergehende Destillat zum grössern Theil unverändertes Nicotin, immerhin gemischt mit anderen Produkten war.

Dieser Versuch, sowie später darauf folgende dienten in erster Linie dazu, die besten Bedingungen für die Ope-

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie 1870, Nr. 2, pag. 331.

ration zu suchen, sie zeigten, dass es zweckmässiger etwas weniger CaO anzuwenden, sodann dass man nur beim Arbeiten mit erheblichen Mengen Doppelsalz hoffen durfte, aus dem erhaltenen Basengemisch einzelne Verbindungen zu isoliren und selbst diese nur durch sehr vorsichtiges Fractioniren aus dem Paraffinbad.

Die Beobachtung, dass viel Methyamin, Pyrrol in nachweisbarer Quantität, Ammoniak etc. entstehen, war immerhin interessant genug, um eine Wiederholung der Destillation im grossen Maassstabe wünschenswerth erscheinen zu lassen.

Ich übergehe nun an diesem Punkt eine eingehendere Beschreibung der kleinen Versuche, indem ich direkt an diejenige Operation anknüpfe, die auf Grund der gemachten Erfahrungen in besserer Weise ausgeführt, zu den später detaillirten Endprodukten führte.

Darstellung des Nicotindoppelsalzes.

Als es sich darum handelte, bedeutende Mengen von Nicotin auf die obige Verbindung zu verarbeiten, zeigte sich alsbald, dass es für die Ausbeute von grossem Nachtheil gewisse Grenzen im Zusatz von Wasser und hauptsächlich von Salzsäure zu überschreiten, dass besonders aber darauf Werth gelegt werden muss, die gesammte Menge der Doppelverbindung möglichst mit einem Male zum Auskrystallisiren zu veranlassen, da die Mutterlaugen ein Concentriren nicht gut ertragen.

Als hierfür am zweckdienlichsten stellte sich folgende Methode heraus, im Allgemeinen aufgebaut auf die durch die Formel beanspruchten Verhältnisse:

„In eine Lösung von 60 gr. Nicotin in 100 gr. absolutem Alkohol lässt man unter Umrühren eine Lösung von 52 gr. Zinkchlorid (gelöst in 20 gr. H_2O und verdünnt mit 100 gr. Alkohol) einfliessen.

Durch das ausgeschiedene Zinkoxydhydrat erstarrt hierbei die Mischung nahezu breiig. Unter fortwährendem

Umrühren wird nun nach und nach so viel concentrirte Salzsäure beigegeben, bis eine klare Lösung erzielt ist, weiterer Zusatz über diesen Punkt hinaus hingegen sorgfältig vermieden.

Die gelbliche Flüssigkeit in einer Glasschale unter den Exsiccator gebracht, kann oft stundenlang stehen bleiben, ehe sich irgend welche krystallinische Ausscheidung zeigt. Durchrührt man dieselbe aber nur einige Male mit einem Glasstab, so erstarrt sie nahezu momentan zu einem steifen Brei von kleinen farblosen Blättchen, die sich an der Luft leicht etwas röthlich färben.

Man saugt nun an Bunsens Pumpe möglichst von der Mutterlauge ab, die bei weiterem Stehenlassen über H_2SO_4 nur noch sehr wenig ausscheidet.

Versucht man es die erhaltene Salzmasse nun direkt bei 80 oder 100° zu entwässern, so schmilzt dieselbe in ihrem Krystallwasser leicht zusammen, sich hierbei partiell zersetzend. Aus diesem Grunde ist es von Nutzen, sie zuerst längere Zeit über Schwefelsäure liegen zu lassen, welche das meiste H_2O entzieht und dann erst die letzten Reste desselben bei 100° möglichst zu entfernen.

In keinem Falle jedoch darf das Trocknen unnöthig lange fortgesetzt werden, da hierbei eine ziemliche Menge Nicotin entweicht, und etwas beigemengtes Wasser auch weiter von keinem Nachtheil ist.

Aus 60 gr. Nicotin erhielt ich, auf diese Weise arbeitend, circa 125 gr. entwässerten Doppelsalzes — eine Ausbeute die nahezu theoretisch genannt werden darf. (Verlangt 137 gr.)

Trockne Destillation.

Die erhaltenen 125 gr. des entwässerten Doppelsalzes wurden mit 200 gr. gepulverten gebrannten Marmor innig gemischt und die Masse auf 10 Destillationsröhren vertheilt. Diese letzteren besaßen ganz die Einrichtung wie

die bei der Destillation des nicotinsauren Kalks verwendeten, müssen jedoch ziemlich weit gewählt werden, so dass der vor der Operation geklopfte Kanal gegen die Hälfte ihres Durchmessers betragen kann.

Es wurde nun Röhre nach Röhre destillirt ganz analog der früher¹⁾ beschriebenen Art, während zugleich die Vorrichtung getroffen war, dass das entweichende Gas zuerst Salzsäure, dann Brom (unter Wasser) passirte und zuletzt in einem Gasometer aufgefangen wurde.

Der stufenweisen Erhitzung entsprechend, geht zuerst leichtflüssige, nahezu farblose Base über, ihr folgt der Hauptantheil der Masse — gelb gefärbte ölige Verbindung und ganz zuletzt destilliren braun-gelbe dickliche Massen.

Während der ganzen Operation entweichen mit Regelmässigkeit grosse Mengen von Gas. Der Rückstand in den Destillationsröhren ist durch ausgeschiedene Kohle schwarz — und braust mit Salzsäure versetzt stark auf.

Das vereinigte Rohbasengemisch selbst, besitzt einen äusserst starken Geruch, aus dem heraus leicht Ammoniak, Methylamin sowie neben demjenigen vorhandenen Nicotins — ein solcher erkennbar war, der an die Basen der Pyridinreihe erinnerte.

Die Flüssigkeit wurde nun zunächst mit festen Kalihydrat entwässert, wobei ihre gelbe Farbe nach und nach in's Dunkelgrüne überging. (In getrocknetem Zustande gewogen, besass das Gemenge ein Gewicht von ungefähr 44 gr.)

Um Ammoniak und Methylamin daraus zu entfernen, wurde nun mehrere Stunden im Parraffinbade bei 80° erhalten, während gleichzeitig ein Strom trocknen Wasserstoffs die Flüssigkeit und das Fractionskölbchen passirte.

Nachdem auf diese Weise die gelösten Gase entfernt waren, erhöhte man die Temperatur des Paraffinbades und zwar in der Art aufsteigend, dass dieselbe immer, während

¹⁾ conftr. pag. 47.

zwei Stunden um $10-12^{\circ}$ höher getrieben wurde bis sie als Ende 220° erreichte.

Während dieser ganzen Erhitzungsperiode ging, um die Luft und ihre oxydirende Wirkung auszuschliessen, der Strom von getrocknetem Wasserstoff durch den Apparat.

In dem Destillat mussten nun alle unter dem Siedepunkt des Nicotins liegenden Produkte möglichst angehäuft sein — es sprach hierfür schon als äusseres Anzeichen seine leichte Beweglichkeit.

Nachdem die Vorlage gewechselt und das Paraffinbad entfernt war, folgte durch Destilliren über freiem Feuer, zwischen $220-245^{\circ}$ weitaus der grössten Theil der Basen. Die Fraction wurde abgesondert aufbewahrt.

Von $245-70^{\circ}$ gingen nur noch circa 5—6 ccm. eines dicklichen Oels von widerwärtigem Geruche über, während zugleich leichte Zersetzung eintrat. Im Kölbchen zurück blieb nur sehr wenig braune, verharzte Masse.

Untersuchung der einzelnen Fractionen.

a) $80-220^{\circ}$. — Etwa 5—6 Cubikcentimeter. —

Da schon frühere Versuche gezeigt hatten, dass ausser wasserhaltigem Nicotin hierin nur Pyrrol zu suchen war, das sich durch die charakteristische Reaction, einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth zu färben, leicht augenfällig constatirte, so wurde die Fraction in einem kleinen Scheidetrichter mit dem 4—5fachen Volum Wasser durchgeschüttelt. Nach längerer Ruhe der milchigen Flüssigkeit sonderte sich denn auch auf dem Wasser schwimmend die nahezu farblose Base ab. Sie wurde mit einer kleinen Pipette entfernt und mit KOH getrocknet.

Dem Volum nach repräsentirte dieselbe etwa 3 ccm., welche ich versuchte in einem sehr kleinen Destillationskölbchen zu fractioniren. Ein genauer Siedepunkt war wie vorauszusehen, hierbei nicht zu ermöglichen; die Substanz destillirte zwischen $130-150^{\circ}$, was übrigens dem Siedepunkte des Pyrrols mit 135° genügend nahe liegt.

Die Base besass starken, halb aromatischen Geruch, färbte sich an der Luft bald gelblich und gab mit ihren Dämpfen schon die erwähnte carminrothe Färbung in äusserst starker Weise.

In etwas verdünnter H_2SO_4 löste sie sich nur langsam — beim Kochen hiermit entstand flockiger Niederschlag von Pyrrolroth.

Dieser letzte Körper besitzt wegen inconstanter Zusammensetzung für die Analyse keinen Vorzug, wurde daher nicht in grösserer Menge dargestellt. Ebenso wenig konnte es sich empfehlen die Pyrrolbase direkt zu analysiren, da die ohne Zweifel vorhandene Verunreinigung mit Nicotin etc. keine Hoffnung auf gute Zahlen gab.

Da einfache Salze des Pyrrols, weil zu zersetzlich, nicht bekannt, so entschloss ich mich auf gut Glück hin, die Doppelverbindung mit Cadmiumchlorid darzustellen.

Dieselbe soll nach Anderson's Angabe in Wasser unlöslich sein, auf diese Weise musste sich daher zugleich eine Trennung von der etwa beigemengten Nicotincadmiumverbindung erzielen lassen, die von diesem Vehikel leicht aufgenommen wird.

Der erste Versuch misslang, da das verwendete Cadmiumchlorid freie Salzsäure enthalten hatte und die Verbindung aus saurer Lösung nicht ausfällt.

Für einen zweiten Versuch, der gute Resultate gab will ich die Bedingungen kurz angeben:

1 gr. der Base (Pyrrol) wurde in 20 ccm. 50 % Alkohol gelöst und mit 2 gr. CdCl_2 (aufgenommen in 30 gr. Alkohols von gleicher Concentration) versetzt. Es entstand dick-weisser Niederschlag, der an Bunsens Pumpe von der Lauge befreit und mit etwas Wasser nachgewaschen wurde.

Lange darf indess diese Procedur nicht fortgesetzt werden, da die Verbindung — der Angabe Andersons widersprechend — nicht sehr unlöslich ist.

Zur Analyse wurde die erhaltene Substanz über H_2SO_4

getrocknet, indem sie selbst eine Temperatur von 50° nicht erträgt, ohne Pyrrol freizugeben.

Luft und Licht ausgesetzt färbt sie sich nach und nach schwach blass-rosa.

Cadmiumbestimmung.

(Hierzu die Verbindung in HCl gelöst und mit Natriumcarbonat ausgefällt. Das kohlensaure Cadmium geglüht und als CdO gewogen.)

0,5860 gr. Substanz gaben $0,2679 \text{ CdO} = 0,2343 \text{ Cd}$
 $= 40,00 \% \text{ Cd}$. Theorie: $4 \text{ C}_4\text{H}_5\text{N}$, 3 CdCl_2 verlangt:
 $41,64 \% \text{ Cd}$.

Der Unterschied von etwa über 1% ist bei einer so äusserst zersetzlichen Substanz, sowie der leicht verlustreichen Methode der Bestimmung nicht von Bedeutung, um so mehr als die Nicotincadmiumverbindung — von der es zu unterscheiden galt — nur $26,80\%$ Cd enthält.

Der Beweis für das Vorhandensein des Pyrrols $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ unter den Destillationsprodukten ist durch diese Analyse, sowie die erwähnten charakteristischen Reactionen in genügender Weise geliefert.

b) Fraction $220-45^{\circ}$ (circa $30-35 \text{ gr.}$)

Dem Siedepunkt nach musste diese Fraction den Hauptantheil an unzersetztem Nicotin enthalten. Ausserdem gab sie noch schwache Pyrrol-Reaction, was nicht zu verwundern ist, da diese Base nach Anderson in unreinem Zustand einen viel höheren Siedepunkt als 135° hat, und auf diese Weise selbst in den höchstsiedenden Theilen noch nachweisbar bleibt.

Versetzt man einen Theil der eben erwähnten Fraction $220-45^{\circ}$ in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid, so fallen sofort röthlich-gelbe Nadeln aus, die ganz das Aussehen der Nicotindoppelverbindung besitzen.

Eine Pt-Bestimmung constatirte leicht ihre Identität mit derselben:

0,1876 Substanz hinterliessen $0,0642 \text{ Pt} = 34,22\%$.

$C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ verlangt 34,36 % Pt.

Wird die Base mit wenig Wasser, etwa dem doppelten Volum, in einem kleinen Scheidetrichter verdünnt, so mischt sie sich vollständig mit demselben, fügt man hingegen mehr hinzu, so entsteht milchige Trübung, herrührend von der Ausscheidung winziger Tröpfchen, die bald im Wasser zu Boden sinken und zu grösseren Tropfen zusammengehen. Nicotin, das löslich in Wasser, Pyrrol, das leichter als solches waren hierdurch ausgeschlossen.

Die ausgeschiedene Base wurde daher abgelassen, mit etwas H_2O nachgewaschen und ihre salzsaure Lösung mit Pt-Chlorid versetzt.

Zuerst entstand hierbei kein Niederschlag, nach und nach jedoch färbte sich die Flüssigkeit roth, während zugleich sammtartiges, schön carminrothes Pulver ausgeschieden wurde.

Dasselbe mit Aether-Alkohol gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet und ergab:

Pt-Bestimmung.

0,1500 Substanz lieferten 0,0419 Pt = 27,93 % Pt.

Versuche den Körper umzukrystallisiren misslangen, derselbe ist zwar in verdünntem Alkohol, wie in wässriger Salzsäure löslich, doch scheiden diese Solutionen — man mag sie behandeln, wie man will — leicht metallisches Platin ab, und lässt sich aus ihnen auf keine Weise krystallisirtes Produkt erreichen.

Die merkwürdigen Eigenschaften dieser Platinverbindung in Bezug auf Farbe, sowie der Platingehalt unterscheiden dieselbe jedenfalls augenfällig von Nicotindoppelsalz; doch war die Quantität der ihr zu Grunde liegenden Base, in dieser Fraction so gering, dass weitere Mengen nicht dargestellt werden konnten.

Der Hauptantheil der Fraction 220—45° und hiermit die Hauptmenge der durch Destillation erhaltenen Basen, blieb also in jedem Falle unzersetztes Nicotin.

c) Fraction 245—70° (circa 5 ccm.).

Die ganze Menge wurde mit Wasser übergossen, wobei sich weitaus der grösste Theil als unlöslich in demselben

zeigte, weshalb, um das Nicotin möglichst zu entfernen, zu verschiedenen Malen nachgewaschen wurde.

Ihrem ganzen Aussehen nach war die restirende unlösliche Base offenbar dieselbe, welche schon in der vorigen Fraction in geringer Menge beobachtet worden war und das erwähnte carminrothe Platinsalz geliefert hatte.

Die nächste Sorge musste nun natürlich sein, Mittel und Wege zu finden, um das erhaltene Produkt zu reinigen. Ein Vorversuch hatte bereits gezeigt, dass mit der Destillation für sich oder mit Wasserdämpfen nicht viel auszurichten war — da im ersten Falle leichte Zersetzung, in letzterm noch schlimmere Verharzung eintrat.

Versuche, krystallinische Salze zu erhalten, waren bei kleinen Proben ebenfalls misslungen, da sich die Lösungen mehr und mehr färbten und die betreffenden Salze jedenfalls zerfliesslicher Natur waren. Die einzige Aushilfe schien daher zu sein, fractionirt mit Platinchlorid zu behandeln, und die entstandenen Niederschläge dem analytischen Vergleich zu unterwerfen.

Wird die salzsaure Lösung der Rohbase stufenweise mit PtCl_4 ausgefällt, so zeigen die erhaltenen amorph-flockigen Doppelverbindungen ihrem Aeussern nach beträchtliche Verschiedenheit.

Die erste Fraction ist meist gelbbraun mit verharzten Produkten verunreinigt, ihr folgen Niederschläge, die bei braunroth anfangend durch alle Stufen von roth bis zu der schönsten carminrothen Farbe aufsteigen.

Mit diesen Eigenschaften scheint auch ihre Reinheit im Zusammenhang zu stehen und zwar so, dass die das intensive Roth zeigenden Doppelverbindungen im Pt-Gehalt am ehesten bei einer constanten Zahl stehen bleiben, während die zuerst ausfallenden, offenbar aus Gemischen bestehenden, braunen und braunrothen Niederschläge schon bei der Platinbestimmung um ganze Procente differiren.

Sämmtliche Platinsalze müssen sehr sorgfältig im Exsiccator getrocknet werden, da sie schon bei einer Temperatur von 60° äusserst leicht zersetzlich sind.

Versucht man sie, gleichviel welche Farbe sie besitzen, aus wässriger Salzsäure oder verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, so nimmt in allen Fällen diese Lösung ein intensives Carminroth an; die sich aus ihr wieder abscheidenden Niederschläge sind mit met. Pt verunreinigt, deshalb für die Analyse keinesfalls zu verwenden.

Diese allgemeinen Eigenschaften wurden zweckmässig den quantitativen Bestimmungen vorangesetzt, um letztere dann möglichst kurz und ohne zu viel Zwischenbemerkungen, aufeinander folgen lassen zu können.

Analysen.

- a. Ein Theil der salzsauren Lösung der Base zuerst mit einigen Tropfen Phosphormolybdänsäure von den Hauptverunreinigungen befreit, dann mit Platinchlorid fractionirt gefällt und sodann die Niederschläge mit Aether-Alkohol ausgewaschen:

I. Fraction: Braunroth.

0,0844 Substanz gaben 0,0223 met. Pt = 26,42 % Pt.

II. Fraction: Braunroth bis roth.

0,1631 Substanz gaben 0,0435 met. Pt. = 26,67 % Pt.

III. Fraction: Schön roth.

0,0541 Substanz gaben 0,0151 Pt = 27,91 % Pt.

IV. Fraction: Carminroth.

0,2304 Substanz gaben 0,0670 Pt = 29,08 % Pt.

- b. Ein anderer Theil der salzsauren Lösung der Base direct mit etwas Platinchlorid ausgefällt.

Die I. Fraction, weil schmutzig aussehend, nicht weiter benützt.

II. Fraction: Braunroth.

0,0571 Substanz gaben 0,0145 Pt = 25,40 % Pt.

III. Fraction: Braun.

0,1440 Substanz gaben 0,0362 Pt = 25,14 % Pt.

IV. Fraction: Roth.

0,2080 Substanz gaben 0,0563 Pt = 27,07 % Pt.

V. Fraction: Carminroth.

0,1470 Substanz gaben 0,0414 Pt = 28,16 % Pt.

VI. Fraction: Carminroth.

0,2320 Substanz gaben 0,0650 Pt = 28,02 % Pt.

Unter 10 angeführten Pt-Bestimmungen stimmten nun 4 (mit den Zahlen 27,93 %: 27,91 %; 28,16 %; 28,02 % Pt) gut überein und zwar gerade diejenigen, welche sich auf die auffallend schön roth gefärbten Substanzen bezogen. Dies gab Veranlassung, so weit von diesen Fractionen noch Material vorhanden war, weitere Analysen auszuführen.

Verbrennung:

0,2304 Substanz (a. Fraction III) lieferten

{ 0,0784 H₂O = 0,0087 H = 3,78 % H
 { 0,2920 CO₂ = 0,0796 C = 34,56 % C.

Volumetrische N-Bestimmung nach Dumas:

0,4424 Substanz (a. Fraction IV) gaben bei 10,5° Temp. und 756 mm. Bar. an feuchtem N 17,5 ccm. = 4,70 % N.

Chlorbestimmung (mit gebranntem Marmor).

0,2514 Substanz (b. Fraction V) ergaben: 0,3049 AgCl = 0,0754 Cl = 29,99 % Cl.

Versucht man es, diese gefundenen Zahlen auf die Zusammensetzung einer normalen Platinverbindung zurückzuführen, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

	verlangt		gefunden
C	34,17		34,56
H	3,42		3,78
N	3,99		4,70
Pt	28,10	27,93 27,91 28,16 28,02	
Cl	30,32		29,99
	100.		

Dieses Zahlenverhältniss — obgleich leider wegen Mangels an analytischem Material nicht zu completiren — lässt wohl mit einiger Sicherheit darauf schliessen, dass der vorliegenden Platindoppelverbindung wirklich die Zusammensetzung $(C_{10}H_{11}N.HCl)_2 + PtCl_4$ zukommt, wenngleich ich mir nicht verhehle wie misslich es ist, auf Grund Unter-

suchung von amorphen Niederschlägen, die noch dazu fraktionsweise verschiedenen Pt-Gehalt zeigen, eine Formel aufzustellen.

Eine Stütze für die Richtigkeit derselben liegt indess darin, dass sich die zu $C_{10}H_{11}N$ angenommene Base mit Leichtigkeit aus dem Nicotin ableiten lässt — man hat nämlich: $C_{10}H_{14}N_2 - NH_3 = C_{10}H_{11}N$.

Zugleich mag bei dieser Gelegenheit erwähnt werden, dass die bei der Destillation von Nicotindoppelsalz entweichenden Gase Ammoniak in grosser Menge enthielten — wie dies im folgenden Abschnitt näher ausgeführt wird.

Die freie Base, wie ich sie in Händen hatte, besass schwach gelbliche Farbe und einen äusserst durchdringenden widerwärtigen Geruch. Sie ist in Wasser nicht — oder doch nur schwer — löslich und sinkt in demselben zu Boden. Der Siedepunkt liegt allem Anschein nach höher als derjenige des Nicotins und ist, wie bei der Darstellung schon bemerkt, wohl zwischen $250-70^\circ$ zu suchen.

Die merkwürdige Eigenschaft, carminrothe Platinsalze zu geben, kann als äusserst scharfes Reagens auf die Base selbst benützt werden. Wird nemlich nur ein Minimum ihrer salzsauren Lösung mit etwas $PtCl_4$ versetzt und gekocht, so tritt sofort intensiv dunkelrothe Färbung ein. Die salzsaure Lösung für sich allein erwärmt, gibt keine derartige Reaction.

Die rothen Platinsalze lösen sich mit Leichtigkeit in warmem verdünntem Alkohol, sowie verdünnter Schwefelsäure und verlieren diese Solutionen selbst bei wochenlangem Stehen ihre prächtige Farbe nicht.

Untersuchung der bei der trocknen Destillation von Nicotindoppelsalz erhaltenen Gase.

Wie bei Gelegenheit der detaillirten Beschreibung der Operation schon bemerkt, wurde das entweichende Gas zuerst durch Salzsäure, dann durch Brom geleitet und hierauf seinem ganzen Volum nach aufgefangen:

a) Die salzsaure Flüssigkeit wurde eingedampft, der

Rückstand in Wasser gelöst, von etwas ausgeschiedener Verunreinigung abfiltrirt und sodann zur vollständigen Trockniss gebracht. Das nahezu farblose, zerfliessliche Salz besass ein Gewicht von 6,5 Gr.

Dasselbe wurde nun mit ganz absolutem Alkohol, dem ungefähr $\frac{1}{6}$ Aether zugesetzt war, ausgezogen, wobei ungefähr die Hälfte davon in Lösung überging — der Rückstand erwies sich als reines Chlorammonium, das durch verschiedene Reactionen, sowie die charakteristische Platin-doppelverbindung leicht als solches zu erkennen war.

Beim Verdampfen der alkohol-ätherischen Flüssigkeit hinterblieb eine farblos-blätterige Masse, die von beigemengten Salmiak durch wiederholtes Aufnehmen in absolutem Alkohol befreit und auf diese Weise analytisch rein erhalten wurde.

Ihre salzsaure wässrige Lösung wurde demnach mit Platinchlorid versetzt und vorsichtig auf dem Wasserbad eingengt. Beim Erhalten krystallisirte nun auch die Doppelverbindung in schönen gelben Blättchen, die zu baumartigen Aggregaten vereinigt waren. Sie erinnerte in ihrem Aeussern sofort an Methylaminplatinchlorid, liess auch mit KOH versetzt augenblicklich den charakteristischen Geruch der freien Base hervortreten.

Mit Aether-Alkohol gewaschen und exsiccator-trocken ergab sie:

0,1484 Substanz lieferten 0,0618 met. Pt = 41,64 % Pt.

Theorie $(\text{CH}_3\text{.NH}_3\text{Cl})_2 + \text{PtCl}_4$ erfordert: 41,61 % Pt.

Hiermit war das Vorhandensein grosser Mengen Methylamin in den Gasen erwiesen.

b) Der Inhalt der Bromwaschflasche wurde nun in einen kleinen Scheidetrichter gebracht und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, wobei einige Tropfen eines weissen flüssigen Bromids ausschieden, dessen Quantität für eine nähere Untersuchung zu gering war.

Unter den Gasen befindet sich demnach eine geringe Quantität an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

c) Untersuchung des gesammelten, durch HCl und Brom gewaschenen Gases.

Seinem Volum nach repräsentirte dasselbe unter gewöhnlichem Druck und Temperatur eine Menge von etwa 11–11,5 Liter.

Mit einer Flamme in Berührung gebracht, detonirte es äusserst heftig.

Ungefähr 1,5 Liter (zuvor gewaschen durch KOH, SO_4H_2 und sodann gut durch Chlorealcium getrocknet) ergaben bei der Verbrennung mit CuO:

an CO_2 0,1382 Gr. = 0,0377 C

an H_2O 1,1072 Gr. = 0,1230 H

Wie seinen äussern Eigenschaften nach a priori erwartet werden konnte, bestand dasselbe daher zum grössten Theil aus Wasserstoff¹⁾, untermengt mit wenig Kohlenwasserstoffen.

Kurze Zusammenstellung der Resultate etc. etc. der vorbeschriebenen Arbeit.

1) Vortheilhafte Methode zur Darstellung des Nicotins. pag. 13.

2) Concentrirte Salzsäure reagirte unter den auf p. 17 angegebenen Bedingungen auf Nicotin nicht (oder nur sehr wenig).

3) Ebenso wenig gelang es durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf bromwasserstoffsäures Bromnicotin Wasserstoffadditionsprodukte des Nicotins zu erhalten, wenigstens nicht für die angegebene Versuchsart. pag. 18.

4) Bei der Oxydation von Nicotin mit 6 Theilen KMnO_4 (p. 23) entstehen: grosse Mengen von Kaliumcarbonat, ebenso erhält man nahezu theoretische Ausbeute an einem Salz der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{KNO}_2$; ausserdem sind beobachtet: Ammoniak und Methylamin, das letztere vermuthlich als secundäres Produkt. pag. 24, Anmerk.

5) Die aus dem erwähnten organischen Kalisalz abge-

¹⁾ 1,5 Liter desselben besitzen bei 0° und gewöhnlichem Druck ein Gewicht von 0,13438 Gr.

schiedene Säure ist identisch mit der von Weidel durch Oxydation von Nicotin mit NO_3H erhaltenen Nicotinsäure. Dagegen kommt ihr nicht die von letzterem Forscher aufgestellte Formel $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, sondern die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ zu. pag. 41.

6) Das Kalksalz der Säure mit beigemischtem Aetzkalk destillirt, spaltet glatt Pyridin $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ab, wodurch die Constitution der Nicotinsäure als „Pyridincarbonsäure“ $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{COOH}$ gegeben. pag. 49.

7) Eine Synthese der Nicotinsäure aus Pyridin und Chlorkohlensäureäther liess sich unter den angegebenen Bedingungen nicht verwirklichen. pag. 52.

8) Der Aethyläther der Nicotinsäure war auf die gewöhnliche Art — durch Einwirkung von $\text{C}_6\text{H}_4\text{AgNO}_2$ auf $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ nicht zu erhalten — entsteht dagegen durch Zusammenbringen von absolutem Alkohol mit salzsaurem Nicotinsäurechlorid. pag. 56.

9) Das Chlorid der Nicotinsäure entsteht in Verbindung mit HCl als $\text{C}_6\text{H}_4\text{NOCl}+\text{HCl}$ bei Einwirkung von PCl_5 auf nicotinsaures Kali. pag. 58.

Das Amid war nicht zu erlangen. pag. 64.

10) Bei der trocknen Destillation von Nicotindoppelsalz (pag. 65) ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2+2\text{HCl}+\text{ZnCl}_2$) mit 2 Theilen CaO wurden als Zersetzungsprodukte nachgewiesen:

Pyrrol $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, Ammoniak, Methylamin, eine Base vermuthlich der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$, grosse Mengen von Wasserstoff neben Spuren an gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Berichtigungen:

- S. 9 Z. 1 v. o. l. eine Molekel statt ein Molekul.
 „ 9 „ 11 v. o. i. in der Molekel statt im Molekul.
 „ 18 „ 7 v. u. l. Alkaloids statt Alkalids.
 „ 20 „ 10 v. o. l. etwa statt eiwa.
 „ 21 Anmerkung Z. 1 l. umgesetzt statt ungesetzt.
 „ 23 Z. 13 v. o. l. 2000 gr. statt 200 gr.
 „ 27 Anmerkung l. p. 41 statt w. u.
 „ 30 „ l. p. 61 statt w. u.
 „ 41 Z. 8 v. u. l. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Ca}$ statt $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ca}$.
 „ 50 Anmerkung l. wiegen statt vriegen.
 „ 52 „ l. p. 24 statt w. u.