

geringem Glanz ab. Das Silbersalz der gewöhnlichen Valeriansäure verhält sich nach Erlenmeyer und Hell in dieser Beziehung gerade entgegengesetzt, indem es aus neutraler Lösung in kleinen dendritischen Fäden, aus der mit Essigsäure versetzten Lösung dagegen in breiten glänzenden Blättchen krystallisirt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz mit Lebhaftigkeit und hinterläßt metallisches Silber von blendender Weifse. Die Silberbestimmung entspricht der obigen Formel.

0,2365 Grm. hinterließen 0,1215 Silber.

In 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet für
Ag	51,37	$C_5H_9O_2Ag$ 51,67.

St. Petersburg, 2/14. Mai 1872.

Zur Kenntnifs des Nicotins;

von Dr. H. Weidel.

(Der kaiserlichen Academie der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung am 20. Juni 1872.)

(Eingelaufen den 6. November 1872.)

Diamine scheinen als Naturproducte sehr selten zu sein, wenigstens kennt man bis jetzt nur zwei derselben, das Nicotin und das Spartein.

Wenn unsere Kenntnisse über diese Basen noch ziemlich lückenhaft sind, so rührt das wohl vornehmlich daher, daß sie theure Präparate sind, von denen man nicht oft größere Mengen zur Verfügung hat.

Um so mehr bin ich daher Herrn Ministerialsecretär K o s c h zu Dank verpflichtet, welcher die Güte hatte, mir mehrere Unzen Nicotin für eine nähere Untersuchung zu überlassen.

Eine andere Quantität, die zu benutzen mir Herr Professor Hlasiwetz freundlichst erlaubte, war vor längerer Zeit schon der Sammlung des hiesigen Laboratoriums von Herrn Hofrath v. Schrötter einverleibt worden.

In der Literatur über das Nicotin finden sich bis auf die neuere Zeit nur Verbindungen desselben angeführt, welche seine Formel $C_{10}H_{14}N_2$ als die eines tertiären Diamins beweisen :

Salze, Doppelsalze, Paarungen mit den Haloïdverbindungen der Alkohol- und Säureradicalen, und ein Bromsubstitutionsproduct mit Br_2 statt H_2 , welches die Verbindungsfähigkeit des ursprünglichen Nicotins noch ganz zu besitzen scheint *).

Nur die letzte Untersuchung, die darüber vorliegt, lieferte auch ein charakteristisches Zersetzungsproduct.

Huber **) oxydirte das Nicotin mit Chromsäure und erhielt eine Säure, die er in einer späteren Mittheilung ***) als Pyridincarbonsäure bezeichnete. Aus dieser konnte er eine flüchtige Base von der Formel C_5H_5N (Pyridin) gewinnen.

Huber's Mittheilungen sind indefs nur sehr kurze Notizen, denen keine Zahlen beigegeben sind; auch ist nicht angeführt, wie man nach der Oxydation zu verfahren habe, um die Pyridincarbonsäure abzuscheiden.

Ich mußte indefs auf Huber's Versuche zurückkommen und sie wiederholen, nachdem ich selbst durch Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure eine stickstoffhaltige Säure erhalten hatte, die etwas ungewöhnliche Verbindungsverhältnisse zeigt.

*) Eine sehr vollständige Zusammenstellung der Nicotinverbindungen geben A. und Th. Husemann in ihrem vortrefflichen Werke „über die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht.“

) Diese Annalen **141, 277.

***) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 849.

Auf die ausführliche Untersuchung dieser Säure habe ich auch den grössten Theil meines Materials verwendet *), nachdem mir andere Zersetzungsversuche keine brauchbaren Resultate ergeben hatten; so die Einwirkung des Monochlor-essigäthers bei erhöhtem Druck und Temperatur (mit Methylamin liefert dieser Aether bekanntlich Sarkosin; Volhard), dann die Einwirkung von Phosphorchlorür und Acetylchlorid (eine Wiederholung der Hofmann'schen Reaction); die Uebertragung des von Werthheim beim Coniin angewandten Verfahrens, mit salpetriger Säure Azoconhydrin und daraus mit wasserfreier Phosphorsäure Conylen zu erhalten, auf das Nicotin; endlich die Umsetzung von salpetrigsaurem Baryt mit schwefelsaurem Nicotin zu einem salpetrigsauren Nicotin, welches in der Hitze in Stickstoff und eine alkoholähnliche Verbindung hätte zerfallen sollen.

Die ersten drei Reactionen führten nur zu harzigen Massen, aus denen reine Verbindungen nicht darzustellen waren; bei letzterer aber wurde der grösste Theil des Nicotins unverändert wieder erhalten.

Nicotinsäure.

Die Einwirkung der Salpetersäure auf das Nicotin ist bisher sehr unvollkommen studirt *); gleichwohl ist es nicht schwer zu finden, daß das Endproduct dieser Oxydation eine Säure ist, die fast ohne die Bildung von secundären Producten,

*) Dasselbe hatte mir nach der Destillation im Wasserstoffstrom bei der Analyse ergeben :

0,2855 Grm. Substanz gaben 0,7751 Kohlensäure und 0,2295 Wasser; daraus

	Gefunden	$C_{10}H_{14}N_2$
C	74,04	74,07
H	8,95	8,64.

**) Vgl. hierüber Gmelin 3, 214.

und in nahezu der aus der Formel dieser Säure berechneten Menge erhalten wird.

Ich nenne die Verbindung eine Säure, weil sie sauer reagirt und stark sauer schmeckt; allein sie hat nach Art der Amidosäuren auch das Vermögen, sich starken Säuren gegenüber basisch zu verhalten, und in der That gewinnt man sie zunächst in der Form einer Verbindung mit Salpetersäure.

Nach der folgenden Vorschrift wird man sie stets leicht darstellen können :

Man tröpfelt in 25 Theile gut abgekühlter rauchender Salpetersäure, die sich in einem geräumigen Kolben befindet, unter fortwährendem Schwenken 1 Theil Nicotin ein, mit der Vorsicht, die Reaction nicht allzu heftig werden zu lassen, und nöthigenfalls den Kolben neuerdings durch Eiswasser abzukühlen. (Bei Anwendung dieser verhältnißmäfsig grossen Menge Salpetersäure ist verhindert, dafs sich als nächstes Product eine harzige Masse bildet, welche sich nur sehr unvollständig weiter oxydiren läfst.)

Man läfst, nachdem alles Nicotin eingetragen ist, ganz allmählig den Kolben eine Temperatur von 20 bis 25° annehmen, worauf sich eine heftige, ziemlich stürmisch verlaufende Reaction einstellt, die von einer massenhaften Entwicklung rother Dämpfe begleitet ist. Wenn sie fast zu Ende ist, wird die Flüssigkeit so lange gekocht, bis sie ihre gelbrothe Farbe verloren und eine weingelbe angenommen hat; man bringt nun alles in eine Schale und dampft auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups ein.

In der Regel beginnt schon nach einigen Stunden eine rasch fortschreitende Krystallisation körniger Krystalle, die zuletzt die Flüssigkeit breiig erfüllen.

Man saugt mittelst einer Bunsen'schen Pumpe die

Mutterlauge ab, die nach einer erneuerten Behandlung mit rauchender Salpetersäure noch weitere Mengen liefert *).

Die rohe, fast farblose Krystallmasse besteht nur aus der salpetersauren Verbindung des Oxydationsproducts und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht ganz rein erhalten.

Die reine Verbindung bildet kleine Krystalle, deren Salpetersäuregehalt leicht durch die gewöhnlichen Reactionen zu constatiren ist. Die Analysen derselben sind weiter unten angeführt.

Um daraus die organische Säure abzuscheiden, benutzt man ihre Fähigkeit, mit Silber eine unlösliche Verbindung einzugehen. Man sättigt die noch warme Lösung der Salpetersäureverbindung mit Ammoniak ab, wobei die Flüssigkeit, wenn die Substanz nicht ganz rein war, schwach gelb wird und einen moschusähnlichen Geruch annimmt.

Hierauf versetzt man dieselbe mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis in einer filtrirten Probe kein Niederschlag mehr entsteht, bringt die breiig gewordene Masse auf ein Leinwandfilter, wäscht etwas nach, und preßt zuerst mit der Hand, zuletzt in einer Schraubepresse trocken.

Dann zerreibt man den Prefskuchen mit Wasser in einer Reibschale zu einem gleichmäßigen Schlamm, verdünnt etwas, erhitzt und zersetzt mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelsilber abfiltrirte wasserklare Flüssigkeit braucht nicht weit eingedampft zu werden, um bald zu krystallisiren. Es schießen meist concentrisch gruppirte Krystallbüschel an, die man nöthigenfalls mit Thierkohle völlig entfärben kann.

*) Die schon von Henry gemachte Beobachtung, dafs bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure keine Oxalsäure entsteht, ist vollkommen richtig.

Die Nicotinsäure krystallisirt gut und so vollständig, dafs die Mutterlaugen nur wenig mehr enthalten. Sie hat folgende Eigenschaften : Ihr Geschmack ist stark und rein sauer; kaltes Wasser löst wenig, siedendes völlig, Alkohol beim Kochen leicht, Aether fast gar nicht. Beim Erhitzen schmilzt sie und ist vollständig sublimirbar. Sie zersetzt mit Leichtigkeit die kohlen-sauren Salze, und in ihrer wässerigen Lösung entstehen mit Metallsolutionen Niederschläge nur dann, wenn sie zuvor durch ein Alkali abgesättigt wurde; nur eine Silber-solution giebt auch ohne Absättigung eine weifse Fällung. Beim Erhitzen mit Kalk entwickelt sich sofort der penetrante Geruch des Dippel'schen Thieröls. Die Nicotinsäure besitzt kein Krystallwasser.

Ihre Analysen führen zu der Formel $C_{10}H_8N_2O_3$.

- I. 0,2991 Grm. Substanz gaben 0,6497 Kohlensäure und 0,1116 Wasser.
 II. 0,2747 Grm. Substanz gaben 0,5944 Kohlensäure und 0,1072 Wasser.
 III. 0,2649 Grm. Substanz gaben 0,5735 Kohlensäure und 0,0948 Wasser.
 IV. 0,2592 Grm. Substanz gaben 0,5586 Kohlensäure und 0,0935 Wasser.
 V. 0,2938 Grm. Substanz gaben 36,0 CC. Stickstoff bei 16,6° C. und 739,9 MM.
 VI. 0,2817 Grm. Substanz gaben 34,1 CC. Stickstoff bei 17,2° C. und 748,2 MM.
 VII. 0,2976 Grm. Substanz gaben 37,4 CC. Stickstoff bei 22,9° C. und 746,1 MM.
 VIII. 0,2685 Grm. Substanz gaben 33,6 CC. Stickstoff bei 22,5° C. und 748,1 MM.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	59,24	59,02	59,06	58,78	—	—	—	—
H	4,15	4,35	3,98	4,01	—	—	—	—
N	—	—	—	—	13,86	13,63	13,91	13,91.

Die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ verlangt in 100 Theilen :

		Gefunden im Mittel
C	58,82	59,02
H	3,92	4,12
N	13,72	13,87.

Salpetersäureverbindung. — Sie entsteht direct durch Auflösen der Nicotinsäure in warmer Salpetersäure von gewöhnlicher Concentration. Beim Auskühlen der Lösung schieft die Verbindung in farblosen Krystallblättern oder kurzen Prismen an, die man auf einer feinen Thonplatte von der sauren Lauge befreit.

Ihre Zusammensetzung ist die gleiche, wie die jener Verbindung, die aus der Oxydation des Nicotins hervorgeht.

Bei den nachstehenden Analysen sind die mit IV. und VIII. bezeichneten die des durch Auflösen der Nicotinsäure in Salpetersäure erhaltenen Salzes.

- I. 0,345 Grm. Substanz gaben 0,5132 Kohlensäure und 0,1063 Wasser.
- II. 0,2797 Grm. Substanz gaben 0,4100 Kohlensäure und 0,0846 Wasser
- III. 0,3135 Grm. Substanz gaben 0,4635 Kohlensäure und 0,0913 Wasser.
- IV. 0,2954 Grm. Substanz gaben 0,4364 Kohlensäure und 0,0873 Wasser.
- V. 0,2724 Grm. Substanz gaben 39,0 CC. Stickstoff bei 17,0° C. und 748,7 MM.
- VI. 0,2350 Grm. Substanz gaben 33,7 CC. Stickstoff bei 16,3° C. und 749,3 MM.
- VII. 0,3015 Grm. Substanz gaben 44,1 CC. Stickstoff bei 16,8° C. und 746,5 MM.
- VIII. 0,2833 Grm. Substanz gaben 41,2 CC. Stickstoff bei 18,4° C. und 748,5 MM.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C	40,54	39,98	40,32	40,29	—	—	—	—
H	3,42	3,35	3,24	3,28	—	—	—	—
N	—	—	—	—	15,99	16,45	16,67	16,49.

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 0,3800 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0350 Wasser.
 II. 0,3135 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0773 Wasser.

	I.	II.
H ₂ O	9,21	9,5.

Salzsäureverbindung. -- Warme concentrirte Salzsäure löst Nicotinsäure und liefert ziemlich leicht diese Verbindung, die je nach der Concentration entweder als sandiges Krystallmehl, oder in der Form ziemlich regelmäfsig ausgebildeter prismatischer Krystalle erhalten wird.

Die Analyse ergab :

- I. 0,4131 Grm. Substanz gaben 0,3710 Kohlensäure und 0,1342 Wasser.
 II. 0,2896 Grm. Substanz gaben 27,4 CC. Stickstoff bei 15,6° C. und 749,5 MM.
 III. 0,3541 Grm. Substanz gaben 0,3485 Chlorsilber.

In 100 Theilen :

C	46,50
H	3,61
N	10,91
Cl	20,15.

Verbindung mit Bromwasserstoff. -- Sie entsteht wie die vorige und theilt auch die äufseren Eigenschaften derselben.

Die Analyse ergab :

- I. 0,3144 Grm. Substanz gaben 0,3181 Kohlensäure und 0,0919 Wasser.
 II. 0,3363 Grm. Substanz gaben 25,1 CC. Stickstoff bei 16° C. und 748,7 MM.
 III. 0,4962 Grm. Substanz gaben 0,4339 Bromsilber.

In 100 Theilen :

C	37,14
H	3,25
N	8,57
Br	37,21.

Verbindung mit Schwefelsäure. -- Sie wird aus einer Lösung von Nicotinsäure in Schwefelsäure, die mit ihrem

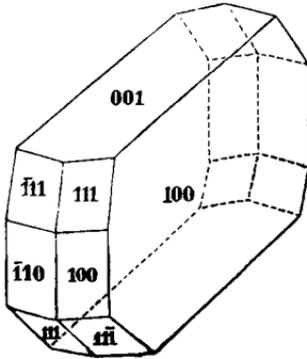
gleichen Volum Wasser verdünnt ist, durch Weingeist farblos krystallinisch gefällt. Sie ist aufserordentlich löslich in Wasser und läfst sich darum ohne Weingeistzusatz kaum umkrystallisiren.

Salzsaures Platindoppelsalz. — Diese prachtvoll krystallisirende Doppelverbindung entsteht, wenn man einer Lösung von Nicotinsäure in Salzsäure eine concentrirte Lösung von Platinchlorid zumischt. Nach einiger Zeit beginnt die Bildung aufserordentlich schön ausgebildeter, grofser, orangerother Krystalle, welche Herr Prof. Ditscheiner zu messen die Güte hatte.

Krystalssystem : schief prismatisch.

$$a : b : c = 1,6233 : 1 : 1,8251, \alpha c = 73^{\circ}55'.$$

Beobachtete Flächen : 111, $\bar{1}11$, 100, 001, 110.



	Beobachtet	Berechnet
001 : 100	= 106°5'	—
100 : 110	= 57 20*	—
111 : 001	= 71 20*	—
111 : 100	= —	67°7'
$\bar{1}11$: 100	= 113 0	112 53
$\bar{1}11$: 001	= 58 0	57 35
$\bar{1}11$: $\bar{1}00$	= —	55 0
$\bar{1}11$: $\bar{1}11$	= 57 40	57 53
100 : $\bar{1}11$	= —	115 0
111 : $\bar{1}10$	= —	27 10
$\bar{1}11$: $\bar{1}10$	= —	23 37
$\bar{1}11$: $\bar{1}1\bar{1}$	= —	93 16
111 : $\bar{1}1\bar{1}$	= —	107 32
$\bar{1}00$: 001	= 73 40	73 55
001 : $\bar{1}10$	= 81 30	81 24
110 : $\bar{1}10$	= 65 20	65 21
110 : $\bar{1}10$	= —	114 40

Die Analyse ergab :

I. 0,3892 Grm. Substanz gaben 0,3346 Kohlensäure und 0,0723 Wasser.

- II. 0,3434 Grm. Substanz gaben 0,2895 Kohlensäure und 0,0709 Wasser.
 III. 0,4188 Grm. Substanz gaben 20,7 CC. Stickstoff bei 22,3° C. und 746,2 MM.
 IV. 0,5752 Grm. Substanz gaben 0,7359 Chlorsilber.
 V. 0,5052 Grm. Substanz gaben 0,6428 Chlorsilber.
 VI. 1,0474 Grm. Substanz gaben 0,3073 Platin.
 VII. 0,8525 Grm. Substanz gaben 0,2493 Platin.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	23,45	22,99	—	—	—	—	—
H	2,12	2,00	—	—	—	—	—
N	—	—	5,49	—	—	—	—
Pt	—	—	—	—	—	29,34	29,25
Cl	—	—	—	31,65	31,48	—	—

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 0,8432 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0546 Wasser.
 II. 1,4432 Grm. Substanz verloren bei 110° 0,0937 Wasser.

In 100 Theilen :

	I.	II.
H ₂ O	6,47	6,49.

Erste Silberverbindung. — Ist der undeutlich krystallinische weiße Niederschlag, den Silbernitrat in der sauren Lösung der Nicotinsäure hervorbringt. Er ist lichtbeständig, kann aber nicht ohne Verlust lange gewaschen werden.

Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab :
 0,3118 Grm. Substanz gaben 0,2456 Kohlensäure und 0,0435 Wasser.
 0,5006 Grm. Substanz gaben 0,2397 Silber.
 0,3051 Grm. Substanz gaben 22,3 CC. Stickstoff bei 22,3° C. und 741,5 MM.

In 100 Theilen :

C	21,48
H	1,55
N	8,32
Ag	47,88.

Zweite Silberverbindung. — Sie entsteht, wenn man eine mit Ammoniak abgesättigte Nicotinsäurelösung mit Silbernitrat versetzt, und stellt einen voluminösen, aufgequollenen, in Wasser schwer löslichen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag dar.

Die bei 110° getrocknete Substanz ergab folgende Zusammensetzung :

0,4235 Grm. Substanz gaben 0,2874 Kohlensäure und 0,0423 Wasser.

0,4235 Grm. Substanz gaben 0,2766 Silber.

0,3875 Grm. Substanz gaben 0,2520 Silber.

In 100 Theilen :

C	18,52	—
H	1,11	—
Ag	65,31	65,64.

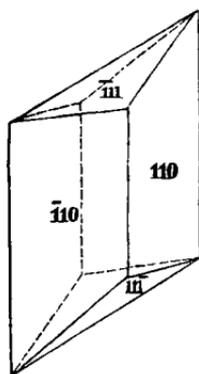
Kalkverbindung. — Nächst dem Platindoppelsalz ist diese Kalkverbindung die schönste, welche die Nicotinsäure liefert. Sie kann dargestellt werden entweder durch directes, genaues Absättigen einer Nicotinsäurelösung mit Kalkmilch, oder durch Vermischen einer durch Ammoniak abgesättigten Nicotinsäurelösung mit einer concentrirten Chlorcalciumlösung.

Wenn die Flüssigkeiten concentrirt waren, so bilden sich dann, und zwar ziemlich bald, kleine, aber sehr rein ausgebildete, farblose, schiefe Prismen. War dagegen die Lösung angemessen verdünnt, so entstehen grofse Krystalle von außerordentlicher Schönheit, welche den Längendurchmesser von einem halben Zoll erreichen können.

Einmal gebildet, sind sie im Wasser sehr schwer löslich. Auch die folgenden Angaben über ihre Messung verdanke ich Herrn Professor Ditscheiner.

Krystallsystem : schief prismatisch.

Beobachtete Flächen $\bar{1}11$. 110 .



	Beobachtet	Gefunden
$110 : \bar{1}10 =$	$72^{\circ}50'$	—
$110 . \bar{1}\bar{1}0 =$	$107\ 25$	$107^{\circ}10'$
$110 . \bar{1}11 =$	$82\ 55$	—
$\bar{1}\bar{1}0 . \bar{1}11 =$	$50\ 10$	—
$\bar{1}11 . \bar{1}11 =$	$59\ 40$	$59\ 10$

Die ziemlich stark glänzenden Flächen sind stark gestreift und trübten sich während der Winkelmessung ziemlich beträchtlich, so dafs die gegebenen Winkelwerthe in ihren einzelnen Ablesungen um $\frac{1}{2}$ bis 1 Grad differirten.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz ergab :

- I. 0,3235 Grm. Substanz gaben 0,6036 Kohlensäure und 0,0903 Wasser.
- II. 0,3546 Grm. Substanz gaben 0,6617 Kohlensäure und 0,0910 Wasser.
- III. 0,2886 Grm. Substanz gaben 0,5419 Kohlensäure und 0,0774 Wasser.
- IV. 0,6568 Grm. Substanz gaben 0,1298 Kalk.
- V. 0,4673 Grm. Substanz gaben 0,0898 Kalk.
- VI. 0,7618 Grm. Substanz gaben 0,3593 schwefelsauren Kalk.
- VII. 0,3124 Grm. Substanz gaben 32,8 CC. Stickstoff bei $16,5^{\circ}$ C. und 750,5 MM.

Zu den angeführten Analysen dienten Substanzen von drei verschiedenen Bereitungen.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	50,86	50,89	51,21	—	—	—	—
H	3,10	2,85	2,98	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	12,07
Ca	—	—	—	14,11	13,72	13,87	—

Die Krystallwasserbestimmungen ergaben :

- I. 1,4210 Grm. Substanz gaben bei 115° getrocknet 0,3027 Wasser.
- II. 0,6445 Grm. Substanz gaben bei 115° getrocknet 0,1461 Wasser.

In 100 Theilen :

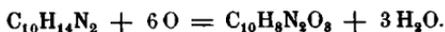
	I.	II.
H ₂ O	22,01	22,66.

Die Verbindungen der Nicotinsäure mit Baryum , Kalium, Natrium krystallisiren viel weniger gut und ich habe sie zur Analyse nicht weiter benutzt.

Ich habe es bis hierher verspart , aus den gefundenen Procenten der analysirten Salze Formeln zu entwickeln, und ich mufs zu den nachstehenden im Voraus bemerken, dafs ich mich zu ihrer Annahme erst entschlossen habe , als ich nach langer Rechnung fand, dafs alle anderen mit den Zahlen für die freie Säure durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Die Verbindungen der Nicotinsäure sind, wenn man die Formel C₁₀H₈N₂O₃ zu Grunde legt, insofern ganz ungewöhnlich, als sie meistens das Verhältnifs von zwei Moleculen Nicotinsäure zu drei Moleculen der damit vereinigten Säuren, Basen oder Salze aufweisen.

Ich darf auch nicht unerwähnt lassen, dafs die Formel C₆H₅NO₂ nur im Stickstoffgehalt wesentliche Differenzen gegen die der Nicotinsäure aufweist. (C₆H₅NO₂ ist nämlich die Pyridincarbonensäure von H u b e r.) Aber diese läfst keine einfache Bildungsgleichung aus dem Nicotin zu, während der Vorgang bei der Bildung einer Säure von der Formel C₁₀H₈N₂O₃ sehr einfach sich ausdrücken läfst durch :



Damit stimmt auch die, wie schon gesagt, reichliche Ausbeute an dieser Verbindung überein, sowie ich deren Formel auch durch die weiter unten beschriebenen Zersetzungen stützen zu können glaube.

In ähnlicher Weise verhalten sich ferner nach Schützenberger (diese Annalen **108**, 347) einige N₂-enthaltende Alkaloide bei der Oxydation mit salpetriger Säure. Sie liefern sauerstoffreichere, wengleich noch basische Verbindungen,

deren Kohlenstoffgehalt derselbe geblieben ist. (Oxy- und Bioxystrychnin und Oxycinchonin.)

Endlich sind auch viele der Verbindungen des Nicotins selbst so abweichend von der gewohnten Art zusammengesetzt, dafs sich diese Abnormalität auf die daraus entstehende Nicotinsäure nur zu übertragen scheint *).

Die folgende Zusammenstellung der gefundenen mit den nach den Formeln $C_6H_5NO_2$ und $C_{10}H_8N_2O_3$ berechneten Zahlen möge darüber urtheilen lassen, ob ich die Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ wählen durfte.

Nicotinsäure, $(C_{10}H_8N_2O_3)$.

	$C_6H_5NO_2$	Gefunden im Mittel	$C_{10}H_8N_2O_3$
C	58,53	59,02	58,82
H	4,06	4,12	3,92
N	11,38	13,87	13,72.

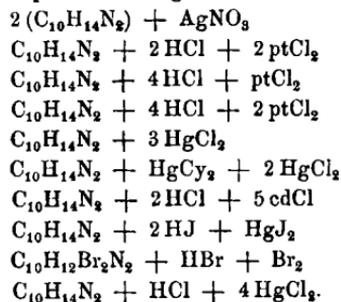
Salpetersäureverbindung, $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3NHO_3$.

	$C_6H_5NO_2 + NHO_3$	Gefunden im Mittel	$2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3NHO_3$
C	38,71	40,28	40,20
H	3,22	3,32	3,18
N	15,05	16,40	16,41.

Die lufttrockene Substanz wäre $2(C_{10}H_8N_2O_3) + 3NHO_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9,35	9,40.

*) Man kennt beispielsweise folgende Verbindungen des Nicotins :



Salzsäureverbindung, 2(C₁₀H₈N₂O₃) + 3HCl.

	C ₆ H ₅ NO ₂ + HCl	Gefunden	2(C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃) + 3HCl
C	42,48	46,50	46,37
H	3,54	3,61	3,66
N	8,26	10,91	10,82
Cl	20,96	20,15	20,57.

Bronwasserstoffsaure Verbindung, 2(C₁₀H₈N₂O₃) + 3HBr.

	C ₆ H ₅ NO ₂ + HBr	Gefunden	2(C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃) + 3HBr
C	35,29	37,14	36,86
H	2,94	3,25	2,91
N	6,86	8,57	8,60
Br	39,21	37,21	36,86.

Salzsaures Platindoppelsalz, 2(C₁₀H₈N₂O₃) + 3HCl + 3ptCl₂.

	C ₆ H ₅ NO ₂ + HCl + ptCl ₂	Gefunden	2(C ₁₀ H ₈ N ₂ O ₃) + 3HCl + 3ptCl ₂
C	21,87	23,22	23,37
H	1,82	2,06	1,85
N	4,25	5,49	5,45
Pt	29,98	29,29	28,84
Cl	32,35	31,56	31,12.

Das lufttrockene Salz hätte die Zusammensetzung



	Berechnet	Gefunden
H ₂ O	6,55	6,48.

Erste Silberverbindung, 2(C₁₀H₇AgN₂O₃) + 3AgNO₃.

	C ₆ H ₄ NO ₂ Ag	Gefunden	2(C ₁₀ H ₇ AgN ₂ O ₃) + 3AgNO ₃
C	31,30	21,48	21,20
H	1,74	1,55	1,23
Ag	46,95	47,88	47,70
N	6,08	8,32	8,65.

Zweite Silberverbindung, 2(C₁₀H₇AgN₂O₃) + 3Ag₂O.

	Gefunden	Berechnet
C	18,52	18,21
H	1,11	1,06
Ag	65,47	65,55.

Kalkverbindung, $2(C_{10}H_7CaN_2O_3) + 3(C_{10}H_6CaN_2O_3)$.

	$C_6H_4CaNO_2$	Gefunden	Berechnet
C	50,70	50,98	51,19
H	2,81	2,94	2,73
N	9,85	12,07	11,94
Ca	14,09	13,90	13,77.

Das lufttrockene Salz wäre

	Gefunden	Berechnet
$2(C_{10}H_7CaN_2O_3) + 3(C_{10}H_6CaN_2O_3) + 19H_2O$		
H_2O	22,33	22,59.

Die Nicotinsäure erleidet eine für ihre Constitution bezeichnende Zersetzung, wenn man ihr Kalksalz mit etwas zugemischtem Aetzkalk trocken destillirt. — Die Operation macht man zweckmäfsig mit nicht zu grofsen Mengen auf einmal.

Man erhält ein bräunliches, trübes, öliges Destillat vom Geruche der Dippel'schen Basen. Dasselbe wurde so gereinigt, dafs man es zuerst mit Wasserdämpfen umdestillirte, aus dem trüben, mit Oeltropfen erfüllten Destillat durch starke Aetzlauge die Base wieder abschied, die durch eine Bürette getrennte, nunmehr schon sehr wenig gefärbte Flüssigkeit mit Aetzkali trocknete und aus einem Retörtchen mit dem Thermometer umdestillirte.

Bis auf einen ganz kleinen Theil ging die neue Base zwischen 115 und 122° über, war vollständig ungefärbt, in Wasser ganz löslich, und ergab bei der Analyse die Procentgehalte des Pyridins.

Auch die übrigen vergleichenden Reactionen bestätigten die Identität mit dieser Verbindung *).

*) Anderson (diese Annalen 75, 82) hatte vermuthet, dafs diese Base Aethylamin sei.

Die Analyse ergab :

0,2345 Grm. Substanz gaben 0,6519 Kohlensäure und 0,1372 Wasser.
0,2173 Grm. Substanz gaben 34,7 CC. Stickstoff bei 21,0° C. und
747,6 MM.

In 100 Theilen :

	Gefunden	C_5H_5N (Pyridin)
C	75,82	75,94
H	6,50	6,32
N	17,88	17,72.

Schlieft man Nicotinsäure mit Wasser und einem Ueberschufs von Brom (etwa ein Theil Nicotinsäure zu fünf Theilen Brom) in eine Röhre ein und erhitzt durch einige Stunden auf 120°, so findet man das Brom zum allergrößten Theil verschwunden, statt desselben am Boden der Röhre ein schweres Oel und darüberstehend eine gelbliche Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre entweicht mit Heftigkeit ein Gas und der Röhreninhalt zeigt nun den bekannten süßlichen Geruch des Bromoforms.

In der That ist es leicht, die ölige Flüssigkeit als Bromoform nach allen ihren Eigenschaften zu erkennen. Die davon getrennte wässrige Lösung giebt beim Eindampfen einen Salzurückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, worin er sehr löslich ist, in vollständig farblosen Krystallhäuten wieder erhalten wurde.

Mit Kalk erhitzt zeigte diese so erhaltene Substanz sofort den Geruch des Pyridins und die Analyse dieser Verbindung erwies sie als bromwasserstoffsäures Pyridin.

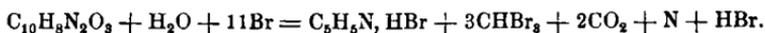
Die bei 100° getrocknete Substanz :

0,5271 Grm. Substanz gaben 0,6177 Bromsilber.
0,3364 Grm. Substanz gaben 0,4678 Kohlensäure und 0,1184 Wasser.
0,4484 Grm. Substanz gaben 35,3 CC. Stickstoff bei 18,5° und 746 MM.

In 100 Theilen :

	Gefunden	$C_5H_5N + HBr$
C	37,75	37,50
H	3,91	3,75
N	8,90	8,75
Br	49,87	50,00.

Die Zersetzung der Nicotinsäure durch Brom bei Gegenwart von Wasser läßt demnach die Gleichung zu :



Die Nicotinsäure wird durch Wasserstoff, der sich aus Natriumamalgam entwickelt, unter Entwicklung eines ammoniakalischen Geruches zersetzt. Das dabei entstehende Product konnte ich inzwischen nicht rein erhalten.

Mit Jodwasserstoffsäure von 1,57 spec. Gewicht mehrere Stunden lang gekocht, blieb die Nicotinsäure als solche unverändert.

Die braune jodhaltige Flüssigkeit gab beim Abdampfen zuerst dunkle metallgrüne Krystalle eines (vielleicht als Superjodid der Nicotinsäure anzusprechenden) Körpers, der sich beim Liegen an der Luft unter Entweichen von Jod in die farblose jodwasserstoffsäure Verbindung der Nicotinsäure verwandelte. Entzieht man im vorhinein der stark jodhaltigen Flüssigkeit mit Aether das Jod, so erhält man sogleich die letztere Verbindung.

Ein Versuch, durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf Nicotinsäure die Anzahl der ersetzbaren OH-Molecule zu bestimmen, hatte kein Resultat. Das Acetylchlorid wirkt auf Nicotinsäure gar nicht ein.

Durfte ich nun nach diesen meinen Erfahrungen die Nicotinsäure als nach der angegebenen Formel zusammengesetzt betrachten, so war das Nicotin im Stande, bei der Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln zwei bestimmte Säuren zu liefern : die *Pyridincarbonsäure* $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2$ und die *Nicotinsäure* $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$.

Ein Vergleich der beiden Säuren, die bei der Zersetzung beide Pyridin liefern, schien mir daher sehr nöthig zu sein,

und ich mußte mich entschließen, auch durch die Oxydation des Nicotins mit Chromsäure die Huber'sche Pyridincarbon-säure zu gewinnen.

Ich habe zu diesem Ende 20 Grm. Nicotin mit 100 Grm. saurem chromsaurem Kali, 200 Grm. Schwefelsäure und 400 CC. Wasser in einer Retorte mit Rückflusskühler so lange gekocht, bis der Geruch des Nicotins auf Zusatz von Kalilauge zu der schliesslich grün gewordenen Flüssigkeit beim Erwärmen nicht mehr auftrat.

Hierauf wurde, da es sich zeigte, dafs die Flüssigkeit noch etwas freie Chromsäure enthielt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um diese zu Chromoxyd zu reduciren.

Das Chromoxyd fällte ich mit Vermeidung eines Ueberschusses durch Natronlauge, filtrirte und dampfte die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur feuchten Salzmasse ein, die ich in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol erschöpfte.

Ich erhielt dadurch, wie ich mich bald überzeigte, die ganze organische Substanz in der alkoholischen Lösung.

Hierauf wurde der Alkohol verjagt und nun gesucht, die wahrscheinlich vorhandene Säure in eine unlösliche Verbindung überzuführen, aus der sie wieder abzuscheiden war. Ein Paar Vorversuche zeigten mir, dafs sich für diesen Zweck eine Kupferverbindung darbietet, die als lichtblauer Niederschlag sofort beim Vermischen meines vom Alkohol befreiten Rückstandes mit Kupfervitriollösung entstand. (Eine mit Aetzkali vorsichtig abgesättigte Nicotinsäurelösung giebt auch mit Kupfervitriollösung einen bläulichen krystallinischen Niederschlag einer Kupferverbindung.

Der gut ausgewaschene Niederschlag wurde dann in warmem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Das Filtrat vom Schwefelkupfer gab nun beim Eindampfen eine Krystallisation, die schon durch ihr Aeufseres lebhaft an rohe Nicotinsäure erinnerte.

Mit Thierkohle gereinigt war die Substanz der Nicotinsäure zum Verwechseln ähnlich, zeigte alle ihre Reactionen, gab mit Leichtigkeit die zwei charakteristischen, schön krystallisirten Verbindungen mit Kalk und Platinchlorid, und endlich zeigten einige quantitative Bestimmungen, dafs das Product der Oxydation des Nicotins mit Chromsäure *identisch* mit dem aus der Salpetersäurebehandlung hervorgehenden, d. h. mit Nicotinsäure sei.

Die Verbrennung der reinen bei 105° getrockneten Säure gab :

0,3115 Grm. Substanz gaben 0,6733 Kohlensäure und 0,1133 Wasser.
0,3019 Grm. Substanz gaben 36,6 CC. Stickstoff bei 21,0° und 754 MM.

In 100 Theilen :

	Gefunden	$C_{10}H_8N_2O_8$
C	58,95	58,82
H	4,04	3,92
N	13,68	13,72.

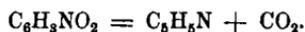
Das bei 110° getrocknete Kalksalz ergab bei der Analyse :
0,3234 Grm. Substanz gaben 0,5959 Kohlensäure und 0,0888 Wasser.
0,5864 Grm. Substanz gaben 0,2973 schwefelsauren Kalk.

II. 0,4683 Grm. Substanz gaben 0,2364 schwefelsauren Kalk.

In 100 Theilen :

	Gefunden	II.	Kalksalz der Nicotinsäure
C	50,25	—	50,57
H	3,05	—	2,63
Ca	14,91	14,85	14,74.

Wenn Huber für seine Säure die Formel $C_6H_5NO_2$ aufstellen konnte, so scheint er dazu durch die Zersetzung seines Productes in Pyridin geleitet worden zu sein. Diese Zersetzung wäre allerdings sehr glatt :



Dieser einfachen Zersetzung widerspricht indess die verhältnismässig geringe Ausbeute an Pyridin.

Ich habe, um mir dieselbe zu erklären, auch das Gas aufgefangen, welches sich während der Zersetzung der Nicotinsäure zu Pyridin constant mit entwickelt, und fand, dafs es fast reiner Stickstoff ist, während der rückständige, von ausgeschiedener Kohle grauweifs gewordene Kalk zum grosfen Theil kohlenauer geworden war.

Es scheint daher, dafs das Molecul der Nicotinsäure eine viel tiefer eingreifende Zersetzung erfährt und nur die Hälfte seines Kohlenstoffgehaltes als Pyridin austritt.

Es ist ferner hervorzuheben, dafs die Formel $C_6H_5NO_2$ von der, die ich auf Nicotinsäure berechnen mufs: $C_{10}H_8N_2O_3$, nur in den Procenten des Stickstoffs erheblich differirt, während Kohlenstoff und Wasserstoff nur wenig verschiedene Beiträge geben.

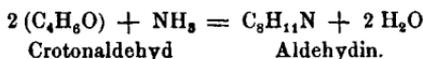
	$C_{10}H_8N_2O_3$	$C_6H_5NO_2$
C	58,82	58,53
H	3,92	4,06
N	13,72	11,38.

Endlich fallen die Stickstoffbestimmungen der Nicotinsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode nicht so genau aus, als nach der Dumas'schen, und es wäre möglich, dafs sich Huber dieser ersteren bedient hat.

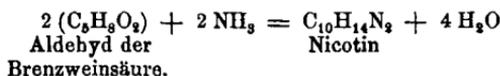
Die eigenthümlichen Verbindungsverhältnisse der Nicotinsäure, die es trotz der Leichtigkeit, mit der sie salzartige Verbindungen bildet, schwer machen, sich auch nur über ihre Basicität ein sicheres Urtheil zu bilden, lassen einen Versuch, sie in einer Structurformel zu gliedern, noch etwas willkürlich erscheinen.

Einen zuverlässigen Anhaltspunkt müfste eine Synthese des Nicotins geben, für die man wahrscheinlich in der Bildung des Aldehydins aus Crotonaldehyd *) ein Vorbild hat :

*) A. Baeyer, Berichte der deutsch.-chem. Gesellsch. 2, 399.



Die Aufgabe, in ähnlicher Weise Nicotin zu erzeugen, dürfte sich lösen lassen, wenn man sich den Aldehyd der Brenzweinsäure verschaffen kann. Dann könnte man haben :



In dieser Richtung gedenke ich meine Versuche fortzusetzen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

Untersuchungen aus Prof. Lieben's Laboratorium an der k. k. Universität zu Prag.

(Der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien vorgelegt in der Sitzung
am 18. Juli 1872.)

1) Berichtigung einiger falschen Angaben über Entstehung von Chloroform;

von *Ag. Belohoubek.*

Bekanntlich hat Prof. Lieben vor einiger Zeit nachgewiesen *), daß reiner Methylalkohol, reine Essigsäure u. s. w. mit Jod und Kali behandelt *kein* Jodoform liefern, während Aethylalkohol, Aldehyd, Aceton u. s. w. unter solchen Umständen Jodoform geben. Es lag nun der Gedanke nahe, daß dieselben Körper, welche die Jodoformreaction zeigen, bei Behandlung mit Chlorkalk Chloroform liefern würden, dagegen

*) Diese Annalen Suppl. 7, 218 u. 377.