ANNALEN

DER

CHEMIE UND PHARMACIE.

LXXXVII. Bandes erstes Heft.

Beiträge zur Kenntniß einiger flüchtigen Basen; von Dr. A. v. Planta und Dr. Aug. Kekulé.

Seit durch die Untersuchungen von Wurtz und Hofmann über die organischen Basen ein neues Licht auf die Constitution dieser Körper geworfen worden, sind die theoretischen Ansichten über diese Körpergruppe aus dem Gebiet der reinen Hypothesen auf das des Experiments übergeführt worden. Hofmann hat drei große Gruppen flüchtiger Basen charakterisirt, deren Glieder als Ammoniak betrachtet werden können, in welchem 1, 2 oder 3 Aeq. H durch Kohlenwasserstoffe vertreten sind. In dem Verhalten der Basen zu den Jodiden und Bromiden der s. g. Alkoholradicale hat er ein Mittel kennen gelehrt, zu entscheiden, welcher von diesen drei Gruppen die Base angehört.

Für das Anilin ist auf diesem Wege von Hofmann selbst bestätigt worden, daß es eine Amidbase; vom Propylamin, wenigstens von dem aus der Häringslake, hat Henry Winkles*) dargethan, daß es Trimethylamin. Von andern

*) Diese Annalen LXXXIII, 117.

natürlichen oder durch Destillation erzeugten flüchtigen Basen ist durch das Experiment noch Nichts erwiesen. Man weiß nicht, ob das Petinin Anderson's wirklich (wie Gerhardt*) zuerst angenommen) Butylamin, also identisch mit der von Wurtz**) erhaltenen Base; ebensowenig, ob das Coniin, wie Rudolph Wagner***) meint, Dibutyrylamin.

Wir haben daher drei der am leichtesten zugänglichen flüchtigen Basen der Einwirkung des Jodäthyls unterworfen, und theilen im Nachstehenden die bis jetzt gewonnenen Resultate über das Nicotin mit.

I. Nicotin.

Was zunächst die Formel des Nicotins angeht, so schien uns dieselbe durch die Analysen von Schloesing****), Barral†), Melsens††) und Raewsky†††) hinlänglich festgestellt. Ob dieselbe nach den Doppelsalzen, namentlich dem Platinsalz und dem Jodquecksilbersalz Boedeker's††††), als : $C_{10}H_7N$, oder, wofür die Schloesing'schen Sättigungsversuche und die Barral'schen Dampfdichtebestimmungen sprechen, verdoppelt = $C_{20}H_{14}N_2$ anzunehmen, kam vorerst nicht in Betracht.

Dafs das Nicotin durch Behandlung mit Jodäthyl Aethyl aufnehmen würde, war durch den anmerkungsweise von Hofmann*) mitgetheilten Versuch und durch die von

*) Dessen : *Compt. rend. des trav. chim.* 1849, 121.

**) *Diese Annalen* LXXXV, 200.

***) *Journ. f. pr. Ch.* LI, 238.

****) *Ann. ch. phys.* [3] XIX, 230; *Pharm. Centrbl.* 1847, 171.

†) *Journ. f. pr. Ch.* XLI, 466; *Pharm. Centrbl.* 1847, 622.

††) *Diese Annalen* XLIX, 353.

†††) *Ebendasselbst* LXX, 232.

††††) *Ebendasselbst* LXXIII, 372.

*) *Ebendasselbst* LXXIX, 31.

Wurtz*) beobachtete Thatsache, daß das Nicotin mit Cyansäureäther einen Harnstoff bildet, wahrscheinlich gemacht; obgleich beide die erhaltenen Körper nicht genauer untersuchten.

Das zur Untersuchung angewandte Nicotin war von Hrn. Medicinalrath E. Merck in Darmstadt bezogen und vor der Anwendung auf seine Reinheit geprüft worden.

Einwirkung von Jodäthyl auf Nicotin.

Beide Substanzen wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander ein, die anfangs klare Flüssigkeit trübt sich und scheidet braune, sich oben ansammelnde Oeltropfen aus; durch Hitze wird die Einwirkung sehr beschleunigt. Setzt man das Gemenge, in eine Röhre eingeschlossen (da in einem offenen Apparat ein Herausschleudern der zähflüssigen Masse nicht zu vermeiden ist), der Temperatur des siedenden Wassers aus, so ist die Reaction nach längstens einer Stunde beendet; die Masse erstarrt, theilweise schon im Wasserbad, vollständig beim Erkalten, zu gelben Krystallen. War Jodäthyl im Ueberschuß angewendet worden, so reagirt die Lösung der Krystalle neutral oder sauer; ein Ueberschuß von Nicotin, der an der alkalischen Reaction und am Geruch zu erkennen ist, ist zu vermeiden, da das überschüssige Nicotin des hohen Siedepuncts wegen nicht entfernt werden kann. Gleichzeitig entsteht stets, und zwar in um so größerer Menge, je länger die Einwirkung gedauert, ein rothgefärbtes jodhaltiges Zersetzungsproduct, das beim Lösen in Wasser sich theilweise als harzartiges Pulver zu Boden setzt. Durch Eindampfen oder Verdunsten der wässerigen Lösung wird die neue Jodverbindung wieder als strahlige Krystallmasse er-

*) Diese Annalen LXXX, 349.

halten, doch zersetzt sich dabei, namentlich beim Erwärmen, ein Theil in jene rothe Substanz.

Die erhaltenen Krystalle sind :

Aethylnicotinjodid.

Die Krystalle sind an feuchter Luft zerfliefslich; lösen sich äusserst leicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether. Aus heifser alkoholischer Lösung erhält man die Verbindung beim Erkalten in schönen, zu Warzen gruppirten, farblosen Säulen; ebenso wenn man Nicotin und Jodäthyl mit Alkohol verdünnt auf einander einwirken lässt. Durch absoluten Alkohol können sie von der rothgelben Mutterlauge befreit und, wiewohl nicht ohne Verlust, rein erhalten werden.

I. 1,0670 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 1,0620 Grm. AgJ.

II. 1,0270 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 1,0122 Grm. AgJ.

In 100 Theilen :

	berechnet		gefunden	
			I.	II.
C ₁₄	84	35,43	—	—
H ₁₂	12	5,06	—	—
N	14	5,90	—	—
J	127,1	53,61	53,81	53,28
	<hr/> 237,1	<hr/> 100,00.		

Die Verbindung hat daher die Formel :

Aethylnicotinbromid.

Bromäthyl wirkt auf Nicotin eben so energisch ein, wie Jodäthyl; schon in der Kälte entsteht allmählig eine untere Oelschicht, die beim Erhitzen rasch zunimmt und bei beendeter Reaction schon im Wasserbad zu gelber Krystallmasse

erstarrt. Die Krystalle sind noch zerfließlicher wie das Jodid und selbst in absolutem Alkohol ziemlich löslich.

Aethylnicotin.

Durch Kalilauge wird weder aus dem Jodid noch Bromid die Base abgeschieden; beide Salze können selbst in concentrirter wässeriger Lösung mit starker Kalilauge vermischt werden, ohne daß sich eine ölartige Base abscheidet oder merkbare Zersetzung eintritt. Durch frisch gefälltes Silberoxyd dagegen werden beide unter Erwärmung und Bildung von Jod- oder Bromsilber zersetzt. Man erhält so das Aethylnicotin in wässeriger Lösung. Aus dem reinen Jodid dargestellt ist die Lösung, frisch bereitet, farblos; aus dem rohen Jodid erhält man sie schwach rothgelb gefärbt. Sie reagirt stark alkalisch, wirkt in concentrirtem Zustand auf die Epidermis wie Kalilauge, schmeckt äußerst bitter und besitzt keinen Geruch. Gegen Salzlösungen verhält sie sich wie fixe Alkalien; sie treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus und fällt die Oxyde der Metalle und alkalischen Erden.

Die wässerige Lösung der Base färbt sich schon beim Stehen an der Luft; sie kann weder durch Eindampfen noch durch Verdunsten (selbst im luftleeren Raum) concentrirt werden; sie nimmt dabei eine tief rothbraune Farbe an und scheidet braune zähe Tropfen aus, die in Wasser nur schwierig löslich sind und durchdringend nach faulen Fischen riechen.

Salze des Aethylnicotins.

Die Salze des Aethylnicotins scheinen sämmtlich in Wasser sehr löslich zu seyn; selbst Gerbsäure giebt in der wässerigen Lösung der Base keinen Niederschlag; nur Pikrinsäure erzeugt einen schwefelgelben flockigen Niederschlag.

Das salzsaure Salz wurde durch Verdunsten im luftleeren Raum als strahlige, dem Jodid und Bromid ähnliche Krystallmasse erhalten. Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure wurden als zäher Syrup erhalten, mit einzelnen Krystallparzellen; das essigsaure Salz zeigte keine Spur von Krystallisation.

Die Lösung der Base zieht aus der Luft mit Begierde Kohlensäure an.

Doppelsalze des Aethylnicotins.

Aethylnicotinplatinchlorid. Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen anfangs flockigen, gelben Niederschlag, der bald orangeroth und krystallinisch zu Boden fällt. In heissem Wasser ist er löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in rhombischen, meist zugespitzten Säulen von orangerother Farbe aus. In Alkohol, selbst in siedendem, ist die Verbindung fast unlöslich, unlöslich in Aether.

Nach den Analysen erscheint das gefällte Salz etwas unrein, während das aus Wasser umkrystallisirte rein ist.

Analysen des umkrystallirten Salzes :

- I. 0,8482 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,8246 Grm. CO₂ und 0,3008 Grm. HO.
- II. 0,7474 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2336 Grm. Platin.
- III. 0,6026 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 0,1888 Grm. Platin.

Analysen des gefällten Salzes :

- IV. 0,5362 Grm. Substanz, bei 100° getrocknet und mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5380 Grm. CO₂ und 0,1972 Grm. HO.

- V. 0,5524 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,5540 Grm. CO₂ und 0,2064 Grm. HO.
- VI. 0,5584 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1746 Grm. Platin.
- VII. 0,3634 Grm. über Schwefelsäure getrockneter Substanz gaben 0,1146 Grm. Platin.
- VIII. 1,0748 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,3350 Grm. Platin.

(Die Bestimmungen I bis VII beziehen sich auf das Product der Behandlung von Nicotin mit Jodäthyl; Nr. VIII auf die aus Bromäthyl und Nicotin erzeugte Base.)

Wir stellen die auf 100 berechneten Resultate dieser Analysen zusammen mit den nach der Formel :

berechneten Zahlen :

	berechnet		gefunden							
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C ₁₄	84	26,65	26,61	—	—	27,36	27,35	—	—	—
H ₁₂	12	3,81	3,94	—	—	4,08	4,15	—	—	—
N	14	4,44	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl ₃	106,5	33,79	—	—	—	—	—	—	—	—
Pt	98,7	31,31	—	31,26	31,33	—	—	31,27	31,53	31,17
	315,2	100,00.								

Aethylnicotinogoldchlorid. Goldchlorid giebt mit der salzsauren Lösung der Base einen schwefelgelben Niederschlag, der aus heißer wässriger Lösung beim Erkalten in prachtvollen goldgelben Nadeln erhalten wird.

I. 0,4950 Grm. Substanz gaben 0,2172 Grm. Gold.

II. 0,7788 „ „ „ 0,3426 „ „

Theorie		Versuch	
		I.	II.
C ₁₄	84	18,71	—
H ₁₂	12	2,67	—
N	14	3,12	—
Cl ₄	142	31,63	—
Au	197	43,87	43,99
	449	100,00.	

Aethylnicotinpalladiumchlorür. Palladiumchlorür giebt mit der salzsauren Lösung der Base keinen Niederschlag; beim Verdampfen erhält man eine braune gummiartige Masse, die in Alkohol gelöst bei freiwilligem Verdunsten große rhombische Tafeln von brauner Farbe hinterläßt.

Aethylnicotinquecksilberchlorid. In der salzsauren Lösung der Base giebt Quecksilberchlorid einen weissen flockigen Niederschlag, der bald harzartig zusammenballt und beim Erwärmen schmilzt. In siedendem Wasser ist er löslich; bei längerem Stehen scheiden sich dann schneeweisse, zu Warzen gruppirte Krystalle aus, die mit kaltem Wasser ausgewaschen werden können.

I. 0,8862 Grm. Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,5002 Grm. CO₂, 0,1799 Grm. HO und 0,4798 Grm. Quecksilber.

II. 0,2686 Grm. Substanz gaben 0,2792 Grm. AgCl.

Auf 100 berechnet :

Theorie		Versuch
C ₁₄	84	15,22
H ₁₂	12	2,17
N	14	2,54
Cl ₄	142	25,72
Hg ₃	300	54,35
	552	100,00.

Das Salz hat demnach die Formel :

Es ist kaum nöthig zu bemerken, daß die gegebenen Formeln eben so gut zu der verdoppelten Formel des Nicotins passen, als zu der einfachen.

Ist Nicotin = $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}$, so ist :

Ist Nicotin = $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$, so ist :

Dagegen finden wir in den einfacheren Formeln der Doppelverbindungen, und namentlich im Jodgehalt des Aethylnicotinjodids, weitere Stützen für die einfachere Formel des Nicotins.

Wenn man das trockene Aethylnicotinjodid in einer Retorte rasch erhitzt, so schmilzt es unter geringer Bräunung und es destillirt eine milchig trübe Flüssigkeit über, die lebhaft nach Nicotin riecht. Beim Schütteln mit einer Säure verschwindet der Geruch des Nicotins und tritt deutlich der des Jodäthyls auf. Das Aethylnicotinjodid zerfällt also beim Erhitzen in Jodäthyl und Nicotin. Gleichzeitig scheint ein Theil des Jodids unverändert überzudestilliren; im Retortenhals sammelt sich nämlich eine zähe braune Flüssigkeit, in der sich gelbe Krystalle bilden, die das unveränderte Jodid sind. Offenbar wirken die Dämpfe des Jodäthyls und Nicotins auf einander ein und reproduciren das Jodid.

Daß aus der Lösung des Jodids und des Bromids durch Kalilauge die Base nicht abgeschieden wird, ist oben schon erwähnt worden, und es erscheint dieß als wesentlicher Unterschied der neuen Base von dem Nicotin, das, obgleich in

Wasser löslich, doch durch Kalilauge aus seinen Salzen als Oel abgeschieden wird. Diefs, die eben beschriebene Zersetzung des Jodids beim Erhitzen, die Geruchlosigkeit der Base und die Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze, von denen das Bromid und Jodid namentlich in deutlichen Krystallen erhalten wurde, führt zu der Ansicht, dafs das Aethylnicotin der vierten der Hofmann'schen Reihen angehört, d. h. dafs es zum Nicotin in ähnlichem Verhältnifs steht wie das Teträthylammonium z. B. zum Triäthylamin. Nochmalige Behandlung der Base mit Jodäthyl mufste darüber Aufschlufs geben. Fand nämlich das eben erwähnte Verhältnifs statt, so konnte, bei nochmaliger Behandlung mit Jodäthyl, kein weiteres Aequivalent Aethyl mehr aufgenommen werden, es mufste vielmehr dasselbe Salz entstehen, wie bei Behandlung des Nicotins selbst mit Jodäthyl.

Es wurde zu dem Zweck eine möglichst concentrirte Lösung der Base dargestellt und mit Jodäthyl in einer zugeschnittenen Röhre erhitzt. Nach einstündiger Einwirkung war die alkalische Reaction verschwunden; man schmolz die Röhre wieder zu und liefs sie während mehrerer Tage der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt; dessen ungeachtet war nur das frühere Jodid wieder erzeugt worden, wie folgende Platinbestimmung zeigt :

0,4772 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Platinsalzes gaben 0,1486 Grm. Platin.

Es entspricht diels in 100 Theilen : Pt 31,14

Aethylnicotinplatinchlorid verlangt : 31,31.

Es hätte danach erwartet werden dürfen, dafs das Aethylnicotin beim Erhitzen (ähnlich wie diels Hofmann bei seinen Ammoniumbasen beobachtet) zerfallen würde in Nicotin und ölbildendes Gas, und es wäre diels keine geringe Stütze für die einfachere Formel ($C_{10}H_7N$) des Nicotins

gewesen. Die Zersetzung scheint aber eine andere zu seyn.

Erhitzt man nämlich eine wässrige Lösung der Base, so trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich ein tief roth-braunes Oel aus; bei der Destillation erhält man braune Oeltropfen und eine wässrige, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit von in durchfallendem Licht tiefrother, in auffallendem grün irisirender Färbung. Beide färben die Haut gelb und riechen höchst durchdringend nach faulen Fischen. Leider haben wir bis jetzt weder die so erhaltene Base, noch eins ihrer Salze in genügender Reinheit erhalten können.

Dieselbe Zersetzung erleiden das Jodid und Bromid beim Erhitzen mit Kali und, wiewohl langsamer, die Lösung der Base beim Stehen an der Luft und selbst beim Verdunsten im luftleeren Raum.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen halten wir für erwiesen, daß die von uns beschriebene Base das höchste durch Jodäthyl erzeugbare Substitutionsproduct des Nicotins ist, so daß also das Nicotin — wenn die einfachere Formel: $C_{10}H_7N$ für dasselbe angenommen wird — der dritten der Hofmann'schen Reihen zugehört; daß es eine Nitrilbase ist, in welcher der Kohlenstoff und Wasserstoff ($C_{10}H_7$) die Rolle der drei Aeq. H des Ammoniaks spielt. In welcher Weise diese $C_{10}H_7$ im Nicotin gruppirt anzunehmen sind, darüber konnte der eingeschlagene Weg keine Auskunft geben und enthalten wir uns aller Vermuthungen.