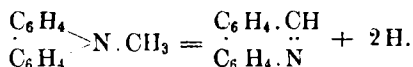


Die Umwandlung des Methylcarbazols in Phenanthridin erfolgt nach folgender Gleichung:



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° (uncorr.) übergehenden, 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].

beweglichen Flüssigkeit isoliren. Dieselbe besitzt einen durchdringenden, piperidinähnlichen Geruch und mischt sich in jedem Verhältnis mit Wasser. Die Lösung zeigt eine stark alkalische Reaction. Nach Zusatz von Schwefelsäure entfärbt sie Kaliumpermanganat in der Kälte nicht.

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich und bleibt beim Eindampfen als eine weisse, krystallinische Masse zurück. Es liefert mit Natriumnitrit kein Nitrosamin. Mit Goldchlorid versetzt giebt es einen eigelben, flockigen Niederschlag des Chloraaurats, welches aus Wasser in gelben Nadeln vom Schmp. 217—218° krystallisirt; höher erhitzt, zersetzt sich das Salz unter Entwicklung von Dämpfen, die den Fichtenspahn roth färben.

Das Pikrat wird durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol in Form breiter, goldgelber Nadeln erhalten. Dieselben schmelzen scharf bei 218°.

0.1791 g Subst.: 0.2754 g CO₂, 0.0712 g H₂O.

C₅H₁₁N.C₆H₂(NO₂)₃OH. Ber. C 42.04, H 4.46.

Gef. » 41.94, » 4.42.

Diese Eigenschaften stimmen vollkommen mit denjenigen, die von Ciamician und Magnaghi¹⁾, Ciamician und Piccinini²⁾ und Liebermann und Cybulski³⁾ für das *N*-Methyl-pyrrolidin angegeben worden sind.

Die Entstehung dieser Base durch Spaltung des Nicotinmoleküls findet vielleicht statt unter gleichzeitiger Bildung von β -Oxypyridin oder seinem Silbersalze. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, diese Körper unter den Oxydationsproducten aufzufinden.

Ueber die beiden anderen Körper, die ich durch Fractionirung des Rohnicotyrens isolirt habe, hoffe ich bald berichten zu können.

Genf, pharm.-chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Ciamician und Magnaghi, diese Berichte 18, 2080 [1885].

²⁾ Ciamician und Piccinini, ibid. 30, 1790 [1897].

³⁾ Liebermann und Cybulski, ibid. 28, 582 [1895].