Ueber Abkömmlinge des Nicotins;

von

A. Cahours und A. Étard.

(Auszug aus Compt. rend. **90**, 275 ff.)

Nicotin wird durch Erhitzen mit Schwefel bis auf 170° in eine schwefelhaltige Substanz, das sog. Thiotetrapyridin¹⁾ von der Zusammensetzung: $\left. \begin{matrix} C_{10}H_9N_2 \\ C_{10}H_9N_2 \end{matrix} \right\} S$ umgewandelt. Dasselbe verbindet sich, als Base, mit Säuren zu Salzen. Durch Einwirkung von Salpetersäure und von Kupfer sind daraus interessante Producte gewonnen worden.

Wird das Thiotetrapyridin mit concentrirter, zuvor mit dem gleichen Volum Wasser, verdünnter Salpetersäure einige Zeit zum Sieden erhitzt, so entsteht Nicotinsäure (Carboxypyridinsäure Laiblin's), welche durch Umwandlung in ihr Silbersalz und Zerlegung dieses letzteren mittelst Schwefelwasserstoffs zu reinigen ist. Die so dargestellte Säure bildet weisse, bei 228° bis 229° schmelzende Nadeln.

Die Einwirkung von fein zertheiltem Kupfer auf das Thiotetrapyridin hat zur Gewinnung einer neuen Base, des „Isodipyridins“ von der Zusammensetzung: $C_{10}H_{10}N_2$ geführt. Ein inniges Gemisch von 10 Grm. der schwefelhaltigen Base und von 20–25 Grm. Kupfer wird in einer Retorte über freiem Feuer allmählich bis zur dunklen Rothgluth erhitzt; in der Vorlage sammelt sich ein schwach gefärbtes, schwer bewegliches Oel, welches zwischen 274° und 275° grösstentheils siedet; es hat bei 13° das spec. Gewicht 1,1245, riecht champignonähnlich, löst sich in Alkohol und in Aether leicht, in Wasser sehr wenig. Mit Luft in Berührung färbt sich das Oel nach und nach dunkel. Seine Zusammensetzung wird durch die empirische Formel: $C_{10}H_{10}N_2$ ausgedrückt. Der Name Isodipyridin ist der Verbindung gegeben, um ihre Isomerie mit dem Dipyridin Anderson's anzudeuten.

Das salzsaure Isodipyridin, eine citronengelbe, amorphe Masse, bildet mit Platinchlorid ein in glänzenden, tief rothgelben Blättchen krystallisirendes Doppelsalz:

In kochend wässriger Lösung erleidet letzteres Zersetzung unter Abscheidung eines röthlich gelben Niederschlags. — Auch mit Quecksilberchlorid vereinigt sich

¹⁾ Vergl. Cahours u. Étard, Compt. rend. **88**, 999.

salzsaures Isodipyridin zu einer schwer löslichen, in grünlich weissen Blättern krystallisirenden Verbindung.

Die Entstehung des Isodipyridins aus dem Thiotetrapyridin ist kein glatter Process; das Kupfer wirkt entschweifelnd; der Wasserstoff, welcher zur Bildung der neuen Base fehlt, wird wohl von einem Theil der schwefelhaltigen Verbindung geliefert.

Von Interesse ist die Entstehung desselben Isodipyridins durch Erhitzen des Thiotetrapyridins mit alkoholischem Kali im geschlossenen Rohre auf 180° bis 200°.

Da das Isodipyridin 4 Atome Wasserstoff weniger enthält, als das Nicotin, so wurde von Cahours und Étard versucht, dem Nicotin durch ein gelinde wirkendes Oxydationsmittel Wasserstoff zu entziehen und so dasselbe direct in das Isodipyridin umzuwandeln gemäss der Gleichung:

Eine partielle Umwandlung des Nicotins in diesem Sinne gelingt bei Einwirkung von Ferridcyankalium auf eine alkalische Nicotinlösung. Man setzt zu letzterer Ferridcyankalium in kleinen Portionen, und zwar nur so viel, als zur Oxydation erforderlich ist. Die farblose Flüssigkeit lässt beim Destilliren mit den Wasserdämpfen ein Gemenge von Nicotin und Isodipyridin übergehen; man neutralisirt das Destillat mit Salzsäure, macht dasselbe nach dem Einengen alkalisch und entzieht durch Schütteln mit Aether die beiden Basen. Zur Trennung der letzteren von einander fractionirt man den nach Verdunsten des Aethers bleibenden Rückstand oder schüttelt denselben mit kaltem Wasser, welches das Nicotin leicht aufnimmt, das Isodipyridin aber nicht löst.

Schliesslich wurde die Zersetzung des Nicotins bei höherer Temperatur von Cahours und Étard studirt. Lässt man den Dampf von Nicotin durch ein schwach rothglühendes, mit Porcellanstücken gefülltes eisernes Rohr streichen, so erhält man neben Strömen von Gasen (Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen) ein Destillat, welches hauptsächlich aus unzersetztem Nicotin besteht. Ausserdem gelingt es, mittelst fractionirter Destillation Pyridin, Picolin und ein gegen 171° siedendes Collidin daraus abzuscheiden.

In welcher Weise die obigen Resultate für die Erkenntniss der chemischen Constitution des Nicotins sich dereinst werden verwenden lassen, das muss die Zukunft lehren.