

Giesel¹⁾ dagegen nach Messungen von Elster und Geitel 34.4 Min. und Bronson²⁾ 36 Min. Wir hielten daher eine Neubestimmung für wünschenswerth.

Zur Erzeugung einer starken inducirten Activität fanden wir das folgende Verfahren zweckmässig: Die Emanation wird mehrere Stunden lang durch eine Glasspirale geleitet, die durch flüssige Luft gekühlt wird. In dieser verdichtet sich die Emanation und wandelt sich in die inducirte Activität um. Nach Abstellung des Gasstromes wird die Röhre mit warmer Salzsäure ausgespült und diese in einem Schälchen zur Trockne verdampft. Die Abnahme der Activität kann durch Messung der Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskopes verfolgt werden. Nach dieser Methode erhielten wir für die durch Debiérne'sches Actinium erzeugte inducirte Activität die Zerfallszeiten 36.0, 36.2, 36.2, 37.0, 37.2 Min. bis zum halben Werth, im Mittel 36.5 Min., für Giesel'sches Emanium entsprechend 36.3, 36.3, 36.5 Min.; doch soll nicht verschwiegen werden, dass einzelne Versuchsreihen bei beiden Präparaten aus bisher nicht aufgeklärten Gründen etwas höhere Werthe, bis zu 40 Min., ergeben haben.

Jedenfalls ist durch unsere Messungen bewiesen worden, dass das Debiérne'sche Actinium und das Giesel'sche Emanium die gleiche Emanation und die gleiche inducirte Activität erzeugen. Sie sind daher wahrscheinlich als identisch zu betrachten.

Hrn. Giesel und Hrn. Debiérne sind wir für die Ueberlassung ihrer Präparate, Sir William Ramsay für seine freundlichen Bemühungen hierfür zu Dank verpflichtet.

London, University College.

335. Amé Pictet: Ueber die pyrogene Umwandlung von methyilirten Pyrrolen in Pyridinderivate.

(Eingegangen am 5. Mai 1905.)

Wie ich vor einigen Monaten in Gemeinschaft mit A. Steinmann³⁾ mitgetheilt habe, wird das *N*-Methylpyrrol, wenn man seine Dämpfe durch schwach glühende Röhren leitet, in zweierlei Weise verändert. Der grösste Theil lagert sich in α -Methylpyrrol um; ein kleinerer Theil (ca. 10 pCt.) geht aber, durch Verlust von zwei

¹⁾ Diese Berichte 37, 3963 [1904].

²⁾ Amer. Journ. of Science (4) 19, 185 [1905].

³⁾ Pictet und Steinmann, diese Berichte 37, 2792 [1904].

Atomen Wasserstoff und Eintritt des Methylkohlenstoffes in den Ring, in Pyridin über. Um diese letztere Reaction auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, habe ich eine Anzahl anderer Körper, die den methylirten (resp. benzylirten) Pyrrolkern enthalten, derselben Behandlung unterworfen. In allen bis jetzt untersuchten Fällen konnte ich dieselbe Umwandlung constatiren und erhielt, mit mehr oder weniger befriedigenden Ausbeuten, die entsprechenden Pyridinderivate.

Pyridin aus α -Methyl-pyrrol.

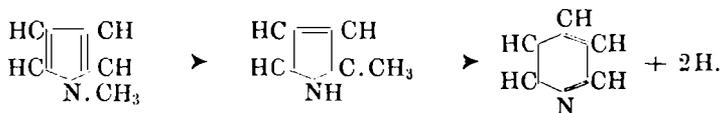
Es schien mir zuerst nothwendig, festzustellen, ob die oben angeführte Bildung von Pyridin direct aus dem *N*-Methylpyrrol oder erst aus seinem Umlagerungsproducte, dem α -Methylpyrrol, stattfindet. Zu diesem Zwecke wurden 5 g reines α -Methylpyrrol durch ein schwach glühendes Verbrennungsrohr destillirt, das Product in Aether gelöst, mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, die salzsaure Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand, mit wenig Wasser wieder aufgenommen, mit Pikrinsäure versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Trocknen etwas über 1 g wog. Das Salz krystallisirte aus warmem Wasser in langen, gelben Nadeln und erwies sich durch seinen Schmp. 165–166° und seine Zusammensetzung als Pyridin-pikrat.

0.1328 g Sbst.: 0.2083 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1617 g Sbst.: 27.3 ccm N (21°, 724 mm).

C₅H₅N · C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 42.86, H 2.60, N 18.18.

Gef. » 42.78, » 2.96, » 18.22.

Somit scheint es mir bewiesen, dass die Bildung von Pyridin aus *N*-Methylpyrrol in zwei Phasen verläuft: es findet erstens die Umlagerung in α -Methylpyrrol statt und zweitens die Umwandlung desselben in Pyridin unter Abspaltung von Wasserstoff:



β -Phenyl-pyridin aus *N*-Benzyl-pyrrol.

Das *N*-Benzylpyrrol ist von Ciamician und Silber¹⁾ durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Pyrrolkalium erhalten worden. Ich habe vorgezogen, es durch trockne Destillation des sauren schleimsauren Benzylamins zu bereiten.

100 g (1 Mol.) Schleimsäure, mit etwas Wasser angerührt, werden mit 50 g (1 Mol.) Benzylamin versetzt, das Gemisch auf dem Wasserbade getrock-

¹⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 20, 1368 [1887].

ret und aus einer Retorte destillirt. Das Product wird mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung nach einander mit verdünnter Salzsäure und mit verdünnter Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt.

Das *N*-Benzyl-pyrrol bleibt als eine hellgelbe Flüssigkeit zurück (34 g) und wird durch Rectification gereinigt. Sdp. 245–246° (uncorr.) entsprechend der Angabe von Ciamician und Silber.

18 g des so erhaltenen Körpers wurden durch ein schwach glühendes Rohr destillirt und dem Destillationsproducte die basischen Bestandtheile durch verdünnte Salzsäure entzogen. Aus der salzsauren Lösung fällte dann Natronlauge ein Oel aus, welches mit Aether ausgezogen, über Kali getrocknet und fractionirt wurde. Nach dem Abdestilliren einer kleinen Menge Pyridin (durch partielle Abspaltung der Phenylgruppe entstanden) stieg das Thermometer auf 266–267° (uncorr., 719 mm), wobei 3 g einer hellgelben, schwach pyridinartig riechenden Flüssigkeit übergingen. Dieselbe zeigte bei der Analyse die Zusammensetzung eines Phenyl-pyridins:

0.2367 g Sbst.: 0.7411 g CO₂, 0.1305 g H₂O. — 0.1958 g Sbst.: 16.1 ccm N (16°, 731 mm).

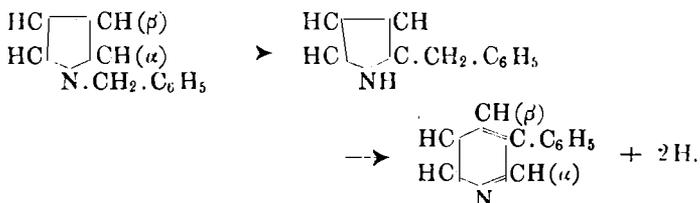
C₁₁H₉N. Ber. C 85.16, H 5.81, N 9.03.

Gef. » 85.39, » 6.13, » 9.15.

Zur Identificirung mit einem der drei bekannten, isomeren Phenylpyridine, stellte ich das Pikrat dar. Dasselbe krystallisirte aus warmem Alkohol in aus feinen, gelben Nadeln bestehenden Kugeln und schmolz bei 161–162°.

Nach Skraup und Cobenzl¹⁾ liegt der Siedepunkt des β -Phenylpyridins bei 269–270° (749 mm) und der Schmp. seines Pikrats bei 161–163.5°. Nach Ciamician und Silber²⁾ schmilzt letzteres Salz bei 162–163°.

Die aus Benzylpyrrol erhaltene Base ist demnach unzweifelhaft β -Phenyl-pyridin. Seine Entstehung ist wohl folgendermaassen zu formuliren:



Hier also, wie in den ähnlichen Pyridinsynthesen mittels Halogenderivaten, die durch die schönen Untersuchungen von Ciamician

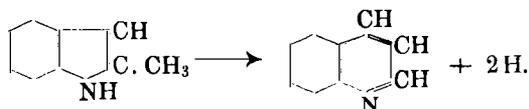
¹⁾ Skraup und Cobenzl, Monatsh. für Chem. 4, 456 [1884].

²⁾ Ciamician und Silber, diese Berichte 20, 193 [1887].

und seinen Mitarbeitern bekannt geworden sind, findet der Uebergang vom Pyrrol- zum Pyridin-Ring in der Weise statt, dass Ersterer sich unter Lösung einer der doppelten Bindungen öffnet und das neue Kohlenstoffatom in der β -Stellung zum Stickstoff eintritt. Ueber die Frage, ob dabei, entsprechend den Ansichten von Plancher ¹⁾ und von Ciamician ²⁾, die intermediäre Bildung eines Pyrrolenins angenommen werden muss, kann bei den gewählten Versuchsbedingungen kein Aufschluss erwartet werden. Vielleicht gelingt es, beim Arbeiten bei nicht so hohen Temperaturen, solche Zwischenproducte zu fassen, die einiges Licht über den Verlauf der Reaction werfen werden. Versuche in dieser Richtung sind bereits begonnen.

Chinolin aus α -Methyl-indol.

Emil Fischer und Steche ³⁾ haben beobachtet, dass bei der Darstellung des α -Methylindols aus Acetonphenylhydrazon durch die Chlorzinkschmelze, wenn die Temperatur zu hoch wird, kleine Mengen von Chinolin gebildet werden. Glatte erfolgt die Umwandlung, wenn man die Dämpfe des Methylindols durch ein glühendes Rohr leitet.



Aus 60 g α -Methylindol erhielt ich auf diese Weise 10.5 g, d. h. 17 pCt., reines, bei 236—236.5° (715 mm, Therm. im Dampf) siedendes Chinolin.

0.1870 g Sbst.: 0.5759 g CO₂, 0.0912 g H₂O. — 0.1609 g Sbst.: 16.0 ccm N (15°, 724.5 mm).

C₉H₇N. Ber. C 83.72, H 5.43, N 10.85.

Gef. » 83.99, » 5.43, » 11.05.

Die Base wurde ausserdem durch die Schmelzpunkte ihres Pikrats (202°), Bichromats (164—165° unter Zersetzung) und Chlorplatinats (218° unter Zersetzung) charakterisirt.

Isochinolin aus Methyl-phtalimidin.

Vor längerer Zeit haben Graebe und Pictet ⁴⁾ beim Destilliren des Methylphtalimidins mit Zinkstaub eine ölige Base erhalten. die

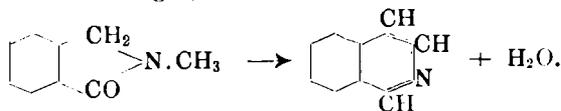
¹⁾ Plancher, Atti R. Accad. dei Lincei [5] 9, I, 218 [1900].

²⁾ Ciamician, diese Berichte 37, 4234 [1904].

³⁾ E. Fischer und Steche, diese Berichte 20, 819 [1887].

⁴⁾ Graebe und Pictet, Ann. d. Chem. 247, 304 [1888].

sie aber nicht genauer untersuchten. Bei Wiederholung des Versuches konnte ich mich überzeugen, dass diese Base Isochinolin ist.



Die Ausbeute ist aber in diesem Falle eine so geringe, dass ich mich begnügen musste, die Base durch Darstellung und Analyse ihres Pikrates zu identificiren. Dasselbe wurde aus warmem Alkohol in kleinen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten, die scharf bei 222° schmelzen. Für den Schmelzpunkt des pikrinsauren Isochinolins gaben Hoogewerff und van Dorp¹⁾ $222-223.5^\circ$, Gabriel²⁾ $220-221^\circ$ an.

0.1031 g Sbst.: 0.2019 g CO_2 , 0.0288 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{N}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$. Ber. C 50.28, H 2.79.

Gef. » 50.46, » 2.93.

Wie ich durch den Versuch constatirte, wird Methylphtalimidin beim blossen Destilliren durch ein schwach glühendes Rohr nicht verändert.

Phenanthridin aus Methyl-carbazol.

Das Methylcarbazol wurde nach der Vorschrift von Graebe und Behaghel von Adlerskron³⁾ durch Einwirkung von Methyljodid auf Carbazolkalium bereitet. Das durch pyrogene Destillation von 4.8 g des Körpers erhaltene Product erstarrte sofort zu einer krystallinischen, hellgelben Masse. Dieselbe wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser in die charakteristischen, zu Rosetten vereinigten, bei 196° schmelzenden Nadeln des Phenanthridinchlormercurats verwandelte. Das Gewicht des so erhaltenen Salzes betrug 5.2 g, was einer Ausbeute von 40 pCt. an freier Base entspricht.

Die aus dem Quecksilbersalz gewonnene Base bildete, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, haarfeine, weisse Nadeln vom Schmp. 104° und zeigte auch sonst alle Eigenschaften des Phenanthridins.

0.1225 g Sbst.: 0.3907 g CO_2 , 0.0587 g H_2O . — 0.1119 g Sbst.: 8.1 cem N (19° , 726 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$. Ber. C 87.15, H 5.03, N 7.82.

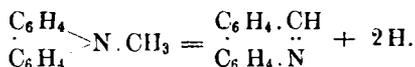
Gef. » 86.93, » 5.32, » 7.91.

¹⁾ Hoogewerff und van Dorp, Rec. des Pays-Bas 4, 128 [1885].

²⁾ Gabriel, diese Berichte 19, 2362 [1886].

³⁾ Graebe und Behaghel von Adlerskron, Ann. d. Chem. 202, 23 [1880].

Die Umwandlung des Methylcarbazols in Phenanthridin erfolgt nach folgender Gleichung:



Sie ist der kürzlich von Graebe¹⁾ beobachteten pyrogenen Bildung von Phenanthren aus 9-Methylfluoren vollkommen analog.

Genf, pharm.-chem. Laboratorium der Universität.

336. Amé Pictet: *N*-Methyl-pyrrolidin aus Nicotin.

(Eingegangen am 5. Mai 1905.)

Die bereits vor 12 Jahren von Pinner²⁾ ausgesprochene Ansicht, das Nicotin enthielte neben einem Pyridinreste den Atomcomplex des *N*-Methylpyrrolidins, ist durch die Synthese des Alkaloïds als richtig erwiesen worden. Doch ist es trotz vieler Bemühungen³⁾ bis jetzt noch nie gelungen, das Methylpyrrolidin selbst oder ein Derivat desselben aus dem Nicotin zu erhalten. Folgende Beobachtung, die ich bei Gelegenheit der Darstellung einer grösseren Menge Nicotyrim machte, dürfte deshalb wohl noch einiges nachträgliches Interesse bieten.

Nicotyrim wird am bequemsten nach der Vorschrift von Blau⁴⁾ gewonnen; dieselbe besteht darin, dass man Nicotin in ca. 10 Theilen Wasser löst und mit dem aus 4 Theilen Silbernitrat frisch gefällten Oxyd 6 Stdn. auf dem Wasserbade digerirt. Das Gemisch wird darauf mit Aether extrahirt und das Nicotyrim vom unangegriffenen Nicotin entweder durch fractionirte Destillation oder durch Waschen mit Wasser getrennt.

Beim Ausarbeiten dieses Verfahrens beschränkte sich Blau auf die Reingewinnung der Hauptbase und suchte nicht weiter auf eventuell auftretende Nebenproducte. Ich habe nun gefunden, dass bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Nicotin, ausser dem Nicotyrim, wenigstens noch drei andere Körper entstehen, die sich von einander sowie von unverändertem Nicotin durch fractionirte Destillation unschwer trennen lassen.

Bei letzterer Operation konnte ich als erste Fraction eine kleine (Quantität einer constant bei 81—82^o (uncorr.) übergelenden, sehr

¹⁾ Graebe, diese Berichte **37**, 4145 [1904].

²⁾ Pinner, diese Berichte **26**, 294 [1893].

³⁾ Vergl. Pinner, diese Berichte **26**, 769 [1893]; Blau, *ibid.* **27**, 2539 [1894]; Pictet und Genequand, *ibid.* **30**, 2122 [1897].

⁴⁾ Blau, diese Berichte **27**, 2537 [1894].