

Durch Einwirkung von Natriumsuperoxyd auf Bleioxyd bei Gegenwart von Wasser entsteht nicht das Natriumorthoplumbat, sondern das Metaplumbat,  $\text{PbO}_3\text{Na}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , wie durch die Analyse festgestellt wurde. Die Darstellung des Orthoplumbats,  $\text{Pb}(\text{ONa})_4$ , entsprechend den von Prof. Kassner entdeckten Orthoplumbaten der alkalischen Erden gelang bis jetzt nicht.

Jod wird beim Erhitzen mit Natriumsuperoxyd sehr leicht und rasch in das in Wasser schwer lösliche saure Natriumperjodat  $\text{J}_6\text{O}_6\text{H}_3\text{Na}_2$  übergeführt. Seine Identität wurde durch seine Schwerlöslichkeit, sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, gegen Blei-, Baryum- und Silbersalze festgestellt. Durch Behandeln des normalen Silberperjodats mit Brom, Eindampfen der Lösung zunächst bei ca.  $60^\circ$  und dann im Vacuum wurde die freie Ueberjodsäure,  $\text{HJO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in schön ausgebildeten Krystallen erhalten. Nach dieser Methode entstanden ca. 65 pCt. der theoretischen Ausbeute an Natriumperjodat.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Oxydation von Kohlenstoffverbindungen in alkoholischer Lösung gute Resultate zu versprechen scheint, da Alkohol von Natriumsuperoxyd nicht angegriffen wird, während Aether sich sofort entzündet.

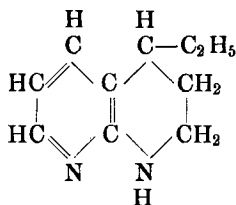
Die Untersuchung der weiteren Verwendung des Natriumsuperoxyds in der Analyse wird fortgesetzt.

### 199. A. Pinner: Ueber Nicotin (Metanicotin).

[7. Mittheilung.]

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 9. April.)

Vor einiger Zeit hatte Hr. Étard in den Compt. rend. zwei Abhandlungen veröffentlicht, in denen er neue Beweise für die Zulässigkeit der von ihm früher aufgestellten Constitutionsformel des Nicotins zu erbringen sich bestrebt. Nach ihm soll nämlich das Nicotin



constituirt sein, d. h. es soll, wenn wir von allen übrigen Eigenthümlichkeiten dieser Formel absehen, das Alkaloïd eine NH-Gruppe enthalten, also eine Imidbase sein, während aus allen sonst bekannten

Eigenschaften des Nicotins dasselbe als Nitrilbase aufgefasst werden muss. Um nun die Imidnatur des Nicotins zu erweisen, hat Hr. Étard Acidylderivate desselben darzustellen gesucht. In der ersten dieser Abhandlungen (Bd. 117, S. 170) beschreibt er eine sog. Acetylverbindung, von welcher er ein amorphes Platinsalz analysirt hat, das die für eine einheitliche Verbindung kaum mögliche Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_4H_6O_3 \cdot HCl \cdot PtCl_4$  besitzen sollte. Ueber diese Verbindung habe ich bereits in einer kurzen Notiz (Ber. 26, 2135) mich ausgesprochen. In der zweiten Abhandlung jedoch (Bd. 117, 278) beschreibt Hr. Etard eine Benzoylverbindung des Nicotins, welche er durch Erhitzen von Nicotin mit Benzoylchlorid bis zum Kochpunkte des Letzteren erhalten und von welcher er ein krystallinisches Platinsalz analysirt hat, das die Zusammensetzung  $(C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O)_2 \cdot H_2PtCl_6$  besass. Wenn nun thatsächlich ein Benzoylnicotin von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$  existirte, so war ein sehr erheblicher Beweis für die Imidnatur des Nicotins geliefert, denn Nitrilbasen geben keine Benzoylverbindungen. Freilich habe ich bereits vor 3 Jahren in Gemeinschaft mit Hrn. Wolffenstein eine Verbindung von Nicotin mit Benzoylchlorid  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl$ , wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, erhalten. Diese war jedoch nicht etwa als salzsaures Benzoylnicotin  $(C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O) \cdot HCl$  aufzufassen, da sie durch verdünnte Alkalien in der Kälte nicht zersetzt wird (vergl. Ber. 24, 1376). Um nun Klarheit über die etwaige Imidnatur des Nicotins zu erlangen, habe ich das »Benzoylnicotin« von Étard dargestellt, habe auch thatsächlich eine Verbindung  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$  erhalten, aber bei eingehender Untersuchung gefunden, dass dieselbe nicht Benzoylnicotin ist, sondern die Benzoylverbindung einer mit dem Nicotin isomeren, secundären Base  $C_{10}H_{14}N_2$ . Diese verhältnissmässig leicht aus dem Nicotin entstehende neue Base möchte ich als »Metanicotin« (verändertes Nicotin) bezeichnen, da leider der Name Isonicotin für Verbindungen, welche zum Nicotin in gar keiner Beziehung stehen, bereits verbraucht ist.

Es wurde die Benzoylirung des Nicotins im Allgemeinen nach den etwas ungenauen Angaben von Étard bewirkt, das Product nach der Reinigung als Pikrat analysirt und nachdem constatirt worden war, dass es die von Étard ihm zugeschriebene Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$  besitzt, durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^0$  wieder zersetzt. Bei dieser Temperatur ist die Salzsäure ohne jegliche Einwirkung auf Nicotin. Dadurch wurde neben Benzoësäure das Chlorhydrat der neuen Base erhalten. Aus dem Chlorhydrat wurde die Base, nachdem sie durch Lauge in Freiheit gesetzt war, entweder mit Wasserdämpfen übergetrieben oder mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt und dann destillirt. Die erhaltene Base zeigte

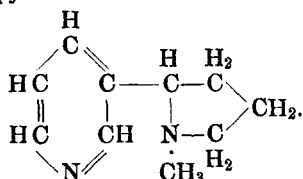
sich nun in jeder Beziehung völlig verschieden von dem Nicotin, wie aus folgender kleinen Tabelle hervorgeht:

	Nicotin	Metanicotin
1. Freie Base, $C_{10}H_{14}N_2$ .	Bei 245° siedendes Oel, in reinem Wasser sehr leicht löslich, durch starke Lauge aus wässriger Lösung abscheidbar, eigenthümlich riechend, aus stark alkalischer Flüssigkeit mit Aether leicht ausschüttelbar, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, sehr stark linksdrehend, liefert nach der Schotten-Baumann'schen Methode keine Benzoylverbindung.	Bei 275–278° siedendes Oel, in reinem Wasser sehr leicht löslich, durch starke Laugen aus wässriger Lösung abscheidbar, riecht schwächer als Nicotin, aus stark alkalischer Flüssigkeit mit Aether sehr schwer ausschüttelbar, mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig, optisch inactiv, lässt sich nach der Methode von Schotten-Baumann sehr leicht benzoyliren.
2. Chlorhydrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ .	Zerfliessliche Krystallmasse, die beim Eindampfen ihrer Lösung unter Zerfall in die Componenten sich zum Theil verflüchtigt.	Zerfliessliche Krystallmasse, die beim Abdampfen ihrer Lösung sich nicht zu verflüchtigen scheint.
3. Platindoppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .	Gelbe Prismen, die bei 250° sich dunkler zu färben beginnen und bei ca. 275° unter Schmelzung sich zersetzen.	Gelbrothe flache Prismen von ganz anderem Habitus, färben sich schon bei ca. 235° dunkler und blähen sich bei ca. 255° unter theilweiser Schmelzung stark auf.
4. Gold-doppelsalz, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ .	Kaum krystallinischer, hellgelber Niederschlag, beginnt bei ca. 165° sich dunkler zu färben und zersetzt sich unter theilweiser Schmelzung bei ca. 190°.	Kurze dicke Prismen, tiefer gelb gefärbt, schmilzt glatt bei 160° zu einer gelbrothen Flüssigkeit und zersetzt sich bei ca. 185° unter Aufschäumen.
5. Pikrat, $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7$ .	Gelbe, stark glänzende kurze Prismen, wasserfrei, schmilzt glatt bei 218°. Scheidet sich sofort auch aus heissen Lösungen krystallinisch ab.	Lange, fadenartig gekrümmte Nadeln, enthält $1H_2O$ , schmilzt wasserhaltig bei 114°, wasserfrei bei 163°, scheidet sich aus heisser Lösung zunächst ölig ab.

Wie man sieht, unterscheidet sich das Metanicotin vom Nicotin hauptsächlich durch seinen weit höhern Siedepunkt, durch seine weit geringere Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und seine geringere Löslichkeit in Aether. Zumeist aber dadurch, dass es eine secundäre Base ist, denn es lässt sich, im Gegensatz zum Nicotin, in alkalischen Flüssigkeiten mittels Benzoylchlorid äusserst leicht in die Benzoylverbindung überführen. Dann ist sein Pikrat sehr leicht von dem des Nicotins zu unterscheiden. Dasselbe kann bequem zur Charakterisirung der Base benutzt werden. Auch das Golddoppelsalz ist recht verschieden von dem des Nicotins.

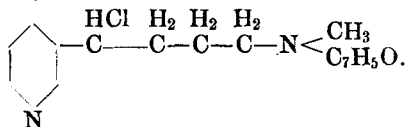
Fragt man sich, wie der Uebergang des tertiären Nicotins in das secundäre Metanicotin zu erklären ist, so sind zwei Möglichkeiten

vorhanden. Wie ich in einer früheren Mittheilung auseinander gesetzt habe, ist durch alle bisher bekannt gewordenen Thatsachen es mehr als wahrscheinlich geworden, dass das Nicotin ein am Stickstoff methylylirtes  $\beta$ -Pyridylpyrrolidin ist:

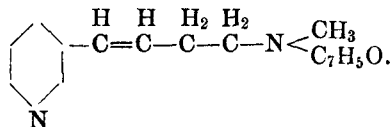


Man kann nun annehmen, dass das methylyrte Pyrrolidin beim Kochen mit Benzoylchlorid in Piperidin übergeführt würde, etwa so wie Pyrrol in Pyridin umgewandelt werden konnte. Alsdann würde das Metanicotin diejenige Constitution besitzen, welche man früher dem Nicotin selbst fälschlicher Weise zugeschrieben hat. Man würde den Beweis dafür auch erbringen können, indem man das Metanicotin mit Natrium und Alkohol reducirt, wobei es in ein Dipiperidyl übergehen müsste.

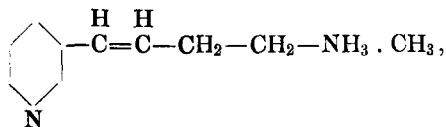
Allein wahrscheinlicher ist die zweite Möglichkeit. Da nämlich wie oben erwähnt Benzoylchlorid schon bei wenig erhöhter Temperatur sich mit Nicotin zu einer durch verdünnte Alkalien in der Kälte nicht zersetzbaren Verbindung vereinigt, da ferner der Pyrrolidinring sehr leicht aufgespalten wird, wie die von Blau isolirten Reductionsproducte beweisen (vergl. diese Berichte 26, 628), so kann man annehmen, dass durch die Vereinigung des Nicotins mit dem Benzoylchlorid eine Aufspaltung des Pyrrolidinringes eintritt und das Additionsproduct  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_7H_5OCl$  die Constitution besitzt:



Durch Erhitzen dieses Products auf nahezu  $200^{\circ}$  (dem Kochpunkt des Benzoylchlorids), wird dasselbe unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt, sodass die Verbindung entsteht:



Wird endlich diese Benzoylverbindung durch Salzsäure zerlegt, so erhält man die secundäre Base:



d. h. Methyl- $\beta$ -Pyridyl- $\delta$ -butylenamin. Eine Unterstützung dieser Annahme hat das optische Verhalten des Metanicotins gebracht. Denn beim Nicotin selbst ist das mit dem Pyridin verbundene Kohlenstoffatom der Träger der optischen Activität, da es das einzige asymmetrische Kohlenstoffatom des Moleküls ist. Durch die Umwandlung des Nicotins in Metanicotin geht aber die Asymmetrie dieses Kohlenstoffatoms verloren. Es musste demnach das Metanicotin optisch inactiv sein. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das optische Verhalten des Metanicotins (neben dem des Nicotins) untersucht worden.

Thatsächlich erwies sich eine ca. zehnprocentige Lösung des Metanicotins völlig indifferent gegen das polarisirte Licht.

Bei dem Interesse, welches die Umwandlung des Nicotins in Metanicotin besitzt, soll nicht nur die neue Base einer eingehenden Untersuchung unterworfen werden, sondern auch das Additionsproduct des Benzoylchlorids mit dem Nicotin nochmals und eingehend studirt werden.

#### Experimenteller Theil.

Um das Nicotin in das Benzoylmetanicotin überzuführen, ist ein grösserer Ueberschuss von Benzoylchlorid erforderlich, sonst erhält man nichts als schwarzes Pech. Man fügt zu in einem langhalsigen, geräumigen Kolben befindlichem Nicotin die doppelte Gewichtsmenge Benzoylchlorid und erhitzt die Masse über freiem Feuer. Bei etwa dem Kochpunkte des Benzoylchlorids tritt in der inzwischen tief-schwarz gewordenen Flüssigkeit unter Entweichen von Salzsäuredämpfen ein Aufschäumen ein. Zur Vollendung der Reaction erhitzt man noch etwa 15 Minuten, so dass die Flüssigkeit in gelindem Sieden bleibt, lässt dann erkalten, übergiesst das Product zur Entfernung von Benzoylchlorid mit Aether und fügt zu der dicken, schwarzen, theerähnlichen Masse etwa 15proc. Salzsäure. In dieser ziemlich concentrirten Salzsäure löst sich das Benzoylmetanicotin ziemlich leicht, während das Benzoylchlorid und seine etwa schon entstandenen Zersetzungsproducte (Benzoësäure, Benzoësäureanhydrid) in dem Aether gelöst bleiben. Nach Entfernung des Aethers schüttelt man noch einmal die saure Flüssigkeit mit Aether aus.

Die so von den nicht basischen Stoffen befreite Lösung ist tief schwarz gefärbt, kann aber sehr leicht gereinigt werden, weil bei der Verdünnung und bei fractionirter Neutralisation zuerst die pechartigen Verunreinigungen niederfallen und durch Filtration der Lösung völlig entfernt werden können.

Man erspart so die von Étard benutzte unzweckmässige Reinigung der stark sauren Flüssigkeit mit Thierkohle. Man verdünnt deshalb die saure, vom Aether getrennte Lösung mit etwa dem doppelten Volum Wasser, filtrirt vom abgeschiedenen Pech und fügt

zum Filtrat vorsichtig und in kleinen Antheilen Natronlauge so lange hinzu, als noch schwarze, pechartige Fällungen dadurch hervorgebracht werden. Sobald die Fällungen hellbraun werden, filtrirt man wieder und setzt nun so lange Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt oder neutral ist. Dadurch fällt das schwach basische Benzoylmetanicotin als honiggelbes dickes Oel nieder und kann leicht im Scheidetrichter, in welchem zweckmässig diese Fällung vorgenommen wird, von der darüber stehenden dünnen Salzlösung getrennt werden. Es ist ein honiggelbes, dickes Oel, schwerer als Wasser und kaum löslich darin, schwer löslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften, löst sich deshalb nur in etwas stärkerer Salzsäure und wird daraus so gut wie vollständig durch Alkalien gefällt, während die Flüssigkeit noch sauer bleibt.

Um ein gut krystallisirendes Salz daraus zu gewinnen, habe ich nicht wie Étard das Platinsalz gewählt, sondern das Pikrat, weil die Platinsalze für Nicotin und dessen nächste Derivate weniger charakteristisch sind als die Pikrate.

Setzt man zur salzsauren Lösung des Benzoylmetanicotins eine kalte Pikrinsäurelösung, so fällt ein gelbes, allmählich erstarrendes Oel nieder. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bildet das Benzoylmetanicotinpikrat  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O \cdot C_6H_3N_3O_7$  zu Warzen vereinigte, dünne flache Prismen, die bei  $128^\circ$  schmelzen und kaum in kaltem, sehr schwer unter Schmelzung in heissem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol löslich sind.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{21}N_5O_8$ .

Procente: C 55.75, H 4.24, N 14.14.

Gef. » » 55.00, » 4.52, » 14.38.

Zur Zerlegung der Benzoylverbindung wurde dieselbe mit der 4—5 fachen Menge concentrirter (25 proc.) Salzsäure in geschlossenem Rohr 12—24 Stunden lang auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit etwas Wasser verdünnt von der abgeschiedenen Benzoösäure abgesaugt, verdampft und der dunkel gefärbte syrupöse Rückstand mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen die freie Base übergetrieben. Da jedoch die Base nur äusserst langsam überging (zum Uebertreiben von einigen Gramm musste man mehrere Tage destilliren), wurde die Base mit Aether auszuschütteln gesucht. Hierbei zeigte sich, dass zunächst der Aether so gut wie nichts von der Base löste, aber als sie eine Zeit lang in der alkalischen Flüssigkeit erhitzt worden war und nun weitere Mengen Alkali zugefügt wurden, schied sich die Base ölig ab und konnte durch grosse Mengen Aether aufgenommen werden. Ob in dem ursprünglichen aus dem salzsauren Salz freigemachten Product etwa das Additionsproduct des Metanico-

tins und Salzsäure  $C_{10}H_{15}ClN_2$  vorliegt, was nach den obigen Ausführungen wohl möglich erscheint, sollen weitere Versuche lehren.

Die mit Wasserdämpfen übergetriebene Base wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und zur Darstellung der verschiedenen Salze benutzt. Die in Aether aufgenommene freie Base schied beim Stehen einige dunkelgefärbte Verunreinigungen ab und konnte, nachdem der Aether abdestillirt worden war, direct bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden.

Das Metanicotin,  $C_{10}H_{14}N_2$ , ist ein bei  $275-278^{\circ}$  (uncorr.) siedendes Oel von schwachem, an Nicotin erinnerndem, aber doch davon verschiedenem Geruch; seine Dämpfe reizen stark zum Husten. Es besitzt stärker basische Eigenschaften als das Nicotin. In reinem Wasser in allen Verhältnissen löslich, wird es durch concentrirte Laugen gerade so wie das Nicotin ölig aus seiner wässrigen Lösung abgeschieden. Es ist schwer in Aether löslich. Es ist optisch inactiv.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2$ .

Procente: C 74.07, H 8.70, N 17.28.

Gef. » » 73.53, » 9.30, » 17.38.

Das Chlorhydrat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ , wurde durch Auflösen des eingedampften und im Trockenraum allmählich erstarrten Rückstandes der Lösung in wenig kaltem absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Es ist eine weisse, hygroskopische, äusserst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösliche Krystallmasse.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ .

Procente: Cl 30.21.

Gef. » » 30.06.

Platindoppelsalz,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ . Setzt man zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats Platinchlorid, so entsteht eine Trübung, welche beim Umrühren sich löst und nach kurzer Zeit schöne, stark glänzende, dicke, flache, gelbrothe Prismen auskrystallisiren lässt. Das Salz ist wenig in Wasser löslich, beginnt oberhalb  $230^{\circ}$  sich dunkler zu färben und zersetzt sich bei ca.  $255^{\circ}$  unter starkem Aufblähen und unter theilweiser Schmelzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot H_2PtCl_6$ .

Procente: C 21.00, H 2.80, Pt 34.21.

Gef. » » 21.09, » 3.16, » 34.12, 34.07.

Das Golddoppelsalz,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ , scheidet sich zunächst ölig, allmählich zu gelben kurzen, breiten, flachen Prismen erstarrend auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats aus. Es ist schwer in Wasser löslich, leichter in heissem Wasser und scheidet sich aus heissem Wasser ebenfalls zunächst ölig

ab. Es schmilzt glatt bei  $160^{\circ}$  und zersetzt sich je nach schnellerem oder langsamerem Erhitzen bei  $175$ — $185^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ .

Procente: Au 46.79.

Gef.       «       » 46.38.

Da das Golddoppelsalz des Nicotins noch nicht beschrieben ist, so sei hier beiläufig erwähnt, dass dasselbe nicht ölig fällt, sondern einen hellgelben, kaum krystallinischen Niederschlag darstellt, der in heissem Wasser sich löst und daraus in kleinen unansehnlichen Warzen krystallisirt (nicht zuerst ölig sich abscheidet). Es färbt sich beim Erhitzen oberhalb  $150^{\circ}$  dunkler, wird allmählich ganz schwarz, und zersetzt sich oberhalb  $180^{\circ}$  unter theilweiser Schmelzung.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HAuCl_4$ .

Procente: Au 46.79.

Gef.       »       » 47.63.

Das Pikrat,  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ , scheidet sich auf Zusatz einer wässrigen Pikrinsäurelösung zur salzsauren Lösung der Base zunächst ölig aus. Allmählich erstarrt es zu grossen Warzen, während zugleich aus der Mutterlauge lange, sehr dünne fadenförmige, in einander verschlungene Nadeln, die wie Algenfäden aussehen, auskrystallisiren. In heissem Wasser, noch mehr in heissem Alkohol leicht löslich, zeigt es beim Erkalten namentlich der wässrigen Lösung dieselbe Erscheinung der erst öligen Abscheidung und nachherigen fadenförmigen Krystallisation. Es enthält 1 Mol. Wasser, welches es bei  $80$ — $90^{\circ}$  verliert. Beim Erhitzen schmilzt das wasserhaltige Salz bei  $114^{\circ}$ , erstarrt allmählich, wenn man die Temperatur nicht schnell steigert, weil es Wasser verliert, und schmilzt dann erst bei  $163^{\circ}$ . Die eigenthümliche Krystallform und das Verhalten beim Erhitzen sind sehr charakteristisch für das Metanicotin.

Analysen: Ber. für  $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2C_6H_3N_3O_7 + H_2O$ .

Procente: C 41.38,       H 3.45,       N 17.55,

Gef.       »       » 41.70, 41.70, » 3.87, 3.60, » 17.36, 17.56.

Ber. Procente:  $H_2O$  2.82.

Gef.       »       » 2.90.

Wird das Metanicotin in Natronlauge gelöst und Benzoylchlorid hinzugefügt, so scheidet sich beim tüchtigen Durchschütteln unter beträchtlicher Erwärmung das Benzoylmetanicotin,  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O$ , als dickes Oel ab. Zur Reinigung wurde es von der Lauge getrennt, mit Salzsäure versetzt und mit Aether geschüttelt, um beigemengtes Benzoësäureanhydrid zu entfernen, alsdann die saure Flüssigkeit alkalisch gemacht, das abgeschiedene Oel in vielem Aether, in welchem es schwer löslich ist, aufgenommen und nach Verjagung des Aethers in Salzsäure wieder gelöst und in das Pikrat übergeführt. Es ist identisch mit dem aus dem Nicotin bereiteten, oben



beschriebenen Benzoylkörper. Denn das Pikrat zeigte alle Eigenschaften, welche die oben beschriebene Verbindung besitzt. Es fiel zunächst ölig, erstarrte sehr langsam zu den charakteristischen Warzen, schmolz bei  $128^{\circ}$ , verhielt sich genau wie jenes in Bezug auf seine Löslichkeit in Wasser und Alkohol und lieferte bei der Analyse recht gut stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{13}N_2 \cdot C_7H_5O \cdot C_6H_3N_3O_7$ .

Procente: C 55.75, H 4.24, N 14.14.

Gef. » » 55.70, » 4.56, » 14.36.

Die Entstehung der beschriebenen Benzoylverbindung auf dem hier angegebenen Wege ist ein vollgültiger Beweis nicht nur für die Imidnatur des Metanicotins gegenüber dem Nicotin, aus welchem bei gewöhnlicher Temperatur eine Benzoylverbindung in keiner Weise zu erhalten ist, sondern auch dafür, dass die bei  $200^{\circ}$  aus Nicotin und Benzoylchlorid entstehende Verbindung nicht etwa Benzoylnicotin ist, welches bei der Zersetzung mit Salzsäure eine Veränderung erleidet, sondern Benzoylmetanicotin. Es erübrigt noch, die Constitution des Metanicotins mit mehr Sicherheit festzustellen. Es bedarf wohl kaum der Erwähnung, dass die hier beschriebenen Verbindungen zu gleicher Zeit aus dem Nicotin und aus dem Metanicotin dargestellt und in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit, Schmelztemperatur etc. direct mit einander verglichen wurden.

## 200. C. F. Cross, E. J. Bevan und C. Beadle: Die natürlichen Oxycellulosen.

(Eingegangen am 19. April.)

### I. Die »Cellulosen« der Gräser.

In einer kürzlich erschienenen Mittheilung<sup>1)</sup> haben wir uns mit der Constitution der Lignocellulosen beschäftigt und gezeigt, dass in der Jutefaser die charakteristischen Keto-*R*-Hexengruppen mit einem Complex verbunden sind, welcher Pentosegruppen in geringem Verhältniss enthält<sup>2)</sup>, hauptsächlich aber aus Oxycellulosen und condensirten Derivaten derselben besteht. Die Furfurol liefernden Gruppen sind hauptsächlich in den letzteren localisirt, welche bei den gewöhnlichen Processen zur Isolirung der Cellulose hydrolysirt und gelöst werden, sich jedoch in der faserigen Gestalt erhalten lassen, wenn man zur Elimination der ungesättigten oder *R*-Hexengruppen die Me-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26.

<sup>2)</sup> Xylose ist aus der Jutefaser isolirt worden, aber die Ausbeute ist gering (1—2 pCt.) (Tollens).