moniumsals ausgeführten Bestimmungen ist es uns nie gelungen, eine Bildung von freiem Stickstoff nachzuweisen, womit wir gleichfalls im Einklang mit den anderen Autoren stehen.

Als Hauptresultat unserer ganzen Arbeit können wir feststellen, dass die Schlösing'sche Methode zur Bestimmung der Salpetersäure in der von uns vorgeschlagenen Arbeitsweise auch bei Anwesenheit von organischen Substanzen brauchbar ist. Insbesondere lieferte sie für die von uns verfolgten praktischen Zwecke vorzügliche Resultate.

Studien über Nicotin.

Von

Prof. Dr. C. Kippenberger.

I.

Die Roussin'schen Krystalle. Einwirkung von Jod auf Nicotin in Lösungen in Chloroform und in Aether.

Theoretischer Theil.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sind in Kürze folgende: Bei der Einwirkung von Jod auf in Chloroform oder in Aether gelöstes Nicotin findet bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen eine intramoleculare Substitution von Wasserstoffatomen durch Jod statt. Es bilden sich in Folge dessen Salze, die, in Chloroform und Aether unlöslich, zur Abscheidung gelangen. Die Zusammensetzung dieser Salze steht im Verhältnisse zur Massenwirkung von Nicotin einerseits und Jod andererseits, sowie der Menge des Lösungsmittels der Reagentien zum dritten, so dass die Reaction zwischen Jod und Nicotin in genannten Lösungsmitteln zur fractionirten Ausfällung verschieden zusammengesetzter Jodide sowohl des jodwasserstoffsäuren Jodnicotins, wie auch des reinen jodwasserstoffsäuren Nicotins führt. Diese Verbindungen vermögen Chloroform als Krystallchloroform aufzunehmen. Die Roussin'schen Krystalle, ein Product der Jodeinwirkung auf Nicotin in Aether, sind Jodide des jodwasserstoffsäuren Nicotins, bei denen das Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$, theilweise durch Monojodnicotin, $C_{10}H_{13}JN_2$, substituirt ist ¹⁾; in gewissen Verdünnungsverhältnissen der Lösungsmittel können diese Krystalle aber auch aus Jodiden des reinen jodwasserstoffsäuren Nicotins bestehen.

¹⁾ Diese Gemische können als feste Lösung — homogenes Gemenge — angesehen werden.

Von allgemeinem und wesentlichem Interesse ist ferner, dass unter den in vorliegenden Untersuchungen gegebenen Bedingungen auch basische Salze des Nicotins und des Jodnicotins existiren, und dass diese in den Roussin'schen Krystallen fast beständig anzutreffen sind. Sodann wurde die absolut schwache, beziehungsweise gar nicht vorhandene Dissociationsfähigkeit des neutralen jodwasserstoffsäuren Nicotins in Lösungen in Chloroform und Aether constatirt, angenommen durch den Reactionsstillstand zwischen Jod und Nicotin in Gegenwart der zur Neutralsalzbildung nothwendigen Menge Jodwasserstoffsäure.

Nicotin charakterisirt sich in diesen Untersuchungen als eine einsäurige Base. Es muss dies gegenüber der bisherigen Annahme, dass Nicotin normaler Weise als zweisäurige Base fungire, hervorgehoben werden. Ein analoges Resultat wurde von mir bereits bei titrimetrischen Untersuchungen unter Anwendung der Indicatoren Azolitmin, Lackmoid, Cochenille, Hämatoxylin, Uranin und Jodeosin festgestellt¹⁾. Zur sicheren Feststellung der jeweiligen Reactionsproducte der Einwirkung von Jod auf Nicotin ist eine genaue Trennung des in drei verschiedenen Formen vorhandenen Jods: a) durch Wasserstoffsubstitution intramolecular eingetretenes Jod, b) in Form von Jodwasserstoff vorhandenes Jod, c) als Superjodid angelagertes Jod, nothwendig. Dieser analytischen Arbeit treten ausserordentlich grosse Schwierigkeiten entgegen, hervorgerufen insbesondere durch die leichte Zersetzbarkeit des intramolecular mit Jod versehenen Nicotins. Die bekannten Methoden versagen hier vollständig. Die Lösung dieser Aufgabe ist in durchaus befriedigender Weise durch Aufstellung besonderer Methoden gelungen. Diese basiren auf der sehr schwachen Dissociationsfähigkeit der Nicotinsalze in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von viel Schwefelsäure²⁾ und der dadurch erzielten Beständigkeit von freiem Jod neben Alkaloidsulfat in Lösungen der Superjodide der jodwasserstoffsäuren Salze einer-

1) Diese Zeitschrift **39**, 210 ff. Dass die meisten der bekannten Pflanzenalkaloide auch als mehrsäurige Basen fungiren können, dass dieselben normaler Weise aber als einsäurige Basen aufzufassen sind, ergibt sich übrigens aus der citirten Gesamtstudie. Hier spielt die Affinität der Säure zur Base, nicht die absolute Stärke oder Ionisirungsfähigkeit der Säure eine Rolle, so dass also die starke Schwefelsäure gegenüber dem Alkaloid unter Umständen nicht so reactionsfähig ist als eine Sulfosäure, wie zum Beispiel die Dimethyl- und die Diäthylamidoazobenzolmonosulfosäure. Vergl. hierzu auch meine Bemerkungen: Berl. Ber. der pharmac. Ges. 1900, S. 369 ff.

2) Vergl. hierzu diese Zeitschrift **39**, 293 ff. (1900).

seits, sowie in der Ausfällbarkeit des Nicotins und Jodnicotins in alkoholischer Lösung durch Phosphorwolframsäure und fernerhin in der Nichtangreifbarkeit des Jodnicotins durch Silbersulfat in alkoholisch-wässriger Lösung andererseits.

Nebenbei beansprucht die Trennung der fractionirt ausgefallten Producte sehr viel Geduld und häufige Wiederholung der Versuche behufs Erzielung analysenreinen Materials.

Experimenteller Theil.

Methoden der Untersuchung.

1. Bestimmung des als Superjodid angelagerten Jods.

Die Substanz wird in einer Mischung von Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Thiosulfatlösung von $\frac{n}{10}$ bis $\frac{n}{20}$ Stärke titirt. Verdünnung der Lösung mit Wasser vor dem Eintreten der Endreaction erleichtert die Beobachtung. Eine starke Verdünnung mit Wasser vor Zusatz der Thiosulfatlösung würde zur erneuten Abscheidung der Superjodidverbindung führen. Die Menge der Schwefelsäure ergibt sich aus der Menge der angewandten Substanz; sie werde so gewählt, dass sie mindestens das Fünffache der zur Nicotinsulfatbildung nöthigen Säuremenge ausmache. Unterbleibt der Säurezusatz oder ist er zu gering gewählt, so tritt beim Lösen der Substanz ein Verlust an freiem Jod ein durch Einwirkung des Jods auf die Nicotinbase unter Substitution von Wasserstoffatomen durch Jod. Dieser Fehler würde sich namentlich bei der Analyse der basischen Salze geltend machen¹⁾.

2. Bestimmung der Jodwasserstoffsäure.

a) Die Substanz wird in einer Mischung von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure gelöst. In den meisten Fällen genügen 1 bis 3 cc eines Säuregemisches von 300 Volumtheilen Alkohol mit 100 Volumtheilen Schwefelsäure um mit etwa 30 cc Alkohol die allmähliche

¹⁾ Die eventuell eintretende, unter obigen Verdünnungsverhältnissen aber wohl kaum jemals stattfindende Reaction zwischen HJ und H₂SO₄ im Sinne des Schemas:

wird durch Verdünnung der Lösung mit Wasser vollständig in den rückgängigen Verlauf geleitet.

Lösung der Substanz zu bewirken. Nur wenn Präparate vorliegen, die intramolecular eingetretenes Jod in verhältnissmässig grosser Menge enthalten, bedarf es stärkerer Concentrationsverhältnisse für Alkohol und Schwefelsäure. Umgehen lässt sich die Schwerlöslichkeit des Körpers in Alkohol und Schwefelsäure durch Anwendung von reinem Aceton. Aceton ist ein gutes Lösungsmittel für die Superjodide der meisten Alkaloidsalze¹⁾. Ich vermische dazu 1—2—3 cc Aceton mit der nöthigen Menge des Alkohol-Schwefelsäuregemisches (Aethylschwefelsäure in Alkohol), füge noch etwas Alkohol hinzu und löse in dieser Flüssigkeit die zu analysirende Substanz auf.

Es hat nun sofort Zusatz von schwefliger Säure zu geschehen, um das freie Jod in Jodwasserstoffsäure überzuführen. Bei Anwendung von Aceton habe ich die schweflige Säure dem Aceton vor Lösen der Nicotinverbindung zugegeben. Zur vollständigen Reactionswirkung der etwas im Ueberschusse anzuwendenden schwefligen Säure kann auch ein geringer Zusatz von Wasser stattfinden, und zwar derart, dass später eine etwa 60 % Alkohol enthaltende Mischung vorliegt. Nun folgt Fällung mit Silbersulfatlösung. Eine Lösung dieses Salzes wird entweder durch mit Schwefelsäure versetztes Wasser oder durch mit wenig Schwefelsäure vermischten Alkohol erzielt. Die wässrige Lösung ist bequemer herzustellen und lässt sich trotz der geringen Lösungstension von Silbersulfat in Wasser und Alkohol anwenden, ohne dass man Fehler zu befürchten braucht. Es fällt unter diesen Bedingungen Jodsilber aus neben schwefligsaurem Silber, zumeist wohl auch neben etwas Silbersulfat (Alkoholwirkung); hier und da wird man auch die Abscheidung von geringen Mengen einer Doppelverbindung von Alkaloid, beziehungsweise Alkaloidsalz, mit Silbersalzen beobachten können. Der grössere Theil der Alkaloidbase bleibt in Lösung und jedenfalls wird Jodnicotin nicht zersetzt. Das Ende der Reaction ist bei einiger Uebung leicht ersichtlich und kann durch Prüfung des Filtrats controlirt werden. Die Flüssigkeit wird sofort abfiltrirt; sie sollte klar abfliessen, darf bei weiterem Zumischen von Silbersulfatlösung nur Abscheidung von rein weissem Silbersulfat (im Alkoholgemisch schwer löslich) oder von Silbersulfid geben und darf keinesfalls nach weiterem Zusatze von schwefliger Säure eine gelb gefärbte Abscheidung zeigen. Anderenfalls würde der SO_2 -Zusatz zu gering gewesen sein und nachträglich Wechsel-

¹⁾ Vergl. hierzu diese Zeitschrift **35**, 407 ff. Ueber Reinigung des käuflichen Acetons dortselbst S. 414 Fussnote.

wirkung zwischen gelöstem AgJO_3 und SO_2 eintreten. Es erfolgt nun Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, sodann Auswaschen mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, hierauf mit warmem, schwefelsäurehaltigem Wasser und nun erst mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser.

Durch den Alkohol wird mechanisch zurückgebliebenes Jodnicotin ausgewaschen, auch das in Doppelverbindung mit Silbersalz eventuell vorhandene Jodnicotin wenigstens zum Theil entfernt. Jodnicotin ist in dem schwefelsäurehaltigen Alkohol leicht löslich, Silbersulfat und Silbersulfit hingegen sehr wenig löslich. Durch das Auswaschen mit Wasser wird der Rest des Jodnicotins durch Auswaschen mit warmem Wasser auch die im Niederschlage befindliche Silbersulfatmenge nebst etwas Silbersulfit entfernt. Erst wenn somit sämtliches Jodnicotin entfernt ist, wird durch Auswaschen mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser auch der letzte Rest des Silbersulfits entfernt.

Man bemühe sich, vom Niederschlage zunächst so wenig wie möglich aufs Filter zu bringen und behandle den Niederschlag im Becherglase mit den Waschflüssigkeiten. Das Auswaschen erfolgt auf diese Weise leicht und bequem in Folge der feinen Vertheilung des Niederschlages. Diese bewirkt aber den Uebelstand, dass sich der Niederschlag ohne Weiteres nur schwer absolut quantitativ aus dem Becherglase entfernen lässt. Ich benutze hierbei mit bestem Erfolge kleine Stückchen reinen Filtrirpapiers, die, falls das Jodsilber auf gewogenem Filter gesammelt werden soll, vorher ebenfalls getrocknet und gewogen werden.

Die weiteren Manipulationen ergeben sich von selbst.

Beleganalysen für die Brauchbarkeit der Methode.

1. 15 cc einer Lösung von 1,6144 g KJ in 100 cc H_2O , mit 40 cc H_2O und 10 cc einer wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd (enthaltend in 100 cc : 0,9148 g SO_2) vermischt, mit Silbersulfatlösung gefällt und weiter behandelt, wie oben angegeben, ergaben 0,3428 g AgJ.

2. Derselbe Versuch, unter Ersatz der zur Verdünnung benutzten Wassermenge durch Alkohol und unter Zugabe von 10 cc Aceton, ergab 0,3429 g AgJ.

Theoretisch berechnen sich: 0,3425 g AgJ.

3. 0,1247 g Jod in einer Mischung von 10 cc Aceton, 3 cc H_2SO_4 , 6 Tropfen concentrirter wässriger SO_2 -Lösung und etwa 30 cc Alkohol

gelöst, mit Silbersulfatlösung gefällt, ergaben unter den oben angegebenen Arbeitsbedingungen $0,2308\text{ g AgJ} = 0,1247\text{ g Jod}$.

4. Der analoge Versuch unter Anwendung von $0,1127\text{ g Jod}$ ergab $0,2084\text{ g AgJ} = 0,1126\text{ g Jod}$.

Diese Versuche waren nothwendig, um die Unschädlichkeit des Acetons erkennen zu lassen, da Jod auf Aceton bekanntlich nicht nur oxydirend wirkt, sondern auch unter Bildung von Jodacetonen zu reagiren vermag. Die Bildung von Jodaceton scheint unter den beschriebenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen.

Die Beleganalysen für die Brauchbarkeit der Methode zur Analyse von Jodnicotinverbindungen ergeben sich aus der Gleichmässigkeit der analytischen Daten (siehe unten).

Die Gegenwart von Salpetersäure und die von salpetriger Säure ist bei der Fällung streng zu vermeiden, da sonst Zersetzung des Jodnicotins erfolgt. Aus einer Reihe derartiger Misserfolge sei folgender Versuch erwähnt: Die unter 11 analysirte Verbindung mit $57,7\%$ Jod als $\text{HJ} + \text{J}$ ergab unter Anwendung von $0,1034\text{ g}$ Substanz und unter Benutzung der gewöhnlichen Methode der Fällung mit AgNO_3 in HNO_3 haltiger Lösung $0,1354\text{ g AgJ} = 70,7\%$ Jod, gleichkommend dem Gesamtjodgehalt der Verbindung.

Es darf also in der Methode auch nicht das Silbersulfat durch Silbernitrat ersetzt werden. Desgleichen ist zu beachten, dass bei Silbernitrat auch in der sauren Lösung Doppelverbindungen des Nicotins, beziehungsweise des Nicotinsalzes, mit diesem in reichlicher Menge entstehen. Die Gegenwart von schwefliger Säure und Aceton spielt bei diesen Doppelverbindungen keine Rolle¹⁾.

Versucht man, das Jodnicotin in alkalischer oder ammoniakalischer Flüssigkeit zu lösen oder zu vertheilen, um es alsdann durch Aus-

1) Auch AgCl und AgJ geben unter den Fällungsbedingungen mit vielen Alkaloiden Abscheidungen von Doppelverbindungen, die dann eine Fehlerquelle verursachen, wenn die Niederschläge auf dem Filter gewogen werden. Auf die Doppelverbindungen mit AgJ habe ich bereits im Archiv der Pharmacie 1900, S. 146 ff. hingewiesen. Um diese vielleicht schon öfters beobachtete aber in der Litteratur nicht angegebene Thatsache hier durch ein Beispiel zu illustriren, sei folgender Versuch erwähnt: Es wurden $0,1\text{ g}$ Strychnin mit $12,5\text{ cc}$ N-HCl in 75 cc Wasser gelöst, und unter Zusatz von $12,26\text{ cc}$ N-HNO_3 und $2,4\text{ g}$ AgNO_3 gefällt. Theoretisch berechnen sich $1,7922\text{ g AgCl}$; es wurden erhalten a) $1,7974$, b) $1,7982\text{ g}$. Behufs Ueberführung des Strychnins in Strychninnitrat berechnen sich $2,97\text{ cc}$ N-HNO_3 .

schütteln mit Aether oder Chloroform zu entfernen, wie dies für analoge analytische Bestimmungen zu geschehen pflegt, so treten Zersetzungen des Jodnicotins ein, die selbst bei Gegenwart von ganz geringen Ueberschüssen an NaOH oder NH_3 unter Bildung von Jodiden ganz enorme Fehlerquellen verursachen. Das Jodnicotin wird durch Alkali ausserordentlich leicht zersetzt.¹⁾

Auch die Titration der Jodwasserstoffsäure in bekannter Weise stösst hier auf Schwierigkeiten, indem die zu analysierende Substanz nur in säurehaltigem Alkohol löslich ist. Selbst dann, wenn man die zur Lösung nothwendige Säuremenge in Rechnung zieht, treten Schwierigkeiten durch die Wahl des Indicators ein, indem das Verhalten des Jodnicotins gegenüber Indicatoren — auch das Verhalten des Nicotins gegenüber Indicatoren bei Gegenwart von Alkohol — nicht bekannt ist.²⁾ Die Gegenwart reichlicher Mengen Alkohol ist aber nicht zu vermeiden, da durch viel Wasser voraussichtlich ebenfalls Zersetzung des Jodnicotins unter Bildung von HJ eintritt. In solch' alkoholisch-concentrirten Lösungen dürften aber zur Titration der Alkaloide alle Indicatoren versagen.

Die oben von mir beschriebene Methode unter Anwendung von Ag_2SO_4 ergibt für die Bestimmung der Jodwasserstoffsäure + Jod neben intramolecularem Jod bei Nicotinverbindungen analytische Zahlen, die eben so genau sind wie die für die Gesamtojodbestimmung nach Carius erhaltenen Daten.

Es ist vorauszusehen, dass sich diese Methode auch für die Bestimmung der anderen Halogene in analogen Fällen eignet, und dass dieselbe bei vielen organischen Basen anwendbar sein wird.

b) Die Substanz wird in einer abgemessenen Menge schwefelsäurehaltigen Alkohols gelöst; die Lösung mit Alkohol entsprechend verdünnt, sodann mit Thiosulfatlösung oder einer Lösung von Schwefeldioxyd

1) Qualitative Versuche lassen sich bequem unter Benutzung von Jodnicotin ausführen, das durch ganz allmähliches Zufügen von gepulvertem Jod zu Nicotin hergestellt werden kann. Dabei muss jedoch das Nicotin abgekühlt werden; auch ist die Verdrängung der Luft (Sauerstoffwirkung) durch Kohlensäure rathsam. Man erhält eine zu diesen Versuchen brauchbare Mischung zum Beispiel unter Anwendung von 0,8 g Jod und 5 g Nicotin. Es genügt hier eine Chlorkalium-Wasserkältemischung. Das flüssige Reactionsproduct enthält 0,9 g Monojodnicotin und die entsprechende HJ-Menge neben 4,5 g Nicotin.

2) Im Uebrigen vergl. über Titration des Nicotins: diese Zeitschrift **39**, l. c.

im Ueberschusse versetzt und hierauf mit vorher titrirter und berechneter Menge alkoholischer Kalilösung fast vollständig neutralisirt. Es muss eine deutlich saure Reaction der Flüssigkeit vorhanden sein; eine Uebersättigung, auch partielle, führt zur Veränderung des Jodnicotins. Nunmehr hat Ausfällung mit Phosphorwolframsäure zu erfolgen. Ich benutze stets eine 10 procentige alkoholische Lösung der Säure. Man lässt absetzen, bringt auf ein Saugfilter und wäscht mit Alkohol, dem etwas Phosphorwolframsäure zugefügt ist, aus. Das klare Filtrat wird mit NaOH-Lösung alkalisch gemacht, im Wasserbade unter Zusatz von Wasser vom Alkohol befreit und, wenn nöthig, durch weiteres Eindampfen concentrirt. Die wässerige Lösung ist in den Scheidetrichter einzuführen, hier mit H_2SO_4 zu übersättigen, dann mit Chloroform und darauf mit Kaliumbichromatlösung zu mischen. Das Chloroform nimmt das in Freiheit gesetzte Jod auf. Die wiederholte Ausschüttelung führt zur quantitativen Isolirung des Jods, das in Chloroformlösung unter Zusatz von Wasser mittelst Thiosulfatlösung titrirt werden kann.

Es gelangt also auch hier $HJ + J$ zur Bestimmung, während Nicotin und Jodnicotin durch Phosphorwolframsäure zur Fällung kommen. Die Phosphorwolframsäurefällung ist in Folge dessen je nach dem Jodnicotingehalt mehr oder weniger röthlich gefärbt. Die abfiltrirte Flüssigkeit sollte farblos, beziehungsweise fast farblos sein. Nach dem NaOH-Zusatze pflegen Trübungen, eventuell auch Abscheidungen einzutreten; man kann dann eine Filtration einschieben. Absolut nothwendig ist diese aber nicht, da sich der Niederschlag in der wässerigen Flüssigkeit vollständig löst.

Ich habe öfters eine schwache Gelbfärbung der vom Phosphorwolframsäureniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit beobachten können. Fehler habe ich in Folge dieser Färbung nicht constatirt, doch dürfte es nicht ausgeschlossen sein, dass die Phosphorwolframsäureverbindung des Nicotins und des Jodnicotins in der Flüssigkeit nicht gänzlich unlöslich ist.

Diese Methode gelangte hauptsächlich während der ersten Zeit der Durchführung folgender Arbeit zur Anwendung, als ich die Methode a noch nicht ausgearbeitet hatte. —

Es wurden auch Versuche angestellt, um mit Pikrinsäure, Phosphormolybdänsäure, Gerbsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure einerseits und Neutralsalzen andererseits in Lösungen in Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Aether, oder auch in rein ätherischer Lösung

(Oxalsäure) eine Abscheidung der Basen zu bewirken. Sieht man von der, unter den Versuchsbedingungen nur in absolut geringem Maasse stattfindenden Reactionswirkung zwischen Jod und organischer Säure ab, so lassen die hierbei erhaltenen Resultate doch nur bei der Pikrinsäure unter geeigneten Concentrationsverhältnissen eine quantitative Abscheidung der Nicotinbase erkennen; alle anderen Fällungsmittel sind für vorliegende Zwecke unbrauchbar. Der Pikrinsäure gegenüber verdient jedoch die Phosphorwolframsäure durch die Schwerlöslichkeit der Alkaloidverbindung den Vorzug.

3. Bestimmung des in das Nicotinmolecul durch Wasserstoffsubstitution eingetretenen Jods.

Die Bestimmung kann durch Analyse des nach Methode 2a aus der Ag_2SO_4 -Fällung resultirenden Filtrats oder durch Analyse der nach der Methode 2b durch Phosphorwolframsäure bewirkten Abscheidung erfolgen. Es ist jedoch bequemer:

a) den Gesamtjodgehalt nach der Methode von Carius zu bestimmen und die für $\text{HJ} + \text{J}$ gefundenen Werthe zu subtrahiren. In einigen wenigen Fällen habe ich

b) die in schwefelsäurehaltigem Alkohol gelöste Substanz zunächst mit SO_2 -Lösung vom freien Jod befreit, dann mit alkoholischer KOH-Lösung in der Wärme unter Einschaltung eines Rückflusskühlers zerlegt, die alsdann resultirende Flüssigkeit verdampft und den Trockenrückstand durch vorsichtiges Erwärmen¹⁾ verascht. Es ist dann alles Jod in Jodkalium übergeführt und kann in wässriger Lösung durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, durch Chloroform quantitativ isolirt und in dieser Lösung nach Wasserzusatz durch Thiosulfatlösung titirt werden.

4. Die Bestimmung des Krystall-Chloroforms geschah durch Wägung des Chlors in der Silberverbindung, indem die nach Carius erhaltene Halogensilbermenge quantitativ in Chlorsilber übergeführt wurde. Die nach dieser Methode erfolgte quantitative Ermittelung von Chlor neben Jod ist bekannt und hat sich seit langer

¹⁾ KJ verdampft bei mässigem Glühen, auch erfolgt durch Glühen an der Luft Jodabgabe. Schmelzpunkt des KJ gegen 630° . (Dammer, Handbuch II, 2, 37.) Es ist daher KOH, nicht NaOH anzuwenden, da NaJ in der Hitze leichter zersetzbar ist als KJ.

Zeit vortrefflich bewährt; sie wurde jüngst von Ladenburg mit Erfolg benutzt, um das Atomgewicht des Jods zu revidiren. Ladenburg bediente sich bei dieser Arbeit eines besonderen Tiegels, der in der Beschreibung genau auf den bekannten Rose'schen Tiegel passt¹⁾. Ich halte die Benutzung einer schwer schmelzbaren Glasröhre, in welche das mit der Silberverbindung versehene, breite Porzellanschiffchen eingeschoben wird, für praktischer, da eine Beobachtung während des Erwärmens der Silberverbindung wünschenswerth ist. Wenn auch die Reaction zwischen Chlor und Jodsilber eine schnell verlaufende ist, so bedarf es doch des wiederholten Anschmelzens der Mischung, da sonst Jodsilber von Chlorsilber eingeschlossen wird.²⁾

5. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden unter Zugabe von Bleichromat und Benutzung einer Silberspirale in bekannter Weise durchgeführt.³⁾

Wo nicht anders angegeben, wurden gleichmässige Mischungen der gröblich zerkleinerten Krystallnadeln der Analyse unterworfen.

Einwirkung von 1 Atom Jod auf 1 Molecül Nicotin.

Zu einer Lösung von 15,5 g Jod in 810 cc Aether wurden 19,8 g Nicotin in ätherischer Lösung gegeben. Es entstand sofort eine hellrothe Trübung. Die Krystallisation begann nach drei Minuten langer Einwirkung.

Die Reaction erfolgte hier, wie auch bei späteren Versuchen, in fest verschlossenen, weithalsigen Flaschen, in denen der von der Flüssigkeit nicht eingenommene Raum leicht fast vollständig mit Aether-, be-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 1902, S. 2280.

2) Bei sorgfältiger Arbeit wird ein Herumschleudern der Silberverbindung während des Erwärmens durchaus vermieden. Will man aber doch den das Porzellanschiffchen umschliessenden Glasmantel behufs Controle ebenfalls zur Wägung bringen, so lasse man in der das Porzellanschiffchen an Länge nur wenig überragenden Glasröhre zwei Einschliffe anbringen, welche die Verbindung mit anderen, dem Gesamtapparate bequem einzuschaltenden Glasröhren herbeiführen. Ausserdem umgebe man den zu wägenden Theil der Glasröhre mit einem mit Asbest ausgefüllten Metallrohr, das in seiner oberen Hälfte ausgeschnitten ist, so dass jederzeit Beobachtung des Glasröhreninhaltes erfolgen kann. Die Metallhülle muss so construirt sein, dass sie sich jederzeit bequem an die Glasröhre anlegen oder von ihr abstreifen lässt.

3) Ueber Fehlerquellen und deren Vermeidung vergl. u. A.: diese Zeitschrift 1, 437 (v. Gorup-Besanez) und 2, 242 (K. Kraut).

züglich Chloroformdampf, ausgefüllt werden konnte, so dass eine Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nicht in Betracht kommt. Nach 17 stündiger Einwirkung erfolgte Trennung der abgeschiedenen Producte von der Flüssigkeit. Es konnten drei verschiedene Präparate isolirt werden.

1. oben lagernd: 1,2 g in der Flüssigkeitsschicht ehemals hellgelb, nunmehr gelb-röthlich erscheinende Krystalle, darunter
2. 2 g röthliche Krystallnadeln,
3. am Boden: braune, feste Massen.

1. Die Krystalle, ehemals in der Flüssigkeit etwa 0,5 cm lang erscheinend, verlieren beim Trocknen das krystallinische Aeusserere für die Beobachtung mit blossen Auge fast vollständig. Bei der Beobachtung mit Lupe oder Mikroskop lassen sich ganz kleine Krystallnadeln, zu Fladen vereint, erkennen. Aehnliches wurde in vorliegender Untersuchung bei vielen anderen Krystallisationserscheinungen beobachtet.

Angelagertes Jod: 0,1335 nach 1 = 3,86¹⁾ $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ = 36,68 %

0,0623 « « = 1,81 « « = 36,84 %

HJ + J: 0,0977 nach 2a = 0,1034 AgJ = 57,17 % J

0,1222 « « = 0,1291 « = 57,05 %

Gesamt-Jod: 0,1323 = 0,1446 AgJ = 59,04 %

Das atomistische Zahlenverhältniss für Jod in der Nicotinverbindung berechnet sich demzufolge auf 1 Molecül Nicotinbase zu:

Intramolecular: 0,1, HJ: 0,6, J: 1,1.

Ich kürze diese Bezeichnung bei den nun folgenden Angaben ab in »atom. J.-verh.«. Bezüglich der Berechnung wolle man die unter 2 gegebene Fussnotenbemerkung vergleichen.

Es wird somit vorliegen als Hauptproduct:

$\begin{matrix} C_{10}H_{14}N_2 \\ C_{10}H_{14}N_2 \end{matrix} \rangle HJ \cdot J_2$ mit ganz geringen Mengen $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_{1-2}$, dem

wahrscheinlich auch Spuren von $\begin{matrix} C_{10}H_{14}N_2 \\ C_{10}H_{14}N_2 \end{matrix} \rangle HJ \cdot J_3$ beigemengt sind,

und wobei je der 10. Theil des $C_{10}H_{14}N_2$ durch Monojodnicotin $C_{10}H_{13}JN_2$ vertreten ist.

¹⁾ Die bei der Analyse jeweilig benutzte Thiosulfatlösung war schwächer als $\frac{n}{10}$. Die verbrauchten Cubikcentimeter sind hier auf $\frac{n}{10}$ Stärke umgerechnet angegeben, um Weitläufigkeiten zu vermeiden. In Folge dessen war aber die Berechnung der zweiten Decimale nothwendig.

Ich werde die Formulirung betreffs des Monojodnicotins bei den nun folgenden Analysen abkürzen in:

Die Vertheilung des Monojodnicotins wird auf Grund der Gesamtergebnisse dieser Untersuchungen (siehe hierzu speciell 12, 13, 25, 26, 27) derart zu Gunsten der ersten Verbindung und später zu erwähnender analoger Salze geschehen müssen, dass reines oder fast reines $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HJ} \cdot \text{J}_2$ resultirt.

Versuch der Schmelzpunktsbestimmung: Zwischen 50 und 60° beginnend sich zu bräunen, bei 84—87° deutlich schwarz werdend, bei 90° deutlich in ganz geringen Mengen schmelzend. Hauptmasse zwischen 95—96° anschmelzend, aber erst bei 103° zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit zusammenfließend.

Es sei hier hervorgehoben, dass die Schmelzpunktsbestimmung bei allen basischen Salzen dieser Untersuchungsreihen kein glattes Resultat ergab; voraussichtlich hervorgerufen durch Einwirkung von Jod auf die Base. Immerhin hat sich die Vornahme der Schmelzpunktsbestimmung zum Vergleiche der verschiedenen Producte als zweckdienlich erwiesen.

2. Angelagertes Jod: 0,1151 nach 1 = 3,82 $\frac{n}{10}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 42,10 %

$\text{HJ} + \text{J}$: 0,1436 < 2a = 0,1500 AgJ = 56,43 % J

Gesammt-Jod: 0,1777 = 0,2034 AgJ = 61,84 %

0,3994 = 0,4192 CO_2 , 0,1210 H_2O .

Berechnet für 38,2 % Restsubstanz¹⁾: 28,25 % C, 3,40 % H

Gefunden: 28,63 < < 3,39 < <

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,15, HJ : 0,47, J: 1,38.

¹⁾ Die „Restsubstanz“ ergibt sich nach Abzug der Gesammt-Jodmenge. Entsprechend dem „atom. J.-verh.“ ist diese Restsubstanz auf $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ mit einem geringem Plus oder Minus an H zu berechnen. Hat zum Beispiel in obigem Nicotinsalz eine Substitution von H-Atomen durch Jod stattgefunden, ohne dass weitere Zerlegungen eintraten, so sind für 1 Molecül $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ Werthe entsprechend 0,15 Atom H abzuziehen (als durch Jod substituirt) und Werthe entsprechend 0,47 Atom H (aus HJ) hinzuzurechnen. Das „berechnete“ Moleculargewicht beträgt hier also 162,5 mit dem entsprechenden H-gehalt und einem C-gehalt, der sich aus dem wahren Nicotinmolecül mit dem Moleculargewicht 162,22 minus 0,15 berechnet. Diese Correctur für die „Nicotinsubstanz“ ist in Folge des niederen Atomgewichts des Wasserstoffs ausserordentlich gering. Für die Berechnung des „atom. J.-verh.“ ist dieselbe nicht zur Anwendung

Es liegt hier also vor;

als Hauptproduct: $\begin{matrix} C_{10}H_{13}JN_2 \\ C_{10}H_{14}N_2 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} HJ \cdot J_3$ neben $\begin{matrix} C_{10}H_{13}JN_2 \\ C_{10}H_{14}N_2 \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} HJ \cdot J_2$
im molecularen Verhältnissé: 4—5 : 1.

Schmelzpunkt: Gegen 60° beginnend schwarz zu werden, bei 78° ein minimaler Theil schmelzend, Hauptmasse gegen 91° abschmelzend.

3. Das Product erschien mir nicht analysenrein. Entsprechend den bei diesen Untersuchungen gesammelten Erfahrungen wurde das Präparat in wenig Aceton gelöst und dann schnell mit etwa 600 cc Chloroform vermischt. Es trat sofortige Trübung und allmähliche Abscheidung einer braunen, syrupartigen Substanz ein. Dieselbe nahm nach und nach krystallinischen Charakter an. Die Krystalle wuchsen von Tag zu Tag. Als am 4. Tage an der Wandung des Gefässes überall das Auftreten einer öligen Substanz beobachtet wurde, versuchte ich die Krystalle zu isoliren. Dieselben waren aber nur sehr schwer von der öligen Substanz zu trennen. Gemäss deren Verhalten gegenüber Alkohol, Aether und so weiter, auch gemäss des stechenden Geruches, scheint dieselbe aus Jodacetonen zu bestehen. Nur wenige der reinen

gelangt, weil sie hier belanglos ist. Dasselbst habe ich als Restsubstanz $C_{10}H_{14}N_2$ in Rechnung gesetzt. Diese Berechnung gestaltet sich zu einer einfachen, wenn man sich eine Tabelle des procentualen Jodgehaltes bei 1, 2, 3, 4, 5 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin zusammenstellt und je nach Bedarf die Bruchberechnung einschaltet.

Aus dem atomistischen Zahlenverhältnisse für Jod berechnen sich sodann die Formeln der Verbindungen am bequemsten, indem man zunächst die auf 1 Molecül Nicotinbase gefundene atomistische Jodmenge der Jodwasserstoffsäure in ganze Zahlen umsetzt. Man gelangt so zur Aufstellung der Formeln für die jodwasserstoffsaurigen Salze. Die hierbei sich ergebende Anzahl Molecüle HJ wird sodann mit dem gefundenen atomistischen Jodverhältniss HJ zu J in Gleichung gesetzt, worauf sich alles andere von selbst ergibt. Superjodide mit mehr als 2 Atome angelagerten Jods auf 1 Molecül $C_{10}H_{14}N_2$ sind von mir nie beobachtet worden. Liegen Gemische vor, und ist die Annahme berechtigt, dass das in Form der Wasserstoffs substitution in den Kern des Nicotinmolecüls eingetretene Jod nur einer Art der Verbindung zukommt, so wird die für 1 Molecül Nicotin analytisch vorgefundene atomistische intramoleculare Jodmenge auf die moleculare Nicotinmenge der Verbindungen berechnet und sodann auf die diese „intramoleculare Jodmenge“ enthaltende Verbindung mit Bezug auf deren moleculare Nicotinmenge übertragen. Sofern bei Gemischen durch die Berechnung auf moleculare Verhältnisse ganze Zahlen nicht erhalten werden, würden mit Hülfe der molecularen Bruchzahlen Gewichtsverhältnisse der Gemische zu berechnen sein. Eine derartig eingehende Berechnung ist in der vorliegenden Arbeit unterblieben.

Krystalle konnten isolirt werden; dieselben zeigten glatt den Schmelzpunkt $122,5\text{--}123^{\circ}$ und dürften nach den weiter unten folgenden Vergleichsanalysen aus $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ bestehen. Eine eingehende Analyse musste mangels genügenden Materials unterbleiben.

Der grössere Theil der Substanz wurde wiederum in Aceton gelöst und mit etwas Jodwasserstoffsäure versetzt. Die klare Lösung wurde mit Aether bis zur Trübung vermischt, worauf allmähliche Ausscheidung von Krystallen eintrat. Es kam mir hier darauf an, den intramolecularen Gehalt an Jod im Nicotinmolecül zu erfahren, nicht die Menge des an dieses angelagerten Jods; daher bei der Darstellung des Präparates der Zusatz von Jodwasserstoffsäure.

Ausbeute: 3,1 g.

Angelagertes Jod: 0,0975 nach $1 = 3,19 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 41,48\%$

$\text{HJ} + \text{J}$: 0,1060 nach $2a = 0,1186 \text{AgJ} = 60,75\%$ J

Gesamt-Jod: 0,1080 = 0,1328 $\text{AgJ} = 66,43\%$

Atom. J-verh.: Intramolecular: 0,21 . HJ : 0,77 J : 1,57.

Schmelzpunkt: Bei 93° erweichend, zwischen $97\text{--}98^{\circ}$ schmelzend.

Das Filtrat der Einwirkung von Jod auf Nicotin in ätherischer Lösung enthielt nur Spuren freien Jods. 20 cc wurden mit 20 cc $\frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ und Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt, die ätherische Flüssigkeit mit Wasser nochmals gewaschen und die wässrige Ausschüttelflüssigkeit mit $\frac{n}{10} \text{KOH}$ unter Anwendung von Lackmoid zurücktitrirt. Verbraucht: 17,35 cc $\frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4 = 11,9 \text{g}$ Nicotin für die Gesamtmenge des Filtrats (850 cc). Es sollen diese wie spätere Titrations der bei der präparativen Arbeit resultirenden Flüssigkeiten lediglich eine orientirende Uebersicht über den Nicotingehalt abgeben. Als absolut genau können die dabei erhaltenen Zahlen nicht bezeichnet werden, da nicht reines Nicotin, sondern Gemische von Nicotin mit Jodnicotin vorliegen.

Es wurden zur Gesamttflüssigkeit behufs der zweiten Fällung: 7 g Jod, in Aether gelöst, gegeben.¹⁾ Die Dauer der Einwirkung betrug 20 Stunden. Ich erhielt 10 g eines rehbraunen, gleichmässig erscheinenden Productes, in der Flüssigkeit ehemals deutlich krystallinisch, in trockenem Zustande für das blosse Auge amorph erscheinend.

¹⁾ Den Verhältnissen von 1 Atom Jod zu 1 Molecül Nicotin würden 9,3 g Jod entsprochen haben.

4. Angelagertes Jod: 0,1388 nach $1 = 4,15 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 37,93 \%$
 $\text{HJ} + \text{J}$: 0,1218 nach $2a = 0,1197 \text{AgJ} = 53,09 \%$ J
 0,1421 « « = 0,1398 « = 53,14 « «

Gesammt-Jod: 0,1380 = 0,1672 AgJ = 65,45 %.

0,1412 = 0,1708 « = 65,35 «

Atom. J-verh.: Intramolecular: 0,45 HJ : 0,56 J : 1,39.

Es wird vorliegen ein Gemisch von:

voraussichtlich mit Spuren von $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$.

Schmelzpunkt: Bei 50° beginnend, sich schwach dunkel zu färben, gegen 82° stark dunkel werdend, zwischen 96 — 101° schmelzend.

Das Filtrat der 2. Fällung enthielt Spuren freien Jods. 20 cc mit $18,6 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{H}_2\text{SO}_4$ ausgeschüttelt, wie oben behandelt, erforderten zum Zurücktitriren: $8,16 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{KOH}$. Der Endpunkt der Reaction ist trügerisch (Jodnicotin). Es berechnen sich für 860 cc Filtrat: 7,25 g Nicotin.

Behufs der dritten Fällung erfolgte Zugabe von 5,5 g Jod, in Aether gelöst (= 1 Atom auf 1 Molecül Nicotin). Es trat rothbraune, später gelblich werdende krystallinische Abscheidung ein. Einwirkungs-dauer: 16 Stunden. Ausbeute 8,5 g eines gleichmässig erscheinenden, trocknen Pulvers.

5. Angelagertes Jod: 0,1340 nach $1 = 3,96 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 37,48 \%$
 0,1162 « « = 3,47 « « = 37,88 «

$\text{HJ} + \text{J}$: 0,1563 « $2a = 0,1664 \text{AgJ} = 57,51 \%$ J

Gesammt-Jod: 0,1667 = 0,1882 AgJ = 60,99 %.

0,4134 = 0,4359 CO_2 , 0,1442 H_2O .

Berechnet für $39,0 \%$ Restsubstanz: 28,85 % C, 3,52 % H.

Gefunden: 28,76 « « 3,90 « «

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,12 HJ : 0,64 J : 1,24.

Es liegt dementsprechend vor eine Mischung von:

in annähernd gleichem molecularen Verhältnisse.

Schmelzpunkt: Bei 50° sich dunkel färbend, gegen 95° erweichend, zwischen 98 — 104° schmelzend.

Das Filtrat der 3. Fällung enthielt wie die vorher erhaltenen Filtrate nur Spuren freien Jods. 20 cc mit 10 cc $\frac{n}{10}$ H₂SO₄ behufs Ausschüttelung der Base behandelt, erforderten 4,2 cc $\frac{n}{10}$ KOH zum Zurücktitriren des Ueberschusses der Schwefelsäure. Der Endpunkt ist sehr trügerisch. Es würden sich für 840 cc Filtrat dem entsprechend 3,88 g Nicotin berechnen.

Behufs der vierten Fällung erfolgte Zusatz von 3,1 g in Aether gelöstem Jod. Im ersten Moment entstand keinerlei Abscheidung, dann bildete sich schnell eine rothbraune Trübung, die zu feinkrystallinischer Abscheidung führte. Diese wurde nach 24 stündiger Einwirkung der Reagentien abgesaugt. Ausbeute 4 g eines rothbraunen, scheinbar gleichmässigen Präparates.

6. Angelagertes Jod: 0,1198 nach $1 = 3,81 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 39,81 \%$
 HJ + J: 0,1138 « $2a = 0,1180 \text{AgJ} = 56,02 \%$ J
 Gesammt-Jod: 0,1196 = 0,1434 AgJ = 64,77 %.
 0,5018 = 0,4783 CO₂, 0,1615 H₂O
 0,4555 = 0,4392 CO₂, 0,1343 H₂O.

Berechnet für 35,3 % Restsubstanz: 26,11 % C, 3,13 % H
 Gefunden: 25,99 « « 3,60 « «
 26,29 « « 3,30 « «

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,32 HJ : 0,59 J : 1,44.

Es berechnet sich eine Mischung von:

im ungefähren molecularen Verhältnisse 3 : 1.

Schmelzpunkt: Das Präparat beginnt erst bei 82° sich dunkler zu färben, bei 98° erweicht ein Theil der Masse, bei 100° schmelzen einzelne Parthieen, Schmelzpunkt der Hauptmasse: 104—107°.

Das Filtrat der 4. Fällung wurde behufs der fünften Fällung mit 3,8 g Jod in ätherischer Lösung versetzt. Aus den bisher erzielten Ausbeuten dieser Versuchsreihe lässt sich die Gegenwart von etwa 2,4 g Nicotin berechnen, so dass die angewandte Jodmenge der Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecul Nicotin entspricht. Es entstand zunächst eine klare braune Lösung; nach etwa einer Minute trat rothbraune Trübung ein und nach 8 Minuten begann Krystallisation. Die Ab-

scheidung ist etwas dunkler als die der in den vorhergegangenen vier Versuchen erzielten Fällungen.

Das Präparat wurde nach 7 Stunden gesammelt. Ausbeute: 6,1 g eines dunkelrothbraunen Productes, mit einer geringen hellrothbraunen Decke.

7. Angelagertes Jod: 0,1130 nach 1 = $3,47 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 38,95 \%$

HJ + J: 0,1162 < 2 a = 0,1218 AgJ = 56,25 % J

0,1350 < < = 0,1416 < = 56,66 < <

Gesammt-Jod: 0,1304 = 0,1552 AgJ = 64,30 %

0,1468 = 0,1757 < = 64,66 <

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,31 HJ : 0,64 J : 1,4.

Es berechnet sich demzufolge eine Mischung von:

im molecularen Verhältnisse 2—3 : 2—3.

Schmelzpunkt: Gegen 82° beginnend sich dunkel zu färben, bei 96—98° erweichend, Hauptmasse zwischen 104—105° schmelzend.

Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin.

Zu 24 g Jod, in 1000 cc Chloroform gelöst, wurden 15 g Nicotin in Chloroform vertheilt, gegeben. Es trat sofort Trübung ein; nach 5 Minuten erfolgte Krystallbildung. Nach 6 Stunden wurde die hellroth gefärbte Flüssigkeit abgetrennt. Im Fällgefäße fanden sich vor:

ganz unten: 13,5 g einer braunschwarzen Masse, deutlich mit einigen röthlichen Partikelchen durchsetzt; darüber: etwa 3,5 g einer rothen Abscheidung in feinen Nadeln, die nach dem Trocknen sammetartig zusammenhingen.

8. Analyse des 2. Präparates.

Die Krystalle wurde zur Entfernung des Chloroforms drei Tage lang an der Luft bei Temperaturen von 20—30° liegen gelassen. Alsdann ergaben in einer Probe:

0,1610 g nach Carius: 0,2086 g AgJ + AgCl, davon 0,1952 g = 0,1202 AgCl.

Es berechnen sich: 69,06 % Jod und 0,5 % Chloroform (0,0029 AgCl).
0,1136 g nach Carius: 0,1426 g AgJ + AgCl; davon 0,1348 g = 0,0834 AgCl.

Es berechnen sich: 68,1 % Jod und Spuren Chloroform.

Das Präparat war also weder gleichmässig zusammengesetzt, noch vollständig von Chloroform befreit. Es wurde daher ein Theil grob gepulvert und 8 Tage lang im Kohlensäurestrom bei 20—24° der Einwirkung des Vacuums ausgesetzt. Alsdann ergab sich:

Angelagertes Jod: 0,1265 nach 1 = 4,60 $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ = 46,13 %

HJ + J: 0,1582 < 2a = 0,1966 AgJ = 67,10 % J

0,1434 < < = 0,1778 < = 66,94 %

Gesammt-Jod: 0,1194 = 0,1499 AgJ = 67,90 %

0,1441 = 0,1826 < = 68,45 %

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,06 HJ: 0,8 J: 1,89,

Es lässt sich danach berechnen

im annähernden molecularen Verhältnisse 3 : 1.

Die sehr geringe Menge Monojodnicotin ist in unbekannter Weise vertheilt.

Schmelzpunkt: 120,5—121°.

Zu einer anderen Zeit war bei etwas niederen Temperaturverhältnissen mit 3 g Nicotin, 4,8 g Jod und 200 cc Chloroform in analoger Weise eine Fällung vollzogen worden, bei der etwa 1 g des dunklen Productes und 5 g der rothen Krystalle, diesmal in schönerer Form, erhalten wurden. Die mit dem scheinbar lufttrocknen Präparate durchgeführte Analyse der rothen Krystalle ergab folgende Zahlen:

9. Angelagertes Jod: 0,2072 nach 1 = 7,22 $\frac{n}{10}$ Na₂S₂O₃ = 44,20 %

HJ + J: 0,1912 < 2b = 10,14 < < = 67,27 % J

0,2152 < 2b = 11,48 < < = 67,66 % J

Gesammt-Jod: 0,1764 < 3b = 9,50 < < = 68,31 % J

0,2630 < 3b = 14,18 < < = 68,39 % J

0,2168 = 0,2944 AgJ + AgCl; es berechnen

sich unter Annahme von 68,3 % Gesammt-Jod: 0,0203 AgCl = 2,58 % CHCl₃.

Auf CHCl₃-freie Substanz berechnet, ergibt sich somit:

45,4 % freies Jod; 69,2 % Jod als HJ + J und 70,2 % Gesammt-Jod.

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,04—0,06 HJ : 1,0 J : 1,94—2,0.

Es liegt also die Verbindung:

mit Spuren von Monojodnicotin vor.

Die Schmelzpunktsbestimmung ist bei den frischen Krystallen leider unterblieben; diejenige des ein Jahr alten Präparates ergab zwischen 122—123° Abschmelzung.

Das in dieser Versuchsreihe jeweilig erhaltene dunkelbraune Präparat der Einwirkung von Jod auf Nicotin wurde nicht analysirt, da sich dessen Zusammensetzung nach dem Resultate der Gesamtversuchsreihen voraussehen lässt. Dasselbe gilt für die bei der Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in ätherischer Lösung gewonnenen Präparate. Es wurden hierbei unter Anwendung von 10 g Nicotin, 15,6 g Jod und 800 cc Aether erzielt:

- a) 1,7 g eines gelben bis röthlichen, trocken amorph, in der Flüssigkeit deutlich krystallinisch erscheinenden Productes,
- b) 3,5 g rothbraunes krystallinisches Präparat,
- c) 4,2 g Gries, in Farbe analog b,
- d) 11,5 g einer durch verschiedenartige Färbung — hell bis schwarz — mosaikartig ausgebildeten krystallinischen Masse (Bodensatz).

Das Filtrat dieser Fällungen, mit 6,8 g in Aether gelöstem Jod versetzt, schied 9,5 g eines rothbraunen Productes ab, in welchem deutlich schwarze Krystallnadelparthieen erkennbar waren.

Einwirkung von 3 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin.

Zu einer Lösung von 23,25 g Jod in 1076 cc Chloroform wurden 10 g Nicotin, in wenig Chloroform vertheilt, gegeben. Die zunächst klare Mischung zeigte nach einigen Secunden Trübung und liess dann schnell eine hellröthliche, theerartige Abscheidung entstehen. Nach 7 Minuten begann die Krystallisation; nach 24 Stunden wurde abfiltrirt. Am Boden des Gefässes befand sich eine 0,5 cm dicke, braunschwarze, im Bruch krystallinische, metallglänzende Schicht. Darüber lagerten dünne rothbraune Krystallnadeln. Ausbeute: 33—34 g. Das Präparat war nur sehr schwer von Chloroform vollständig zu befreien. Es ist in Wasser unlöslich, in mineralsäurehaltigem Wasser, namentlich HNO_3 -haltigem, sehr wenig löslich, desgleichen in KJ-haltigem Wasser. Alkohol löst ebenfalls nur ganz geringe Mengen, viel schwefelsäure-

haltiger Alkohol löst besser. Aceton löst leicht. Beim leichten Zerreiben von Proben des Präparates nehmen diese einen hellen Farbenton an.

Analyse der braunschwarzen Substanz:

10. Frisches Präparat:

Angelagertes Jod: 0,1886 nach 1 = $6,65 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 44,79 \%$

0,1882 » 1 = 6,47 « « = 43,58 «

0,2324 « 1 = 8,42 « « = 46,00 «

HJ + J: 0,1934 « 2b = 9,5 « « = 52,76 « J

0,1932 « 2b = 9,38 « « = 51,61 «

Gesamt-Jod: 0,2664 « 3b = 14,36 « « = 68,4 «

0,1564 = 0,2061 AgJ + AgCl; es berechnen sich hiernach 1,4 % CHCl_3 .

11. Die nach einjähriger Aufbewahrung des Präparates durchgeführte Analyse führte zu folgenden Zahlen:

Angelagertes Jod: 0,1070 nach 1 = $3,9 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 45,52 \%$

0,1250 « 1 = 4,54 « « = 46,07 «

HJ + J: 0,1366 « 2a = 0,1436 AgJ = 56,79 % J

0,2043 « 2b = $9,3 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 57,74 \%$

Gesamt-Jod: 0,1759 = 0,2326 AgJ + AgCl, davon 0,2108 =

0,1303 AgCl = 70,09 % J und 0,6 % CHCl_3

0,2048 = 0,2726 AgJ + AgCl, davon 0,2538 =

0,1559 AgCl = 71,27 % J und 0,3 % CHCl_3 .

Schmelzpunkt: Bei 92° schmilzt eine Spur des Präparates, die Hauptmasse zwischen 100 — 101° .

Rechnet man die mit dem frischen Präparate erhaltenen Zahlen um auf chloroformfreie Substanz, so findet zwischen beiden Analysenreihen keine glatte Uebereinstimmung statt. Es wird dies daher kommen, dass kein absolut gleichmässiges Präparat vorlag, obwohl das Aeussere keine Ungleichmässigkeit verräth. Versucht man Durchschnittsproben im Mörtel durch Druck mit dem Pistill gleichmässig zu mischen, so resultiren klebrige Massen, die in diesem Zustande zu einer analytischen Untersuchung nicht einladen. Aus den analytischen Daten lässt sich aber unschwer erkennen, dass ein Product vorlag, dem die Formel

zukommt. Für das chloroformfreie Präparat dieser Formel berechnen sich: 46,7 % J, 11,7 % HJ ($HJ + J : 58,4\%$ J), 70,1 % Gesamt-Jod.

In der von der Fällung resultirenden Flüssigkeit, hellrothbraun gefärbt, wurde das freie Jod aus 150 cc mit Thiosulfatlösung ausgeschüttelt und durch Rücktitriren das im Ueberschusse angewandte Thiosulfat quantitativ ermittelt. Es ergab sich der Verbrauch von $4,7\text{ cc } \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Für das Gesamtvolumen berechnen sich demzufolge 0,42 g Jod. Die im Kohlensäurestrom der fractionirten Destillation unterworfenen Flüssigkeit hinterliess 1,9 g eines braunen, dicken Syrups. 0,6288 g desselben mit alkoholischer Kalilauge nach 3 b behandelt ergaben 15,94 % Jod.

In einem analogen Versuche der Darstellung des Präparates aus 22,02 g Jod und 9,37 g Nicotin in 1030 cc Chloroform, wurden nur 19,9 g des schwarzen Productes, ausserdem aber etwa 9,5 g des hellrothlichen Präparates isolirt. Das letztere war nicht vollständig von der dunklen Substanz zu trennen.

In ätherischer Lösung wurden unter Anwendung von 10 g Nicotin, 23,4 g Jod und 800 cc Aether drei verschiedene Präparate gewonnen: a) 2 g und b) 4,7 g; beide rothbraun, mehr oder weniger mit kleinen, schwarz-blauen Krystallnadeln vermischt; c) 27,8 g einer festen krystallinischen Masse (Bodenparthie), unten blauschwarz, darüber graubraun und oben rothbraun. Die Fällung des Nicotins war eine vollständige, da das Filtrat, mit Jod versetzt, keine weitere Abscheidung ergab.

Einwirkung von 7 Atomen Jod auf 2 Molecüle Nicotin (3,5:1).

Ausgangsmaterial: 27,4 g Jod, 10 g Nicotin, 750 cc Chloroform. Es entstand eine theerartige Abscheidung, die nach 24 Stunden ganz vereinzelt krystallinische Structur annahm. Nach 7 tägiger Einwirkung wurde versucht, die Abscheidung von der Flüssigkeit zu trennen. Erstere stellte aber alsdann eine dunkelbraune bis schwarze, theerartig-ölige Masse dar, die zur Analyse ungeeignet erschien. In der Flüssigkeit wurden durch Ausschüttelung mit Thiosulfatlösung 0,29 g Jod vorgefunden. Durch fractionirte Destillation der Flüssigkeit im Kohlensäurestrom wurden etwa 3 g eines braunen, halbflüssigen Präparates gewonnen.

Einwirkung von 3 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in starker Verdünnung des Lösungsmittels.

Ausgangsmaterial: 2,4 g Jod und 1 g Nicotin, gelöst in 800 cc Aether. Beobachtung: rothbraune Lösung; erst nach $2\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung der Reagentien tritt Krystallbildung ein. Nach 15 Stunden erfolgte Trennung des ausgeschiedenen Präparates von der Flüssigkeit. Es wurden 2,2 g rubinrothe, dünne Krystallnadeln von etwa 3,8 cm Länge gesammelt.

12. Angelagertes Jod: $0,0936 \text{ nach } 1 = 3,36 \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 45,61 \%$

$\text{HJ} + \text{J}: 0,1244 \ll 2a = 0,1578 \text{ AgJ} = 68,51 \%$

Gesamt-Jod: $0,1428 = 0,1829 \text{ AgJ} = 69,20 \%$

Atom.-J.-verh.: Intramolecular $0,03 \text{ HJ}: 0,95 \text{ J}: 1,9$.

Es berechnet sich die Verbindung:

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_{1,9}$ mit Spuren Monojodnicotin. Die mit Thiosulfat entfärbte Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol war farblos¹⁾.

Das analytische Resultat correspondirt mit dem Resultat der Bestimmung des Schmelzpunktes, der glatt bei $120,5^{\circ}$ gefunden wurde, während derjenige der reinen Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ bei $122,5\text{—}123^{\circ}$ liegt (siehe 20 u. a.).

Durch Titration von 20 cc des ätherischen Filtrats mit Thiosulfatlösung ($= 1,78 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{ L.}$) wurden 0,64 g freies Jod in der Gesamtflüssigkeit festgestellt. Bei Zugrundelegung des aus den Resultaten dieser Arbeit sich ergebenden Reactionsverlaufs berechnen sich: 0,31 g Jod.

Einwirkung von 5 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in starker Verdünnung des Lösungsmittels.

Ausgangsmaterial: 3,9 g Jod und 1 g Nicotin, gelöst in 800 cc Aether. Beobachtung: Klare, rothbraune Lösung, die sich nach einer Stunde ganz schwach zu trüben beginnt. Alsdann entstehen auch alsbald, vom Boden des Gefäßes ausgehend, kleine Krystallnadeln, die nach

¹⁾ Es können derartige Reactionen als Erkennungsmittel von merklichen Mengen Jodnicotin dienen, bei deren Gegenwart eine mehr oder weniger starke Gelbfärbung längere Zeit bestehen bleibt. Eventuelle Täuschungen durch freies Jod können durch Stärkezusatz verhütet werden. Ganz geringe Mengen Jodnicotin vermögen aber bei dieser qualitativen Reaction der Beobachtung zu entgehen.

16 stündiger gegenseitiger Einwirkung der Reagentien von der Flüssigkeit getrennt wurden.

Ausbeute: 2 g Krystallnadeln, theilweise dunkelblau, theilweise braunroth, theilweise hellröthlichbraun aussehend.

13. Angelagertes Jod: $0,1144 \text{ nach } 1 = 4,18 \frac{n}{10} \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 = 46,37 \%$

Gesammt-Jod: $0,1395 = 0,1790 \text{ AgJ} = 69,32 \%$

$0,5022 = 0,4070 \text{ CO}_2 = 22,10 \%$ C, $0,1320 \text{ H}_2 \text{O} = 2,95 \%$ H.

Die mit Thiosulfat entfärbte Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol ist so gut wie farblos; es konnte nur ein schwacher Stich in's Gelbliche beobachtet werden.

Schmelzpunkt: $120,5^\circ$.

Das Präparat stimmt in den Resultaten der Analyse fast ganz mit der unter 12 untersuchten Substanz überein, vielleicht, dass es sich in der Zusammensetzung um ein Geringes der Verbindung $\text{C}_{10} \text{H}_{14} \text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ mehr nähert. Für diese berechnen sich:

$22,07 \%$ C, $2,78 \%$ H, $46,65 \%$ angelagertes Jod.

Es sei auf den Ueberschuss an freiem Jod aufmerksam gemacht, der durch Titration von 20 cc im ätherischen Filtrat ($= 3,77 \frac{n}{10} \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$) zu 1,9 g vorgefunden wurde.

Einwirkung von 6 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in starker Verdünnung des Lösungsmittels.

Ausgangsmaterial: 4,7 g Jod und 1 g Nicotin, gelöst in 700 cc Aether. Beobachtung: Klare, rothbraune Lösung. Nach 30 Minuten erschienen einige wenige, kleine Krystallnadeln, bald auch ein rother Belag an der Gefäßwandung. Nach nahezu zweistündiger Einwirkung der Reagentien entstand ein schwarzer, theerartig-öliger Bodensatz. Ein analoger Versuch ergab zunächst Abscheidung einiger wenigen Krystalle von fadenförmiger Structur und schwarzblauer Farbe; diese Krystalle verschwanden aber alsbald in der theerartig-öligen Abscheidung.

Temperatur bei Anstellung dieser Versuche: 22° .

Einwirkung von 7 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in starker Verdünnung des Lösungsmittels.

Ausgangsmaterial: 5,5 g Jod und 1 g Nicotin, gelöst in 800 cc Aether. Beobachtung: Klare, rothbraune Lösung. Nach 30 Minuten

bilden sich an der Gefässwandung ganz dünne, zunächst roth, bald schwarzblau werdende, fadenförmige Krystalle; nach weiteren 10 Minuten setzen sich am unteren Ende dieser fadenförmigen Krystalle rosettenartig zusammen wachsende helle Nadeln an, die auch alsbald ein schwarzes Aeussere annehmen. Es wurde versucht, die gesammte Krystallmasse nach 19stündiger gegenseitiger Einwirkung der Reagentien von der Flüssigkeit zu trennen. Die langen Nadeln sind ganz verschwunden, am Boden des Gefässes lagern rosettenartig zusammenhängende Krystallnadeln, theilweise bedeckt mit einer theerartigen, tief dunklen Masse. Ausbeute: 1,5 g eines krystallinischen Präparates, das von der theerartig-ölgigen Masse nur schwer vollständig zu trennen ist.

Die trocknen Krystalle stellen theilweise schwarzblau, theilweise rothbraun gefärbte Nadeln dar, von etwa 0,4 cm Länge.

14. Schmelzpunkt: Der grössere Theil des Präparates schmilzt bei 109°, ein kleiner Theil bei 120,5°.

Es wurden die dunklen, etwas zusammenhängenden Krystallmassen, möglichst von den röthlichen Partikelchen befreit, der Untersuchung auf angelagertes Jod unterworfen.

$$\begin{array}{rcl} 0,1425 & \text{nach } 1 = & 4,9 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 43,65 \% \\ 0,0752 & \text{« } 1 = & 2,64 \text{ « } \text{« } = 44,6 \text{ « } . \end{array}$$

Die mit Thiosulfat entfärbte Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol zeigt stark gelbe Färbung.

Weitere Untersuchungen sind in Anbetracht der Ungleichmässigkeit des Präparates und der Unmöglichkeit der erfolgreichen mechanischen Trennung unterblieben.

Es ist die Gegenwart von ziemlich viel Monojodnicotin als Neutralsalz wahrscheinlich; die röthlichen Partikelchen dürften gemäss dem Schmelzpunkte aus reinem jodwasserstoffsauerm Nicotinsuperjodid bestehen. Es ergäbe sich danach die Formulierung:

Einwirkung von 10 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in starker Verdünnung des Lösungsmittels.

Ausgangsmaterial: 7,8 g Jod und 1 g Nicotin, gelöst in 800 cc Aether. Beobachtung: Aus der schwarzbraunen Lösung scheiden sich nach 20 minutenlanger Einwirkung der Reagentien am Boden des Gefässes

tief schwarze Krystallnadeln aus. Die Flüssigkeit wird nach weiteren drei Minuten stark trübe, worauf an der Gefäßwandung eine schwarze, theerartige Masse zur Abscheidung gelangt. Nach 18 Stunden wurde die Flüssigkeit von der Fällung getrennt. Letztere stellte eine gleichmässig schwarze, theerartige Masse dar, die, in dünner Schicht dem durchscheinenden Licht ausgesetzt, klatschroth aussieht. Krystalle konnten in ihr nicht wahrgenommen werden. Auch der Versuch, aus dieser Masse mit Hülfe von Jodwasserstoffsäure und Aether krystallinische Producte zu erzielen, ergab ein negatives Resultat. In der Flüssigkeit wurden 5,3 g freies, also nicht in Wirkung getretenes Jod durch Titration mit Thiosulfatlösung festgestellt.

Die in den vorangegangenen Versuchsreihen erzielten Resultate beanspruchen zur weiteren wissenschaftlichen Klärung der vorliegenden Fragen präparative Arbeiten, welche mit Erfolg einerseits zur Darstellung basischer Nicotinsalze unter Anwendung von Nicotin, Jodwasserstoffsäure und Jod, und andererseits zu der von Neutralsalzen unter verschiedenartigen Bedingungen führen.

Versuch der Darstellung der Verbindung

Berechnete Mengen — 3,4293 g Nicotin, 1,34 g Jodwasserstoffsäure (titirt), 2,67 g Jod — wurden in ätherischer Lösung (450 cc) der gegenseitigen Reactionswirkung übergeben. Es trat sofort rothbraune Trübung ein, die schon nach wenigen Secunden in krystallinischen Zustand überging. Dann schieden sich beim Umschütteln wie mit einem Ruck kleine Nadeln aus. Es stellen diese das mit 15 bezeichnete Präparat dar. Ausserdem sammelte sich allmählich eine dunklere, krystallinische Abscheidung an (16) und zuletzt krystallisirten feine, spitze Nadeln aus (17). Nach 17 Stunden wurde die Flüssigkeit abgetrennt. Ich erhielt als unterstes Fällungsproduct 1,6 g dunkle Krystalle (16), sodann 1 g hellröthlichbraune Nadeln, zu Körnchen zusammen krystallisirt (15), als oberstes Fällungsproduct 3,5 g dunkelrothe, lange Nadeln (17).

15. Angelagertes Jod: 0,1337 nach $1 = 3,86 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 36,58 \%$

$\text{HJ} + \text{J}$: 0,1132 nach $2a = 0,1148 \text{AgJ} = 54,79 \%$ J,

Gesamt-Jod: 0,1660 = 0,1773 $\text{AgJ} = 57,7 \%$,

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,1 HJ: 0,55, J: 1,1.

Es leitet sich hieraus ab:

im molecularen Verhältnisse 5 : 1.

Schmelzpunkt: Gegen $88-89^{\circ}$ weich werdend; es scheint Zersetzung einzutreten. Zwischen $96-98^{\circ}$ schmelzend.

16. Angelagertes Jod: 0,1618 nach $1 = 4,56 \frac{n}{10} \text{N} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 35,66 \%$

$\text{HJ} + \text{J}$: 0,1108 nach $2a = 0,1106 \text{AgJ} = 53,92 \%$ J,

Gesammt-Jod: 0,1308 = 0,1496 $\text{AgJ} = 61,70 \%$,

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,23 HJ, 0,6, J : 1,17.

Es dürfte vorliegen:

im annähernden molecularen Verhältnisse 2 : 1.

Schmelzpunkt: Bei $91,5^{\circ}$ weich werdend, zwischen $92-92,5^{\circ}$ schmelzend.

17. Angelagertes Jod: 0,1560 nach $1 = 4,65 \frac{n}{10} \text{N} \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 37,83 \%$

$\text{HJ} + \text{J}$: 0,1386 nach $2a = 0,1402 \text{AgJ} = 54,65 \%$ J,

Gesammt-Jod: 0,1216 = 0,1256 $\text{AgJ} = 55,81 \%$,

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,02 HJ : 0,49 J : 1,09.

Die Substanz ist also fast reines

das nur Spuren von Monojodnicotin enthält.

Gemäss der Ausbeute muss es als Hauptproduct der Reactionswirkung angesehen werden.

Schmelzpunkt: Schon gegen 88° sich verändernd; bei $92-94^{\circ}$ zweifelsohne Zersetzung erleidend, zwischen $98-101^{\circ}$ deutlich erweichend, erst bei $103-104^{\circ}$ zusammenfliessend. Eine genaue Schmelzpunktsbestimmung erscheint mir unmöglich.

Das gelb-röthliche Filtrat wurde mit 1 g in Aether gelöstem Jod versetzt. Es entstand in der tief braunen Lösung zunächst keinerlei Abscheidung. Erst nach 1 bis 3 Stunden waren rubinrothe, etwa 2 cm lange Nadeln ausgeschieden. Nach 20 Stunden erfolgte Trennung

dieser Krystalle von der Flüssigkeit. Ausbeute: 1,2 g. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 120—121°. Die schwefelsäurehaltige, alkoholische Lösung derselben, mit Thiosulfat von freiem Jod befreit, ist fast farblos; sie zeigt nur einen schwachen Stich in's Gelbliche.

Das Filtrat mit 0,7 g Jod versetzt, liess nach einstündiger Einwirkungsdauer kleine, rubinrothe Krystalle zur Abscheidung gelangen, die, nach 18 Stunden der Einwirkung der Reagentien von der Flüssigkeit getrennt, 1 g eines einheitlichen Präparates darstellen. Diese Krystalle schmelzen zwischen 116—117°; ihre Lösung in schwefelsäurehaltigem Alkohol, mit Thiosulfat behandelt, ist schwach gelb gefärbt.

Die ausführliche Analyse dieser beiden Präparate unterblieb, da sich deren Zusammensetzung aus den Versuchsreihen der Gesamtstudie überblicken lässt. Die erstere Verbindung dürfte mit Spuren von Monojodnicotin versehenes jodwasserstoffsäures Nicotinsuperjodid sein, die andere ein schon in reichlicherer Menge Monojodnicotin enthaltendes jodwasserstoffsäures Nicotinpräparat darstellen.

Zur Erzielung eines einheitlich zusammengesetzten Präparates wurde versucht, durch Zusatz von 10 Procent Alkohol die sofortige Abscheidung des Reactionsproductes zu verzögern. Es wurden daher zum

Versuch der Darstellung der Verbindung $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \end{matrix} \begin{matrix} > \\ > \end{matrix} \text{HJ} \cdot \text{J}_4$
 2,7836 g Nicotin, 1,097 g Jodwasserstoffsäure (titirt), 4,3559 g Jod und 530 cc Chloroform mit 10 Volumprocenten Alkohol der Reactionswirkung überlassen. Es entstand eine klare Lösung, die selbst nach 12 tägiger gegenseitiger Einwirkung der Reagentien noch keine merkliche Abscheidung zu erkennen gab. Ich setzte die Mischung 6 Stunden lang der Eiskühlung aus. Es entstand eine Trübung und alsbald Absonderung einer alkoholisch concentrirten Flüssigkeit, doch trat keinerlei Krystallbildung ein. Die Flüssigkeit wurde nach weiteren zwei Tagen — der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt — wieder vollkommen klar. Nach 14 tägiger Einwirkung liess sich durch Titration von 18,4 cc ein Verlust an 0,9133 g freiem Jod erkennen. War durch die somit erfolgte gegenseitige Einwirkung der Reagentien unter intramolecularem Eintritt von Jod die glatte Bildung des basischen Salzes vereitelt, so schien es doch von Interesse zu erfahren, welche Verbindung sich nunmehr aus dem Reactionsgemisch abscheiden lasse. Es erfolgt daher

Zumischung von etwa 600 cc Aether. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung kleiner Krystalle, die nach 18 Stunden abfiltrirt wurden. Ausbeute: 6,5 g dunkelbraunroth gefärbte Krystalle.

18. Angelagertes Jod: 0,1344 nach 1 = $4,61 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 43,45 \frac{o}{o}$,

HJ + J: 0,1289 nach 2 a = $0,1495 \text{AgJ} = 62,61 \frac{o}{o} \text{J}$,

Gesammt-Jod: 0,1204 = $0,1535 \text{AgJ} = 68,88 \frac{o}{o}$,

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,25 HJ : 0,75 J : 1,8.

Schmelzpunkt: Gegen 112° , ziemlich constant.

Nunmehr wurde versucht, ob durch Sättigung des Alkohols mit Salzen, zum Beispiel mit Jodkalium, der moleculare Verband der basischen Nicotinverbindung so gestaltet werden könne, dass die wasserstoffsostituirende Einwirkung des freien Jods zurückgedrängt und gleichzeitig eine schnellere Abscheidung bewirkt werde.

Dazu wurden, der Verbindung $\begin{matrix} \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \nearrow \end{matrix} \text{HJ} \cdot \text{J}_3$ entsprechend,

2,3165 g Nicotin mit 0,9129 g Jodwasserstoffsäure (titrirt) und 2,7171 g Jod in 500 cc einer Mischung von Chloroform mit 10 Volumprocenten einer gesättigten Lösung von Jodkalium in Alkohol, in Wirkung treten gelassen. Die Mischung war zunächst ganz klar; nach wenigen Secunden trat schwache Trübung auf, die aber nach mehreren Stunden wiederum verschwand, ohne die Abscheidung eines Productes der gegenseitigen Einwirkung der Reagentien zu verursachen. Es wurde in Folge dessen nach 2 Tagen 1 l Aether zugemischt, wodurch alsbald die Abscheidung krystallinischer Nadeln erfolgte. Das dann nach 18 Stunden gesammelte, von an der Wandung des Gefässes fest anhaftendem, wenigem Jodkalium getrennte Präparat, stellte 4,7 g röthlichbraune Krystallnadeln gleichmässiger Beschaffenheit dar, die nach dem Trocknen in Fladen zusammenhingen.

19. Angelagertes Jod: 0,1562 nach 1 = $4,71 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 38,17 \frac{o}{o}$,

HJ + J: 0,1178 nach 2 a = $0,1344 \text{AgJ} = 61,64 \frac{o}{o} \text{J}$,

Gesammt-Jod: 0,1545 = $0,1923 \text{AgJ} = 67,24 \frac{o}{o}$,

Atom. J.-verh.: Intramolecular: 0,2 HJ : 0,91 J : 1,48.

Es liegt also in Hauptsache vor die Verbindung:

Schmelzpunkt: Gegen 98° scheint geringe Zersetzung einzutreten, bei 119° schmelzend, vorher erweichend.

Versuch der Darstellung der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$.

Die Herstellung dieser Verbindung gelingt glatt mit berechneten Mengen der Einzelbestandtheile unter Benutzung von 10 Volumprocenten alkoholhaltigem Chloroform. Der Zusatz von Alkohol ist vor Allem deshalb nothwendig, um die genügende Menge Jodwasserstoffsäure in Chloroform vertheilen zu können. Nach von mir durchgeführten Versuchen nimmt das Chloroform des Handels (etwa 1% Alkohol enthaltend) pro 100 cc im Maximum 0,08 g HJ auf. Bei Gegenwart von 10 Volumprocenten Alkohol kann bis zu 0,97 g HJ als wässrige, etwa 57 procentige Säure zugemischt werden.

450 cc 10 Volumprocente Alkohol enthaltendes Chloroform, mit 2,3247 g HJ (jodometrisch bestimmt) und 4,3439 g Jod wurden mit 2,9 g Nicotin, in wenig Chloroform gelöst, vermischt. Zur Bildung der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$ berechnen sich 4,5 g Jod; es wurden also 0,16 g Jod zu wenig angewandt, während die Jodwasserstoffmenge genau entspricht. Es trat sofort Opalescenz ein, die jedoch nach wenigen Secunden verschwand. Nach 30 Minuten konnten dunkle, etwa 0,3 cm lange Krystallnadeln von hohem Glanze beobachtet werden, deren Menge von Stunde zu Stunde zunahm. Die Krystallbildung schien nach drei Tagen beendet zu sein. Nach 6 Tagen der Einwirkung der Reagentien wurde die Flüssigkeit abgegossen, die Krystallmasse mit wenig Chloroform abgewaschen und im Luftbad getrocknet.

Ausbeute: 4,3—4,4 g.

20. Angelagertes Jod: $0,1577 \text{ nach } 1 = 5,78 \frac{n}{10} Na_2S_2O_3 = 46,54 \%$,

HJ: $0,2242 \text{ nach } 3b = 12,39 \frac{n}{10} Na_2S_2O_3 = 23,56 \%$.

0,1800 g in schwefelsäurehaltigem Alkohol gelöst, mit SO_2 behandelt, dann der Alkohol verdunstet, die Base mit Pikrinsäure ausgefällt und im Filtrate das Jod nach der Behandlung mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 mittelst Chloroforms isolirt und mit Thiosulfat titirt. Verbraucht $9,93 \frac{n}{10} Na_2S_2O_3 = 23,47 \%$.

Nicotin: 0,2570 g wurden in Wasser, enthaltend etwas $Na_2S_2O_3$ und NaOH, gelöst, die Lösung dreimal mit $CHCl_3$ behufs Ausschüttelung der Alkaloidbase behandelt und die Chloroformlösung mit $25 \text{ cc } \frac{n}{50} H_2SO_4$ ausgeschüttelt. Der Ueberschuss an Säure wurde unter Benutzung von Lackmoid als Indicator zurücktitirt. Hierzu nöthig: $2,0 \text{ cc } \frac{n}{50} KOH = 29,03 \%$ $C_{10}H_{14}N_2$.

Gesammt-Jod: $0,1562 = 0,2018 \text{ AgJ} = 69,78 \text{ ‰}$,

$0,1822 = 0,2361 \text{ AgJ} = 69,98 \text{ ‰}$,

$0,4594 = 0,3720 \text{ CO}_2 = 22,08 \text{ ‰ C}$; $0,1206 \text{ H}_2\text{O} = 2,93 \text{ ‰ H}$.

Für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HJ} \cdot \text{J}_2$ berechnen sich:

C: 22,07, H: 2,78, N: 5,16 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$: 29,85), freies Jod: 46,65,

HJ: 23,325, Gesammt-Jod: $69,975 \text{ ‰}$.

Schmelzpunkt: $123\text{—}124^\circ$.

Braunrothe bis schwarzbraune, glänzende Krystalle, unlöslich in Wasser, etwas löslich in mineralsäurehaltigem Wasser unter Bildung der Salze dieser Säure. Kaliumjodidhaltiges Wasser löst in geringer Menge, desgleichen Aether und Chloroform. Ziemlich löslich in Alkohol namentlich angesäuertem, leicht löslich in Aceton.

Diese Verbindung ist bereits sowohl von Wertheim¹⁾ wie von Huber²⁾ als rubinrothe Nadeln beschrieben worden, die im reflectirten Licht dunkelblau schimmern. Ich glaube jedoch annehmen zu dürfen, dass diese Autoren die reine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{HJ} \cdot \text{J}_2$ nicht unter den Händen gehabt haben, da gemäss der von ihnen angegebenen Darstellungsweise -- 20 g Nicotin und 7,5 g Jod in 140 g Aether -- ein monojodnicotinhaltes Präparat, voraussichtlich auch basischer Natur, resultiren musste.

Die restirende Flüssigkeit wurde im Scheidetrichter mit Wasser versetzt; es sollte damit die Jodwasserstoffsäure entfernt werden. Dabei entstand aber eine rothe Ausscheidung von Superjodid, weshalb neben der etwa 12 cc betragenden Wassermenge noch $47,9 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zugesetzt wurden. Nach $1\frac{1}{2}$ Stunden begann die Krystallisation von Neuem. Sie ging hauptsächlich von den Zwischenzonen der wässerigen und der Chloroformlösung aus. Diese erneute Krystallisation dürfte darauf zurückzuführen sein, dass aus der Chloroformlösung der Alkohol zum Theil entfernt und damit die Lösungstension der Superjodidverbindung in dem Chloroformgemisch zurückgedrängt worden war. Es wurden auf diese Weise noch 1,6 g Krystalle gewonnen, deren Zusammensetzung sich als der oben analysirten Substanz analog erwies. Jetzt wurden alle Flüssigkeiten zusammengegossen und mit $127,7 \frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung vermischt. Das restirende Chloroform war ganz schwach rosa

1) Wiener Acad. Ber. **47**, 2. Abth. S. 307; Chem. Centralblatt 1863, S. 593.

2) Ann. Chem. Pharm. **131**, 257.

gefärbt. Die wässrige Flüssigkeit wurde abgenommen, mit Wasser auf 500 cc aufgefüllt und in 100 cc derselben mit 12,6 cc alkoholischer Jodlösung ($= 10,66 \frac{n}{10}$) das im Ueberschusse angewandte Thiosulfat zurücktitrirt. Danach berechnet sich die Gegenwart von insgesamt 1,4296 g Jod. Andere 100 cc wurden im Wasserbade vorsichtig von Alkohol befreit, dann mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 behandelt, das freie Jod mit Chloroform ausgeschüttelt und mit $39,4 \frac{n}{10} Na_2S_2O_3$ titrirt. Es berechnen sich 0,9487 g HJ.

Gemäss der Ausbeute berechnen sich für die Lösung, falls ein glatter Verlauf der Bildung der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$ stattfand: 1,54 g Jod und 0,913 g HJ.

Weniger günstige Resultate wurden bei Versuchen unter Anwendung von Aether erzielt. Aether löst Jodwasserstoffsäure in bedeutend reichlicherer Menge als Chloroform; es bedarf hier also nicht von vornherein des Alkoholzusatzes.

400 cc Aether, enthaltend 1,45 g HJ (titrirt) und 2,22 g Jod, wurden mit 1,8 g Nicotin vermischt. Es sind dies Mengenverhältnisse, die einer Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_{1,5}$ entsprechen.

Die Flüssigkeit zeigte sofort dunkelrothe Trübung; sie liess auch alsbald eine theerartige Abscheidung entstehen, die aber schnell in einen krystallinischen Zustand überging. Es sammelten sich helle Krystalle an, die bald dunkler wurden. Nach 4-minutenlanger Einwirkung konnte in den oberen Flüssigkeitsschichten die Entstehung hell gefärbter Nadeln beobachtet werden. Nach fünfstündiger Einwirkung der Reagentien wurde die hellgelb gefärbte Flüssigkeit abgessen.

Ich erhielt

21. 1 g eines Präparates, bestehend aus hellröthlichen, etwa 1—1,2 cm langen Krystallnadeln, und

22. 6 g braunrothe, theilweise fest zusammengewachsene, strahlige krystallinische Massen.

21. Angelagertes Jod: $0,1150$ nach $1 = 3,70 \frac{n}{10} Na_2S_2O_3 = 40,83 \%$

$HJ + J$: $0,1032 \ll 2a = 0,1188 AgJ = 62,18 \%$

$0,1222 \ll 2a = 0,1406 AgJ = 62,18 \ll$

Gesammt-Jod: $0,1135 = 0,1318 AgJ = 62,72 \%$

Atom. J.-verh.: Intramolecular: minimale Spur. HJ : $0,72$ J : $1,38$.

Schmelzpunkt: $107-109^\circ$, vorher weich werdend.

22. Angelagertes Jod: $0,1224$ nach $1 = 3,36 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 34,87\%$

$\text{HJ} + \text{J}$: $0,1288 \ll 2a = 0,1378 \text{AgJ} = 57,80\%$

Gesamt-Jod: $0,1428 = 0,1562 \text{AgJ} = 59,05\%$

Atom. J.-verh.: Intramolecular $0,04 \text{HJ} : 0,74 \text{J} : 1,12$.

Schmelzpunkt: Bei 84° einzelne Pünktchen, zwischen 90 — 93° Hauptmasse schmelzend.

Derselbe Versuch, unter Zusatz von 10 Volumprocenten Alkohol, führte zur Bildung dunkel braunrother Krystalle von $0,5$ — $0,8 \text{ cm}$ Länge.

Ausbeute $4,5$ — 5 g :

23. Angelagertes Jod: $0,1402$ nach $1 = 4,71 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 42,63\%$

$\text{HJ} + \text{J}$: $0,1122 \ll 2a = 0,1334 \text{AgJ} = 64,24\%$

Gesamt-Jod: $0,1099 = 0,1311 \text{AgJ} = 64,42\%$

Atom. J.-verh.: Intramolecular $0,0\text{X} \text{HJ} : 0,8 \text{J} : 1,55$.

Schmelzpunkt: Spurenweise bei 108° , in Hauptsache bei 112° schmelzend.

Versuch der Darstellung von Superjodiden des Typus

a) $1,5627 \text{ g}$ Nicotin wurden mit den für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot (\text{HJ})_3 \cdot \text{J}_6$ berechneten Mengen HJ (titirt) und Jod in 578 cc 10 Volumprocente Alkohol enthaltendem Chloroform zusammengebracht. Die dabei erzielte klare Lösung gab selbst nach 14 Tagen keinerlei Abscheidung. Die nunmehr erfolgte 6 stündige Einwirkung einer Eiskühlung ergab dasselbe Resultat wie das unter 18 beschriebene. Hingegen liess eine Probe, mit Thiosulfat titirt, erkennen, dass hier keinerlei Einwirkung des freien Jods stattgefunden hatte. Die alsdann mit $1 \frac{1}{2}$ Liter Aether vermischte Flüssigkeit ergab rothbraune Trübung und dann bald Abscheidung einer syrupösen Masse. Der Uebergang dieser in krystallinischen Zustand trat selbst nach mehrwöchentlicher Berührung mit der Fällflüssigkeit nicht ein.

b) $0,5845 \text{ g}$ Nicotin wurden mit den für die Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot (\text{HJ})_3 \cdot \text{J}_4$ berechneten Mengen HJ (titirt) und Jod in 460 cc Aether der Reactionswirkung überlassen. Es schied sich binnen 17 Stunden eine theerartige Masse am Boden aus, die weder durch mehrwöchentliches Stehen in der Fällflüssigkeit, noch durch erneute Behandlung mit Chloroform und mit Aether in krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte.

c) 2,29 g Nicotin, mit der für die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot (HJ)_2J$ berechneten Menge HJ (titrirt) und Jod in 1000 cc Aether zusammengebracht, ergaben ein b analoges Resultat. Behandlung der Abscheidung mit Alkohol und Jodwasserstoffsäure führte zur Bildung einer weissen, krystallinischen Masse, die jedoch beim Trocknen an der Luft unter Rothwerden Zersetzung erlitt.

d) 1,84 g Nicotin, mit den für die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2(HJ)_2J_2$ berechneten Mengen HJ (titrirt) und Jod in 800 cc Aether zusammengebracht, ergaben zunächst ebenfalls Entstehung einer theerartigen Masse. Dieselbe, getrennt in 100 cc Alkohol gelöst und mit der ätherischen Flüssigkeit wiederum vermischt, liess abermals eine theerartige Abscheidung entstehen, aus der sich jedoch binnen 6 tägiger Einwirkung vortrefflich entwickelte Krystalle ausschieden. Diese wurden, da sie nur sehr langsam anwuchsen, erst nach 3 Wochen von der Flüssigkeit getrennt. Sie gehören anscheinend dem hexagonalen System an und stellen eine Combination von Pyramide und Basis dar.

Ausbeute: 2,2 g gleichmässig aussehendes Präparat, daneben etwa 0,9 g Bodenproduct, das aber behufs Entfernung geringer Mengen theerartiger Massen so häufig mit einem Alkohol-Aethergemisch behandelt werden musste, dass dessen Ungleichmässigkeit in der Zusammensetzung vorausgesehen werden kann.

24. Analyse der gleichmässig aussehenden Krystalle in Stichproben derselben:

Angelagertes Jod: 0,1162 nach 1 = $4,23 \frac{n}{10} Na_2S_2O_3 = 46,18 \%$.

Gesammt-Jod: 0,1277 = 0,1629 AgJ = 68,88 %.

0,1010 = 0,1220 « = 65,26 %.

Schmelzpunkt: 122,5—123 °.

Es liegt also eine einsäurige Basenverbindung — allem Anscheine nach ein Umwandlungsproduct — vor, über deren Constitution erst im zweiten Theile dieser Studien Auskunft gegeben werden wird.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung war also eine andere, als sie gemäss der in Anwendung gezogenen Menge Jodwasserstoffsäure, wie auch gemäss den in der Litteratur befindlichen Angaben über das normale Verhalten des Nicotins als zweisäurige Base hätte erwartet werden können. Damit soll also gesagt sein, dass die Superjodide normaler Weise Verbindungen des Jods mit Salzen der einsäurigen Nicotinbase darstellen. Wenn krystallinische Superjodide

der sauren Nicotinsalze überhaupt existiren, so werden dieselben nur sehr schwer darstellbar sein.

Noch eine Versuchsreihe erschien zur Lösung der gestellten Fragen nothwendig. In der grösseren Anzahl der analysirten Salze wurden wechselnde Mengen an Monojodnicotin vorgefunden. Vielleicht war es möglich, unter geringer Abänderung der präparativen Arbeit Monojodnicotinsalze getrennt von Nicotinsalzen zu gewinnen. Der Gedanke lag nahe, die Versuchsbedingungen so zu ändern, dass die intramoleculare Einwirkung von Jod auf die Nicotinbase möglichst vollständig vollzogen werde, jedoch unter gleichzeitiger Verhütung der Bildung der in den vorangegangenen Versuchsreihen erzielten Abscheidungen. Dazu wurden wieder gewisse Mengen an Alkohol benutzt ¹⁾, die aber freilich nicht sehr hoch bemessen werden durften, da noch nicht festgestellt ist, welcher Art die Beeinflussung des Alkohols in der Reaction zwischen Jod und Nicotin — ohne Gegenwart von Mineralsäure — mit Bezug auf die dabei entstehende Veränderung des Nicotinmolecöls sein werde.

Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in 5 0/0 Alkohol enthaltendem Aether.

Ausgangsmaterial: 4 g Nicotin, 6,24 g Jod, 800 cc Aether und 45 cc Alkohol.

Beobachtung: Klare, dunkelrothe Lösung. Nach 20 Minuten beginnt Krystallisation. Die Flüssigkeit wurde nach 16 Stunden von der Abscheidung getrennt. Man konnte in der Krystallmasse deutlich hellröthliche Nadeln neben dunklen, granatrothen Nadeln beobachten. Eine mechanische Trennung war nicht möglich. Es resultiren 6,8 g etwa 0,5—0,8 cm lange Krystallnadeln, die nach dem Trocknen freilich ein gleichmässiges Aeussere zeigten.

25. Angelagertes Jod: $0,1716 \text{ nach } 1 = 5,99 \frac{n}{10} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 44,28 \text{ 0/0.}$
Gesamt-Jod: $0,1232 = 0,1555 \text{ Ag J} = 68,18 \text{ 0/0.}$

¹⁾ Der einfachste Weg zur Entfernung der Jodwasserstoffsäure durch Zusatz anorganischer Basen — eventuell Bicarbonaten — konnte hier nicht eingeschlagen werden, da alsdann Zerlegung der Jodnicotinbase stattgefunden haben würde. Vergleiche oben unter Methoden: Bestimmung der Jodwasserstoffsäure (a). Auch bei Anwendung von metallischem Quecksilber behufs Entfernung des freien Jods würden störende Nebenreactionen zu erwarten sein.

Die mit Thiosulfat entfärbte Lösung der Substanz in schwefelsäurehaltigem Alkohol war farblos.

Schmelzpunkt: 120—121 °.

Atom. J.-verh. Intramolecular: 0HJ : 1, J : 1,75.

Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in 10 0/0 Alkohol enthaltendem Aether.

Ausgangsmaterial: 2 g Nicotin, 3,1 g Jod, 470 cc Aether und 50 cc Alkohol.

Beobachtung: Die dunkle Flüssigkeit blieb lange Zeit klar. Erst nach 4 Stunden hatten sich prächtige, etwa 6 cm lange Nadeln von theilweise derber Beschaffenheit ausgeschieden.

Ausbeute: 2,6 g braunschwarze, im durchscheinenden Lichte röthlichbraune, spiessförmige Krystalle.

26. Angelagertes Jod: 0,1102 nach $1 = 4,03 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 46,49 \text{ 0/0}$.

HJ + J: 0,1078 nach $2a = 0,1398 \text{ Ag J} = 70,02 \text{ 0/0 J}$.

Gesammt-Jod: 0,1334 = 0,1727 Ag J = 69,95 0/0.

Schmelzpunkt: 122—123 °.

Es liegt unzweifelhaft die Verbindung

vor, für die sich berechnet: Gesammt-Jod: 69,97, HJ : 23,32 (HJ + J : 69,97) und angelagertes Jod: 46,65 0/0.

Das Filtrat, von dem 20 cc der Titration mit Thiosulfat unterworfen wurden, entsprach $41,2 \text{ cc } \frac{n}{10} \text{ Jodlösung} = 0,5226 \text{ freiem Jod}$.

Ist die Reaction glatt und quantitativ unter Bildung von Monojodnicotin erfolgt, so sind zu dieser Reaction 1,56 g Jod verbraucht worden. Der Gesamtverbrauch an Jod berechnet sich also zu 3,1 g minus 0,5 g, minus 1,56 g = 1,04. Diese Menge plus 0,78 g (HJ) = 1,82 g muss sich in der Krystallmasse vorfinden. Es berechnen sich aus dieser: 1,81 g Jod. Dem entsprechend sind im Filtrate vorhanden: 0,936 g Jod als Monojodnicotin und 0,36 g Jod als freies Jod. Es wurden dem Filtrate 1,2 g Jod und 1,4 g HJ (57 0/0), in 250 cc Aether gelöst, zugemischt. Nach 24 Stunden zeigte sich an der Gefässwandung eine geringe, goldbronceartige Abscheidung. Nach mehreren Wochen nahm dieselbe hellröthliche Farbe an, war aber nicht in krystallinischen Zustand überführbar.

Einwirkung von 4 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin in 5 % Alkohol enthaltendem Aether.

a) Es wurde zunächst 1 g Nicotin mit 3,125 g Jod in einer Mischung von 500 cc Aether mit 50 cc Alkohol der Einwirkung überlassen. Nach 4 Stunden wurden der klaren Mischung nochmals 1 g Nicotin, 3,125 g Jod und ausserdem 500 cc Aether zugegeben. Die Flüssigkeit schied allmählich Krystallnadeln aus ohne vorher eine Trübung zu erleiden. Die Krystalle wurden nach 16 Stunden von der Flüssigkeit getrennt.

Ausbeute: 3,3—3,5 g rubinrothe, 1,5—2 cm lange Nadeln.

27. Analyse von Stichproben der Krystalle:

Angelagertes Jod: 0,1240 nach $1 = 4,4 \frac{n}{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 45,46 \%$
 0,0933 « « = 3,41 « « = 46,36 %.

Gesamt-Jod: 0,1056 = 0,1366 Ag J = 69,85 %

0,1340 = 0,1716 « = 69,26 %

0,5144 = 0,4165 CO₂ = 22,08 % C, 0,1350 H₂O = 2,94 % H.

Schmelzpunkt: 123 ° (glatt).

Es liegt unzweifelhaft die Verbindung:

vor.

b) Es wurden 2 g Nicotin mit 3,1 g Jod in einer Mischung von 470 cc Aether und 50 cc Alkohol der Einwirkung überlassen. Nach 17 Stunden war keinerlei Abscheidung zu beobachten. Es erfolgte nun Zusatz von 3,1 g Jod, gelöst in 470 cc Aether. Aus der klaren Mischung begannen nach einer Minute kleine Krystalle sich auszuscheiden, die rosettenartig aneinanderwachsend, sehr schnell an Menge zunahmen. Die Krystallmassen wurden nach 3 $\frac{1}{2}$ Stunden von der Flüssigkeit getrennt.

Ausbeute: 4,1 g kleine, rothbraune Nadeln, nach dem Trocknen durch die Saugpumpenwirkung zu Fladen vereinigt.

Schmelzpunkt: 122,5—123 °, glatt.

Das Filtrat, mit Thiosulfat titirt, entsprach 2,5953 g freiem Jod. Der Zusatz von 1,6 HJ (57 %), in Aether vertheilt, verursachte eine rothbraune Trübung und eine nach 18 Stunden an der Gefässwandung anhaftende dunkel-goldbronceartige Abscheidung, die jedoch in solch' geringer Menge vorhanden war, dass deren Trennung behufs Analyse nicht geboten erschien.

Nach den Gesamtergebnissen besteht die zunächst abgeschiedene Krystallmasse aus $C_{10}H_{14}N_2HJ \cdot J_2$, die goldbronceartige Abscheidung aus Monojodnicotinverbindung.

War somit das eigentliche Ziel dieser präparativen Versuchsreihe — die Darstellung sowohl reiner Nicotinsalzverbindungen wie die analoger Monojodnicotinverbindungen — nur halb erreicht, so ist hierbei doch eine wesentliche Klärung der Gesamtfrage und ebenso eine wesentliche Sichtung der in den ersten Versuchsreihen dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Thatsachen dadurch gegeben, dass eine Trennung der Reactionsproducte unter Abscheidung absolut reiner Nicotinverbindungen und Gelöstbleiben von Monojodnicotinsalzen erreicht wurde.

Die Abscheidung von Monojodnicotinsalzen und die gleichzeitige Trennung von reinen Nicotinsalzen konnte vielleicht doch noch dadurch erzielt werden, dass das Jodnicotin in concentrirteren Verhältnissen angesammelt und dann erst in Form der jodwasserstoffsäuren Verbindung, beziehungsweise als Superjodid, zur Abscheidung gebracht wurde.

Dazu wurden in einer Mischung von 470 cc Aether mit 50 cc Alkohol dreimal nach einander je 2 g Nicotin und 3,1 g Jod — entsprechend der Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin — der Reaction überlassen. Die jeweilig erhaltene Ausbeute an Krystallnadeln betrug

a) 3,3 g, b) 3,9 g, c) 3,5 g.

Schmelzpunkt: a) $122-122,5^\circ$, b) 123° glatt c) $117-118^\circ$.

a) und b) gaben, in schwefelsäurehaltigem Alkohol gelöst und mit Thiosulfat behandelt, farblose Flüssigkeiten; c) hingegen ergab gelb gefärbte Lösung. In a) und b) lag also wiederum die Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$ vor, während c) Monojodnicotin enthielt, anzeigend, dass die Flüssigkeit mit $C_{10}H_{13}JN_2$ derart gesättigt ist, dass in weiteren Nicotinfällungen das Nicotin jeweilig zum Theil durch Monojodnicotin substituirt sein werde. Der Berechnung nach dürfte die Flüssigkeit nunmehr etwa 3 g Nicotin als $C_{10}H_{13}JN_2$ enthalten. Es trat nach 2 Tagen an der Wandung des Gefäßes die Abscheidung einer theerartigen Masse ein. Entsprechend dem Monojodnicotingehalt wurde eine titrirte Lösung von HJ in Aether ($= 185 \frac{n}{10}$) zugegeben. Die theerartige Abscheidung löst sich aber sehr schwer, auch dann, wenn man versucht, sie in Alkohol oder einem Gemisch von Alkohol und Aether

(das merkwürdigerweise besser löst als reiner Alkohol) zu vertheilen. Der in Lösung getretene Theil liess nach dem HJ-Zusatz eine hellröthliche Trübung, nach 15 Minuten aber wiederum eine syrupöse Abscheidung entstehen. Diese syrupöse Abscheidung trat erst nach 14tägigem Verweilen in der Fällflüssigkeit theilweise in den krystallinischen Zustand über. Die Trennung der krystallinischen Massen von dem syrupösen Theile der Abscheidung behufs Analyse der ersteren misslang vollständig, da sich beim Versuche der Trennung die Krystalle wieder vollständig in der syrupösen Masse auflösten.

Zur Klärung der vorliegenden Fragen des ersten Theiles dieser Studien genügen aber die aus der präparativen und analytischen Arbeit sich ergebenden Thatsachen vollständig. Eine bequeme Herstellungsweise der Jodnicotinverbindungen, frei von Salzen des reinen Nicotins, dürfte neben anderen, wissenschaftlich nunmehr grösseres Interesse beanspruchenden Resultaten, auf dem Wege der directen Einwirkung von Jod auf Nicotin, unter Abkühlung des Reaktionsgemisches und Behandlung des Reactionsproductes mit Jodwasserstoffsäure oder anderen hier geeigneten Säuren, zu erwarten sein.

Discussion des experimentellen Theiles.

Ich erörtere folgende Thesen:

1. Der dem experimentellen Theile vorausgeschickte theoretische Theil allgemeinen Interesses dürfte durch die experimentellen Thatsachen ohne Weiteres bewiesen sein; er ist ja auf der Basis des präparativen und analytischen Theiles der Arbeit entstanden.

Schematisch lässt sich der bei normalen Temperaturverhältnissen eintretende Reactionsverlauf von Jod auf Nicotin in Lösungen in Aether und in Chloroform folgendermaassen skizziren:

Ist $x = 2$, so tritt in starker Verdünnung des Lösungsmittels der Reagentien im Anschlusse an (a) das Schema:

Bedeutet x ein Vielfaches von 1, so ergibt sich

Bei Massenwirkung von Jod treten die Schemata

in Kraft, so dass, da sich die Concentrationsverhältnisse für Nicotin und für Jod während der Reaction ändern, Schema a neben f, e, d, c und b in fractionirten Fällungen zur Geltung kommen kann.

Dem Verhältnisse der Massenwirkung entspricht auch die Reactions-geschwindigkeit für (a), darauf sich gründend (HJ-bildung) auch die für b—f.

Zusatz von Alkohol führt in Folge grösserer Lösungstension für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ einerseits und $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{JN}_2$ andererseits eine Verschiebung der Reactionswirkung zu Gunsten von (b) herbei.

Eine unter den gegebenen Versuchsbedingungen eintretende, wesentlich erweiterte Veränderung des Nicotinmolecöls müsste sich aus den analytischen Daten der Elementaranalyse ergeben haben. Das ist nicht der Fall.

Eine Reaction zwischen Jod und dem Lösungsmittel — Chloroform und Aether — findet nicht statt, da Lösungen von Jod sowohl in Chloroform wie in Aether lange Zeit constanten Titer behalten, und eine eventuell stattgefundene Reactionswirkung unter den Versuchsbedingungen der Titration keinesfalls quantitativ rückverlaufend sich gestalten kann. Für Aether gebe ich folgenden Versuch an: Es wurden 8,0233 g Jod in 500 cc Aether gelöst und zunächst stündlich, später täglich eine Controle des Jodgehaltes der Lösung durchgeführt. Das Resultat dieser Untersuchung war nach 10 Tagen immer noch genau dasselbe wie das anfänglich erhaltene. Es muss dies deshalb hervor-gehoben werden, weil Reactionswirkungen zwischen Brom wie Chlor und Chloroform wie Aether bekannt sind, und mithin hier eine Quelle für die Bildung von Halogenwasserstoff vorhanden ist, die schon ihrer-seits Veranlassung zur Bildung von Nicotinsalzen geben kann.

Umgekehrt ist aber auch eine Reaction der durch Einwirkung von Jod auf Nicotin gebildeten Jodwasserstoffsäure auf Chloroform und Aether¹⁾ bei den Temperaturverhältnissen der Versuche nicht möglich.

2. Die absolute Nothwendigkeit einer genauen analytischen Bestimmung der Säure in den Superjodiden der organischen Salze ergibt sich aus der Gesamtarbeit. Ich bespreche dies an der Hand analytischer Daten zweier Fälle:

Bei (6) berechnen sich gemäss dem Gesamtjodgehalte 2,35 Atome²⁾ Jod auf 1 Molecül Alkaloidbase. Die Menge des angelagerten Jodes ist zu 1,44 Atomen bestimmt, mithin müsste, da die Reaction im Sinne des Schemas:

verläuft, die Vertheilung der restirenden 0,91 Atome Jod gleichmässig geschehen, so dass also das atomistische Jodverhältniss sich zu 0,45, 0,45, 1,44 ergebe. Die Analyse ergab aber: 0,32, 0,59, 1,44 und zeigt damit die Entstehung ganz anderer Verbindungen an, als einer glatten Reaction entspricht.

In (7) wurden für den Gesamtjodgehalt, mithin auch für die Base ganz ähnliche Zahlen erhalten, so dass sich hier ohne analytische Bestimmung der Jodwasserstoffsäure das atomistische Jodverhältniss 0,5, 0,5, 1,4 ableiten würde. Gemäss der Analyse gestaltet sich dasselbe aber zu 0,31, 0,64, 1,4, damit einen unerwarteten Reactionsverlauf anzeigend. Und nur dadurch ist nebenbei auch die Erklärung für den Farbenunterschied beider Präparate gegeben, der in Folge der gleichmässigen Krystallisationserscheinung sonst nicht in befriedigender Weise erklärt werden könnte.

Analoge Vergleiche lassen sich bei 4, 5 und vielen anderen Präparaten anstellen.

Dass die Bildung von Jodwasserstoff durch Nebenreactionen hier ausgeschlossen ist, ergibt sich aus der soeben unter (1) gegebenen Erörterung.

3. Eben so nothwendig ergibt sich die Jodwasserstoffbestimmung zur Erkennung der Bildung von basischen Salzen, da theoretische Betrachtungen allein zu Trugschlüssen führen. Ich erörtere wieder

¹⁾ C₂H₅J-bildung nach Silva (Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin 8, 903).

²⁾ Bruchzahlen mögen behufs Kürzung des Textes hier auch bei Atomen ausnahmsweise gestattet sein.

Beispiel 7 (siehe vorstehend), in welchem nach Abzug des angelagerten Jodes vom Gesamtgehalt an Jod eine Jodmenge resultirt, die 1 Atom Jod, mithin einem Molecül HJ für 1 Molecül Nicotin entspricht. Es ist dies ein Resultat, zu dem man auch experimentell gelangen würde, wenn man sich der älteren Methoden der Bestimmung der Jodwasserstoffsäure in Salzen bediente (siehe S. 237 und 238). Man würde dann die unrichtige Theorie ableiten, dass Monojodnicotin hier vollständig in Lösung geblieben und neutrales Nicotinsalz zur Abscheidung gelangt sei.

Bei der theoretischen Erklärung der Entstehung und Existenzfähigkeit basischer Nicotinsalze dürfte übrigens auch die Lösungstension des Nicotins in der Fällflüssigkeit zu berücksichtigen sein, die bei Aether und Chloroform zum Beispiel nicht so gross ist, wie bei Alkohol, bezüglich einem Gemisch von Alkohol und Aether oder Alkohol und Chloroform.

4. Gegenüber der Annahme der Existenz basischer Nicotinsalze liesse sich die Hypothese aufstellen, dass in den beschriebenen Verbindungen neben Neutralsalzen des Typus $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_x$ Verbindungen der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot J_x$ vorliegen, mithin diese letzteren als erstes Reactionsproduct bei der Einwirkung von Jod auf Nicotin entstehen. Abgesehen davon, dass sich derartige Gemische voraussichtlich schon im Aeusseren der Präparate zu erkennen geben, müssten sich solche Verbindungen in allen Versuchsreihen in reichlicher Menge vorfinden, wenn man die nach Zugabe von Jod nach nur ganz kurzer Einwirkung sich abscheidenden Krystalle der analytischen Untersuchung unterzieht. Weder hier noch bei der directen Lösung von Jod in reinem Nicotin — unter Abkühlung — sind derartige Verbindungen darstellbar. Ganz sicher würden derartige Verbindungen auch in dem unter (12) analysirten Präparate sich vorfinden müssen. Auch wenn zu in Wasser gelöstem Nicotin langsam eine wässrige Jod-Jodkaliumlösung gegeben wird, sind Anlagerungsproducte des Jods an Nicotin nicht zu beobachten; es tritt völlige Lösung ein, wie dies nach dem unter (1 a) gegebenen Reactionsschema nicht anders zu erwarten ist.

5. Man nimmt bei anorganischen Salzen schon längst die Existenz von anderthalbfachsauren Salzen an, Salzen also, bei denen zum Beispiel auf ein Molecül einer einsäurigen Base sich 1,5 Molecüle einer einbasischen Säure berechnen. Die Bildung sowohl von Salzen, bei denen sich eine Vereinigung von Nicotin und Jodwasserstoffsäure im Verhältnisse von 2 Molecülen Nicotin mit nicht nur 2 Molecüle HJ und 1 Molecül HJ

berechnen lässt, als auch von Salzen, bei denen das moleculare Verhältniss zwischen Nicotin und Jodwasserstoffsäure sich wie 1 : 0,75 verhält, darf vielleicht als möglich angenommen werden. Die Aufstellung derartiger Formeln gemäss dem gegenüber 1 Molecul Nicotin analytisch sich ergebenden atomistischen Zahlenverhältnisse für Jod erachte ich einstweilen für verfrüht. Ich habe sogar im Gegensatze hierzu bei 1, 5, 6, 7, 8 die Formeln für basische Salze des Typus $\frac{N}{N} > HJ$ neben denen des Neutralsalzes $N \cdot HJ$ abgeleitet, und zwar einerseits deshalb, weil hier, dem Gesamttresultat der präparativen Arbeit entsprechend, in der That Neutralsalz neben basischen Salzen der angegebenen Formel erwartet werden kann, andererseits aber auch Formeln wie die soeben angedeuteten zu sehr den Charakter »hypothetischer Schlussfolgerungen« haben würden.

Erst wenn es gelingt, eine Verbindung $(C_{10}H_{14}N_2)_4(HJ)_3$, beziehungsweise $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ_{0,55-1}$ eben so rein und einwandfrei aus deren Bestandtheilen herzustellen, wie dies für die basische Verbindung $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot HJ$ geschehen ist, oder auch nur deren Formulierung »einwandfrei« auf Grund analytischer Daten festzulegen, kann von der Existenz einer » $\frac{1}{4}$ basischen Verbindung« die Rede sein. Die analytischen Ergebnisse der genügend gleichmässig zusammengesetzten Präparate 15, 16, namentlich aber 21, 22, 23, deuten die Existenz derartiger Verbindungen freilich an, und deshalb ist bei diesen letzteren die Aufstellung einer Formel absichtlich unterblieben, die sich im Uebrigen jeweilig aus dem zu einem Molecul angegebenen atomistischen Zahlenverhältniss für Jod ohne Weiteres ergibt.

Die Farbe der Krystalle — namentlich solcher von beachtenswerther Grösse — kann nicht immer entscheidend für Gleichmässigkeit oder Ungleichmässigkeit des Präparates angesehen werden, so auch nicht in dem durch analytische Bestimmungen gleichmässig befundenen Präparate 25.

Mit Leichtigkeit lässt sich zum Beispiel eine ganz wesentliche Farbenveränderung in der Verbindung $C_{10}H_{14}N_2 \cdot HJ \cdot J_2$ erzielen, je nachdem diese Verbindung in mehr oder weniger dichtem krystallinischem Zustande zur Abscheidung gelangt. Dieser Unterschied der Krystallmassen steht aber im Verhältnisse zur Massenwirkung des Lösungsmittels der Reagentien, das während der Reaction stetig wechselt und dem entsprechend in gewissen Concentrationen entscheidend für den

Unterschied der Krystallfarben wird. Die Dichte spielt auch bei Versuchen, die erhaltenen Krystalle in schwefelsäurehaltigem Alkohol zu lösen, eine qualitativ leicht zu beobachtende Rolle.

6. Die Dissociation des Nicotinhydrojodids in Aether und in Chloroformlösung muss entweder gleich Null, oder mindestens eine absolut schwache — praktisch nicht zu berücksichtigende — sein, da andernfalls bei der unter Darstellung der mit 20 analysirten Substanz sich ergebenden präparativen Arbeit freies Jod hätte verschwinden müssen [siehe als Ergänzung hierzu auch 24 unter a, dem gegenüber 18].¹⁾

7. Die Bildung der sogenannten Roussin'schen Krystalle bedeutet bei gerichtlich-chemischen Expertisen keinen directen Beweis für das Vorhandensein von Nicotin. Analoge Reactionen, wie die bei Nicotin oben beschriebenen, lassen sich unzweifelhaft bei einer Reihe organischer Basen beobachten.²⁾ Nur in der Reactionsgeschwindigkeit, beziehungsweise in der Wirkung der Massenverhältnisse werden sich hier Unterschiede zu erkennen geben, die jedoch nicht als gerichtlich-chemisches Beweismaterial dienen können. Auch die Farbe der Roussin'schen Krystalle kann, entgegengesetzt dem bisherigen Gebrauche, nicht immer als Beweismaterial dienen, da die in dieser Arbeit beschriebenen Präparate erkennen lassen, dass die Krystalle hellgelbe bis röthlich-braune bis schwarze, auch schwarz-blaue Farbe besitzen, je nach der Zusammensetzung der Krystalle und je nach der durch die Concentrationsverhältnisse verursachten Dichte der Krystalle ein und derselben Zusammensetzung.

Die in gerichtlich-chemischen Arbeiten häufig beobachtete Abscheidung theerartiger Massen neben den Krystallen kann auf Bildung von Jodnicotin, aber auch auf die von Polyjodiden, wie auch auf Entstehung von sauren Salzen zurückgeführt werden. Diese theerartigen Massen können durch Zusatz neuer Mengen Untersuchungsmaterial (Nicotinbase) unter allen Umständen allmählich in krystallinischen Zustand übergeführt werden.

1) Die nur sehr geringe Löslichkeit der Nicotinsalze in Aether und in Chloroform dürfte durch deren Dissociationsunvermögen begründet sein.

2) Diesbezügliche experimentelle Arbeiten, bei denen auch die anderen Halogene berücksichtigt werden, sind seit kurzem von mir und meinen Mitarbeitern in Angriff genommen worden, und stützt sich dementsprechend die obige Behauptung auf experimentell bereits erzielte Resultate. Ueber diese wird nach Abschluss der Arbeiten berichtet werden.

Die Roussin'schen Krystalle werden unter Anwendung von Mengenverhältnissen entsprechend der Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 1 Molecül Nicotin am sichersten und in schönster Form erhalten. Sie können in verdünnter ätherischer Lösung des Jods oder auch in Lösungen der Reagentien in Chloroform dargestellt werden.

Die Resultate vorstehender Untersuchungen geben Anregung zu einem wesentlich erweiterten Studium über das Verhalten des Nicotins gegenüber Halogenen. Die Thatsache der leichten Zersetzbarkeit des in Aether und in Chloroform, auch in Form der trocknen Superjodide der Salze, beständigen Halogennicotins (hier des Jodnicotins speciell) legt die Vermuthung nahe, dass derartige Halogennicotine das intermediäre Product auf dem Wege der Bildung der von Pinner eingehend studirten, Nicoton, Cotinin und Ticonin benannten sauerstoffhaltigen Nicotinabkömmlinge bilden. Ist das der Fall, dann lässt sich die Existenz von noch mehreren, bisher unbekannten sauerstoffhaltigen Nicotinbasen voraussehen. Die leichte Zersetzlichkeit des Halogennicotins gebietet dem entsprechend auch experimentelle Untersuchungen über das Verhalten der Halogene gegenüber Nicotin und gegenüber Nicotinsalzen in rein wässrigen Lösungen unter Anwendung verschiedener Concentrationsverhältnisse und verschiedener Temperaturen; desgleichen Untersuchungen über die Einwirkung von Alkohol und von Aceton, da auch dann, wenn — wie dies in der vorliegenden Arbeit gezeigt wurde — durch Lösen des Jodnicotins in schwefelsäurehaltigem Alkohol mit Silbersulfat eine glatte Bestimmung der in Salzform angelagerten Jodwasserstoffsäure erfolgen kann, die allmähliche zerlegende Einwirkung von Alkohol auf das Halogennicotin unter Bildung von sauerstoffhaltigen Nicotinbasen nicht absolut ausgeschlossen sein muss, diese Reaction dann aber jedenfalls neben der sauerstoffhaltigen Base die Bildung anderer Producte zur Folge hat, als bei der Reactionswirkung von Wasser oder wässrigen alkalischen Flüssigkeiten.¹⁾ Auch etwaige Beziehungen zum Nicotyrin dürften dabei geklärt werden. Endlich

¹⁾ Aber auch Jodäthyl müsste unter den bei der Analyse des Jodnicotins vorhandenen Versuchsbedingungen mehr oder minder vollständig mit der Silberlösung reagirt haben (Beilstein I, S. 190). Daraus muss geschlossen werden, dass, wenn eine zerlegende Einwirkung des Alkohols bei gewöhnlichen Temperaturverhältnissen überhaupt eintreten vermag, dieselbe eine nur äusserst langsam verlaufende Reaction sein kann.

wird die Reduction in neutraler Lösung, auch die Einwirkung kathodischen Wasserstoffs, ferner die Einwirkung anodischen Sauerstoffs auf Jodnicotin, wie auch die directe Einwirkung von Halogenen auf Nicotin bei höheren Temperaturen mit oder ohne Sauerstoffgegenwart zu Abbauprodukten des Nicotins führen, die Thatsachen zu Tage fördern, welche trotz der eingehend und erfolgreich bearbeiteten Frage der Constitution des Nicotinmolecöls doch noch von Werth sein dürften. Die Arbeit wird daher fortgesetzt.

Königsberg i. Pr., Pharmaceut.-chemisches Laboratorium der
Universität.

Ueber die quantitative Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Meerwassers nebst Bemerkungen über colorimetrische Methoden.

Von

Dr. med. H. Chr. Geelmuyden.¹⁾

Als die biologische Meeresstation in Dröbak am Christianiafjord im Jahre 1894 eröffnet wurde, forderte mich der damalige Director derselben, Herr Professor Torup, auf, Untersuchungen über die Art und die Menge der Stickstoffverbindungen des Meerwassers anzustellen.

Die Untersuchungen über diese Frage, welche hier veröffentlicht werden sollen, beschäftigten mich während mehrerer Sommer und sind alle an der genannten Station ausgeführt. Sie haben ausser von Professor Torup auch von den folgenden Directoren der Station, den Herren Dr. J. Hjort und Professor N. Wille, die beste Unterstützung gefunden, wofür ich an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die Lösung obiger Frage ist von besonderem biologischem Interesse. Es muss angenommen werden, dass die Pflanzen und Thiere des Meeres denselben Hauptgesetzen des Stoffwechsels und der Ernährung unterliegen wie die Pflanzen und Thiere der trockenen Erde. So werden die Eiweissstoffe, welche einen nie fehlenden Bestandtheil alles lebendigen Protoplasmas ausmachen, nur von den Pflanzen aus anorganischem Material gebildet, während die Thiere, um ihren Bedarf an Eiweiss zu decken, auf den im Pflanzenreiche aufgespeicherten Vorrath angewiesen sind.

¹⁾ Die Abhandlung ist in norwegischer Sprache in den Schriften der Gesellschaft der Wissenschaften in Christiania 1902 erschienen.