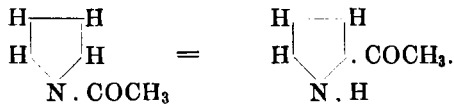


**391. Amé Pictet und P. Crépieux: Ueber Phenyl- und Pyridylpyrrole und die Constitution des Nicotins.**

(Eingegangen am 25. Juli.)

Vor einigen Jahren haben Ciamician und Magnaghi<sup>1)</sup> gezeigt, dass das *n*-Acetylpyrrol, in geschlossener Röhre bei 250—280° erhitzt, sich zum Theil in *c*-Acetylpyrrol (Pyrrolmethylketon) verwandelt. Später lieferten Ciamician und Silber<sup>2)</sup> den Beweis, dass bei dieser Umlagerung die Acetylgruppe die  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff einnimmt:



Auf eine ähnliche Atomwanderung dürfte man auch die von Ciamician und Zanetti<sup>3)</sup> beobachtete Thatsache zurückführen, dass beim Behandeln des Pyrrolkaliums mit Alkyljodiden nicht nur *n*-Alkylpyrrole erhalten werden, sondern auch *c*-Alkylpyrrole, und zwar in um so grösserer Menge, je höher der Kohlenstoffgehalt resp. die Siedetemperatur des angewandten Jodalkyls ist; es ist wohl anzunehmen, dass die so entstehenden, am Kohlenstoff alkylirten Pyrrole als Umlagerungsproducte der zuerst gebildeten *n*-Derivate zu betrachten sind.

Ausser diesen zwei Beobachtungen ist über eine solche Gruppenwanderung vom Stickstoff zum Kohlenstoff bei Derivaten des Pyrrols, welche offenbar ganz analog den Umlagerungen ist, die Hofmann bei den Alkylanilinen und Ladenburg bei den Jodalkylaten der Pyridinbasen studirt haben, in der Literatur nichts Weiteres zu finden. Es erschien uns von Interesse, diese Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, denn in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher die *n*-Derivate des Pyrrols durch Destilliren der schleimsauren Salze der entsprechenden Amine erhalten werden, konnte man hoffen, in derselben ein bequemes Verfahren zu finden, um zu manchen noch unbekanntem *c*-Derivaten des Pyrrols zu gelangen.

Versuche, die wir in dieser Richtung zuerst mit dem *n*-Phenylpyrrol anstellten und welche im gewünschten Sinne verliefen, veranlassten uns, auf diese Weise auch die Darstellung eines *c*-Pyridylpyrrols zu versuchen. Bekanntlich ist nämlich nach den Ansichten von Pinner das Nicotin als das Derivat eines Pyridylpyrrols zu betrachten. Es war die Möglichkeit vorhanden, durch Synthese eines derartigen Körpers einige Anhaltspunkte über die Richtigkeit dieser Auffassung zu gewinnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1828.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 698.

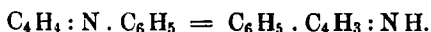
<sup>3)</sup> Diese Berichte 22, 659, 2518.

Im Folgenden theilen wir die ersten Resultate unserer Untersuchung mit, obwohl manche derselben noch der Bestätigung und der Ergänzung bedürfen; wir hoffen sie später vervollständigen zu können.

### $\alpha$ -Phenylpyrrol.

Das  $n$ -Phenylpyrrol entsteht mit einer ziemlich guten Ausbeute durch Destillation des neutralen schleimsauren Anilins. Den Angaben von Köttnitz<sup>1)</sup>, der diesen Körper zuerst auf diese Weise erhielt, können wir hinzufügen, dass das  $n$ -Phenylpyrrol bei 234° siedet, mit den Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig ist und in schönen Tafeln sublimirt; seine alkoholische Lösung färbt nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure einen eingetauchten Fichtenspahn violett.

Wird dieser Körper durch eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhre destillirt, so geht ein Theil davon unverändert über; ein anderer Theil aber (ungefähr ein Drittel) erleidet die erwartete Umlagerung und wird in  $c$ -Phenylpyrrol umgewandelt:



Zur Trennung der beiden Isomeren benutzten wir zuerst die Fähigkeit des  $c$ -Phenylpyrrols, Salze mit den Alkalimetallen zu bilden, und erhitzen das rohe Destillationsproduct, in Benzol oder Toluol gelöst, mit Natrium. Es scheidet sich dann allmählich ein weisses Salz ab, welches, abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure behandelt, sofort das reine  $c$ -Phenylpyrrol liefert. Als die Eigenschaften der neuen Substanz uns aber einmal bekannt waren, fanden wir es bequemer, die beiden Pyrrole durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol oder aus Ligroïn zu trennen. In diesen Lösungsmitteln ist das  $c$ -Derivat viel schwieriger löslich als sein Isomeres, und kann man es so nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation vollkommen rein erhalten.

Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung nach Raoult in Phenollösung führten zur Formel  $C_{10}H_9N$ :

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_9N$ .

Procente: C 83.92, H 6.29, N 9.79.

Gef. » » 83.83, » 6.14, » 9.63.

Molekulargewicht: Ber. 143.

Gef. 133.

Das  $c$ -Phenylpyrrol bildet, aus Alkohol oder Ligroïn umkrystallisirt, farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die sich an der Luft allmählich rosaroth färben. Es schmilzt bei 129° und siedet unter 726 mm Druck bei 271—272°. Es verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und sublimirt in breiten Tafeln. In Alkohol, Aether,

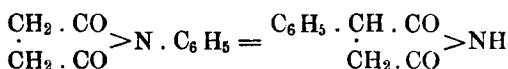
<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 6, 148.

Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich leicht mit einer schwachen violetten Fluorescenz. In Wasser, sowie in Ligroin ist es in der Kälte sehr wenig löslich. Concentrirte Salzsäure und Schwefelsäure nehmen es bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf, die Lösung wird aber beim Erwärmen rothviolet. Die alkoholische Lösung giebt nach Zusatz von Salzsäure eine intensiv violette Fichtenspahnreaction.

Die Constitution dieses Körpers als ein am Kohlenstoff phenylirtes Pyrrol ergibt sich einerseits aus seiner Fähigkeit, mit Kalium und Natrium zu reagiren, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung krystallisirter Salze, andererseits aus seiner Oxydation; durch Behandlung desselben mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bekamen wir nämlich Benzoësäure.

Was aber die Stellung des Phenyls im Pyrrolkern betrifft, so sind wir leider noch nicht in der Lage, zur Entscheidung der Frage ob wir es mit dem  $\alpha$ - oder mit dem  $\beta$ -Phenylpyrrol zu thun haben, einen experimentellen Beweis liefern zu können. Von den Versuchen, die wir zur Aufklärung dieses Punktes angestellt haben, die uns aber bis jetzt nicht zum Ziel führten, möchten wir vorläufig nur einen erwähnen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die  $n$ -Derivate des Succinimids sich eventuell bei hoher Temperatur ebenso umlagern könnten wie diejenigen des Pyrrols, haben wir das Succinanil durch eine schwach glühende Röhre destillirt. Wir hofften so, nach folgender Gleichung



zu einem  $c$ -Phenylsuccinimid zu gelangen, welches nothwendig der  $\beta$ -Reihe hätte angehören müssen; durch Reduction desselben wäre dann das  $\beta$ -Phenylpyrrol entstanden, welches sich als identisch oder isomer mit dem Umlagerungsproducte des  $n$ -Phenylpyrrols hätte erweisen müssen.

Wir erhielten in der That aus dem Succinanil eine in langen weissen Nadeln prachtvoll krystallisirende Substanz; dieselbe erwies sich aber durch ihre Analyse, Schmp. (235<sup>o</sup>) und sonstige Eigenschaften als symmetrischer Diphenylharnstoff:

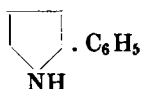
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 73.60, H 5.66.

Gef. » » 73.84, » 5.66.

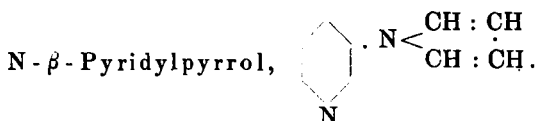
Unsere Versuche, die Stellung des Phenyls in dem von uns erhaltenen Phenylpyrrol experimentell festzustellen, werden wir fortsetzen.

Wir glauben aber, a priori annehmen zu dürfen, dass dasselbe als  $\alpha$ -Phenylpyrrol



zu betrachten ist. Es ist nämlich kein Grund vorhanden, anzunehmen, dass das Phenyl bei der pyrogenen Umlagerung eine andere Stelle einnimmt als das Acetyl. Nun ist, wie oben angedeutet, die  $\alpha$ -Stellung bei dem umgelagerten Acetylpyrrol von Ciamician und Silber streng bewiesen worden, und wir halten die Uebertragung ihrer Schlussfolgerungen auf das Phenylpyrrol für berechtigt.

Dass die Substitutionsproducte in der  $\alpha$ -Stellung des Pyrrolringes bei hoher Temperatur beständiger sind als die in der  $\beta$ -Stellung, beweist übrigens auch die von E. Fischer und T. Schmidt<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, dass das  $\beta$ -Phenylindol, mit Chlorzink auf 170° erhitzt, sich quantitativ in  $\alpha$ -Phenylindol verwandelt.



Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieses Körpers sollte das  $\beta$ -Aminopyridin dienen, welches im vorigen Jahre von A. Philips<sup>2)</sup> im hiesigen Laboratorium, kurze Zeit nachher auch von F. Pollak<sup>3)</sup> erhalten worden ist. Wir bereiteten es nach demselben Verfahren wie die genannten Herren, d. h. durch Ueberführung der Nicotinsäure in ihr Amid und Behandlung desselben mit Kaliumhypobromit. Die Ausbeuten bei dieser Darstellungsweise liessen oft recht viel zu wünschen übrig, sodass wir aus 80 g Nicotinsäure nur 32 g Aminopyridin (52 pCt. der theoretischen Menge) erhielten. Die so gewonnene, prachtvoll krystallisierende Base, besass die von Philips und von Pollak angeführten Eigenschaften.

25 g  $\beta$ -Aminopyridin wurden mit 28 g Schleimsäure gemischt und aus einer Retorte im Sandbade destillirt. Zuerst geht Wasser, dann ein hellgelbes Oel über, und es hinterbleibt wenig eines kohligen Rückstandes.

Das Oel ist ein Gemisch von  $n$ -Pyridylpyrrol mit ziemlich viel unverändertem Aminopyridin. Es wurde zuerst mit wenig Wasser geschüttelt, in welchem das Aminopyridin sehr leicht löslich ist, das Pyrrol dagegen wenig. Das so behandelte Product enthielt aber, wie die Analyse und die Carbylaminreaction zeigten, noch beträchtliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1811.

<sup>2)</sup> Chemiker-Ztg. 18, 642.

<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 45.

Mengen der primären Base. Es wurde nun mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid versetzt und der fractionirten Destillation unterworfen. Auf diese Weise gelang es uns, 8 g reines Pyridylpyrrol zu isoliren.

Das bei dieser Operation entstehende  $\beta$ -Acetaminopyridin siedet bei 326—327° und erstarrt in der Vorlage zu einer weissen Krystallmasse, die am besten aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin umkrystallisirt werden kann. Man erhält so glänzende Blättchen, die bei 131° schmelzen, in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind, in Benzol weniger, in Ligroin gar nicht. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats färbt den Fichtenspahn intensiv orange-gelb, eine Reaction, die auch das salzsaure Aminopyridin zeigt.

Das  $n$ - $\beta$ -Pyridylpyrrol stellt eine ziemlich dünnflüssige, hellgelbe, schwach blau fluorescirende Flüssigkeit dar, welche bei  $-10^{\circ}$  nicht erstarrt und unter 730 mm Druck bei 250.5—251° siedet. Spec. Gew. 1.1044 bei  $\frac{24^{\circ}}{40}$ . Es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, der an den des Benzaldehyds erinnert. An der Luft und am Licht verändert es sich nicht. In Wasser ist es sehr wenig löslich, wird aber von allen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Die ätherische Lösung zeigt eine schwach blaue Fluorescenz. Die alkoholische Lösung färbt den Fichtenspahn blau.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2$ .

Procente: C 75.00, H 5.56, N 19.44.

Gef. » » 75.08, » 5.52, » 19.19.

Von den Salzen des  $n$ -Pyridylpyrrols wurden folgende dargestellt:

Das Pikrat scheidet sich durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und Pikrinsäure als voluminöser Niederschlag ab; es krystallisirt aus Alkohol oder Wasser, worin es in der Kälte sehr schwer löslich ist, in gelben Nadeln vom Schmp. 178°.

Das Platinsalz bildet, aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure umkrystallisirt, kleine hellgelbe Tafeln, die bei 190° unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.91, Pt 26.53.

Gef. » » 5.18, » 26.43.

Das Quecksilbersalz wird aus kochendem Wasser in langen, weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln erhalten.

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats wird durch Chlorzink weiss gefällt, nicht aber durch Chlorcalcium. Goldchlorid scheidet in der Kälte metallisches Gold ab.

Die freie Base verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid, unter Bildung eines aus warmem Alkohol in kleinen

weissen Nadeln krystallisirenden Jodmethylats. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig; es schmilzt bei  $241^{\circ}$  und färbt in alkoholischer Lösung den Fichtenspahn blaugrün.

#### $\alpha$ - $\beta$ -Pyridylpyrrol.

Die Umlagerung durch die Hitze scheint beim *n*-Pyridylpyrrol noch leichter einzutreten als beim Phenylderivat. Das Product der Destillation durch die schwachglühende Röhre bildet ein braunes Oel, welches nach kurzem Stehen fast vollständig erstarrt. Die Reinigung geschah durch Waschen mit kaltem Ligroïn, worin das unveränderte *n*-Pyridylpyrrol leicht löslich ist, Wiederauflösen der Krystalle in Benzol, und Fällen durch Ligroïn. Wir bekamen so eine weisse, unter dem Mikroskop in kleinen Nadeln erscheinende Masse, die den Schmelzpunkt  $72^{\circ}$  zeigte. Der Körper ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig in der Kälte sehr leicht löslich, in Ligroïn dagegen schwer. Von kochendem Wasser wird es langsam gelöst und scheidet sich beim Erkalten in wohlausgebildeten, durchsichtigen Nadeln ab. Aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn kann es ebenfalls umkrystallisirt werden. Die Lösungen in Alkohol und Aether zeigen eine blaue Fluorescenz.

Wird eine minimale Menge der Base mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung erwärmt, so tritt eine orangerothe Färbung auf. Die Base löst sich farblos in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure, die Flüssigkeit wird aber beim Erwärmen roth. Die alkoholische Lösung giebt eine dunkelblaue Fichtenspahnreaction.

Die procentische Zusammensetzung des *c*-Pyridylpyrrols wurde durch die Analyse seines sehr schön krystallisirenden Pikrats und Chlorplatinats ermittelt.

Das Pikrat scheidet sich aus seinen warmen wässrigen oder alkoholischen Lösungen in langen, wohl ausgebildeten gelben Prismen. Es schmilzt bei  $182^{\circ}$  und ist in kochendem Wasser weit löslicher als das entsprechende Salz des *n*-Pyridylpyrrols.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Procente: C 48.26, H 2.95.

Gef. » » 48.74, » 3.04.

Das Platinsalz bildet, aus Wasser umkrystallisirt, schöne goldgelbe Nadeln, die sich bei  $150^{\circ}$ , ohne zu schmelzen, zersetzen.

Analyse: Ber. für  $(C_9H_8N_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2O$ .

Procente:  $H_2O$  4.91, Pt 26.53, C 29.48, H 3.00.

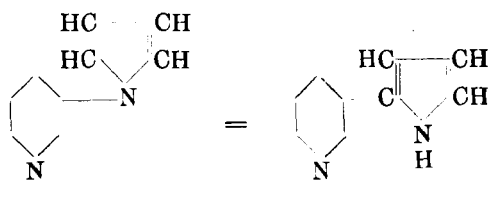
Gef. » » 5.10, » 26.43, » 29.70, » 2.97.

Das Quecksilbersalz wird aus kochendem Wasser in kleinen hellgelben Nadeln erhalten. Schmelzpunkt  $178$ – $179^{\circ}$ .

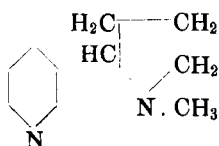
Das Jodmethylat entsteht leicht in der Kälte und krystallisiert aus Alkohol in Form kleiner, hellgelber, bei 170—171° schmelzender Nadeln; es zeigt eine blaugrüne Fichtenspähureaction.

Kaliumverbindung. Das *c*-Phenylpyrrol reagirt bei seinem Schmelzpunkt heftig mit metallischem Kalium, unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung eines krystallinischen hellgrauen Salzes, welches durch Waschen mit trockenem Aether von dem überschüssigen freien Pyrrol befreit werden kann.

Die Bildung dieser Kaliumverbindung beweist, dass der Körper wirklich ein *c*-Pyridylpyrrol ist. Nach Analogie mit den entsprechenden Acetyl- und Phenylderivaten nehmen wir auch hier vorläufig an, dass die Pyridylgruppe an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Pyrrols gebunden ist. Die pyrogene Umlagerung des *n*-Pyridylpyrrols wäre also folgendermaassen zu veranschaulichen:



Unter den zahlreichen, für das Nicotin bis jetzt ersonnenen Constitutionsformeln erscheint wohl, nach den letzten Arbeiten von Pinner, Brühl, Herzig und Meyer, Blau, die vom Ersten dieser Forscher vorgeschlagene, nach welcher dieses Alkaloid ein *n*-Methyl- $\alpha\beta$ -pyridylpyrrolidin



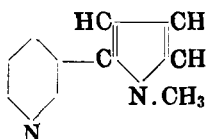
wäre, am besten den bisher bekannten Thatsachen zu entsprechen.

Bekanntlich ist das Nicotin von Cahours und Étard<sup>1)</sup> durch Oxydation mittels Ferricyankalium in eine um 4 Atome Wasserstoff ärmere einsäurige Base, das Isodipyridin verwandelt worden. Später hat auch Blau<sup>2)</sup> denselben Körper durch Anwendung von Silberoxyd erhalten, und da unterdessen seine Beziehung zu einem Dipyridyl sehr unwahrscheinlich gemacht worden war, den ursprünglichen Namen in Nicotyrin umgetauscht.

<sup>1)</sup> Comptes rendus 90, 275; 92, 1079.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2535.

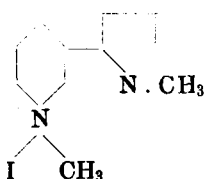
Ist die Pinner'sche Formel für das Nicotin richtig, so ergibt sich nothwendig für das Nicotyrin folgende Constitution:



Dasselbe erscheint also als das  $n$ -Methylderivat des von uns synthetisch dargestellten  $\alpha\beta$ -Pyridylpyrrols, und war es deshalb von grossem Interesse, die Methylierung des letzteren Körpers vorzunehmen.

Leider war die Menge des vorliegenden Materials so klein, dass es uns nicht möglich gewesen ist, diesen letzten Theil unserer Arbeit mit der genügenden Vollständigkeit und Genauigkeit auszuführen und namentlich die gewonnenen Resultate durch analytische Daten zu stützen.

Behufs Methylierung des Pyridylpyrrols erwärmten wir zuerst die Kaliumverbindung desselben mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohr drei Stunden im Wasserbade. Die Umsetzung ist dann eine vollständige, nun erfolgt aber, wie zu erwarten war, neben dem Eintritt eines Methyls an Stelle des Kaliums am Pyrrolstickstoff, auch eine Addition von Jodmethyl an den Pyridinstickstoff, so dass ein Jodmethylat folgender Formel entsteht:



Dasselbe wurde, nach Eindampfen der methylalkoholischen Lösung, vom Jodkalium durch Waschen mit wenig Wasser befreit, und aus Alkohol, worin es in der Kälte nur wenig löslich ist, umkrystallisirt. Wir erhielten so schöne, lange, hellgelbe Nadeln, die den Schmp.  $207^{\circ}$  zeigten, und in alkoholischer Lösung den Fichtenspahn rein grün färbten.

Das Nicotyrinjodmethylat ist von Blau (l. c.) dargestellt worden, und als ein bei  $211-213^{\circ}$  schmelzender Körper beschrieben, der in Alkohol, sowie in Wasser, in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, und aus diesen Lösungsmitteln in glänzenden, hellgelben Nadeln krystallisirt.

Hr. Dr. F. Blau war so freundlich, auf unsere Bitte uns eine kleine Probe dieses Jodmethylats, sowie anderer Nicotyrisalze zur Verfügung zu stellen, wofür wir ihm an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.



Der Vergleich der beiden Körper liess uns kaum einen Zweifel über ihre Identität. An demselben Thermometer erhitzt schmolz zwar unser Präparat drei Grade niedriger ( $207^{\circ}$ ) als das von Hr. Blau eingesandte ( $210^{\circ}$ ), aber sonst zeigten alle anderen Eigenschaften (krystallinisches Aussehen, Löslichkeitsverhältnisse, Nuance der Fichtenspahnreaction) die vollkommenste Uebereinstimmung. Der Unterschied in den Schmelzpunkten würde sich vielleicht dadurch erklären lassen, dass unser Jodmethylat, welches wir der geringen Menge wegen nicht vollständig genug reinigen konnten, eine kleine Beimengung von Pyridylpyrroljodmethylat enthielt.

Bei der Einwirkung von überschüssigem Methyljodid auf die Kaliumverbindung des Pyridylpyrrols bildet sich, wie wir constatiren konnten, keine Spur einer freien Base. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieselbe bei Anwendung nur eines Moleküls Jodmethyl entstehen würde, denn die Umsetzung der Kaliumverbindungen der Pyrrole mit den Alkyljodiden tritt im Allgemeinen erst beim Erwärmen ein, während die Addition von Jodmethyl an den Pyridinstickstoff der Pyridylpyrrole sowie des Nicotyrins schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet.

Wir haben daher auf andere Weise versucht, die Methylierung bloss am Pyrrolstickstoff zu bewerkstelligen und so zum Nicotyrim selbst zu gelangen, indem wir die Kaliumverbindung mit methylschwefelsaurem Kali in methylalkoholischer Lösung bei  $100^{\circ}$  erwärmten; es fand aber unter diesen Umständen keine Umsetzung statt, und wir erhielten nur unverändertes Pyridylpyrrol zurück. Dieser Versuch wird bei höherer Temperatur wiederholt werden.

Durch Erhitzen des Jodmethylats mit Jodwasserstoffsäure war es uns auch nicht möglich Jodmethyl abzuspalten.

Ogleich es uns also nicht gelungen ist, das Nicotyrim selbst synthetisch darzustellen, glauben wir doch, dass unsere Versuche es wenigstens wahrscheinlich machen, dass im Nicotyrim und im Nicotin, entsprechend der Pinner'schen Auffassung, neben dem Pyridinring auch ein Pyrrolring vorhanden ist. Es treten nämlich zwischen dem Nicotyrim und dem  $\alpha\beta$ -Pyridylpyrrol in allen ihren Reactionen und Verhalten so auffallende Aehnlichkeiten zu Tage (Geruch, Fichtenspahn- und Eisenreactionen, Verhalten der sauren Lösungen beim Erhitzen sind genau dieselben), dass eine enge Verwandtschaft beider Körper gar nicht zu bezweifeln ist.

Trotz der langen Reihe von Operationen, die die Darstellung des  $c$ -Pyridylpyrrols aus der Nicotinsäure erfordert, beabsichtigen wir im nächsten Semester, dasselbe in grösserem Maassstabe zu bereiten, um die vorliegenden Resultate vervollständigen zu können. Unsere nächste Aufgabe wird sein, die Constitution des Körpers auf experimentellem Wege festzustellen; dann gedenken wir es Methylierungs- und Reductionsversuchen zu unterwerfen.

Genf, Universitätslaboratorium.