

krystallisiert, ferner durch das Pikrat, rote Nadeln, Schmp. 190⁰³³). Die rote Flüssigkeit, aus der sich das 9-Oxy-phenanthren ausgeschieden hatte, lieferte bei der Extraktion mit Äther neben geringen Mengen von Phenol 1.1 g Salicylsäure (Schmp. 156—157⁰). Der ätherische Auszug gab bei der Behandlung mit Natriumcarbonat-Lösung an die alkalische Lösung alle darin enthaltene Salicylsäure ab, die in der üblichen Weise charakterisiert wurde. Der durch Verdunsten des Äthers erhaltene Rückstand enthielt geringe Mengen Phenol, das außer durch den Geruch durch Ferrichlorid und mit Bromwasser nachgewiesen wurde.

Durch diese und andere Aufspaltungen des 1.2;3.4-Dibenzo-xanths geht eindeutig seine Tendenz hervor, bei der Zersetzung Phenanthren-Derivate zu liefern (Phenanthren, Phenanthrenchinon, 9-Oxy-phenanthren), indem das Phenyl mit dem Carbonyl abgespalten wird unter Bildung von Salicylsäure oder Derivaten derselben (Phenol, Benzol, Diphenyl usw.).

Bologna, im Juli 1936.

404. Robert Klement: Der Carbonatgehalt der anorganischen Knochensubstanz und ihre Synthese.

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Frankfurt a.M.]

(Eingegangen am 13. August 1936.)

Nachdem durch mehrere Untersuchungen¹⁾ als Hauptbestandteil der anorganischen Knochensubstanz der Hydroxyl-apatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ erkannt worden ist, und nachdem ferner die Rolle des Fluors²⁾ in den Knochen und Zähnen aufgeklärt und die Zustandsform des Magnesiums³⁾ in der anorganischen Knochensubstanz festgestellt worden ist, blieb die Aufgabe, die Verbindungsform des Carbonats, das einen wesentlichen Bestandteil des Knochens ausmacht, zu untersuchen.

Es ist schon früher angenommen worden, daß das Carbonat, dessen Menge in der nach dem Verfahren von S. Gabriel⁴⁾ gewonnenen anorganischen Knochensubstanz durchschnittlich 5—6% CO_3 '' beträgt, zum größten Teil als Calciumcarbonat vorliegt, während ein kleiner Teil höchstwahrscheinlich an die in der Knochensubstanz nie fehlenden Alkalien Natrium und Kalium unter Bildung der Bicarbonate gebunden ist⁵⁾. Unter dieser Annahme errechnet sich aus den in der Zahlentafel 3 angegebenen Analysen der anorganischen Knochensubstanz ein Gehalt von 6—7% CaCO_3 .

Es erhebt sich nun die Frage, ob diese errechnete Calciumcarbonat-Menge einem Gleichgewicht zwischen dem Hydroxyl-apatit und dem Carbonat des Serums entspricht, oder ob andere Gründe vorhanden sind, die die an-

³³⁾ Japp u. Findlay, Journ. chem. Soc. London **71**, 1119 [1897]; Werner u. Frey, A. **321**, 299 [1902].

¹⁾ R. Klement, Ztschr. physiol. Chem. **184**, 132 [1929]; R. Klement u. G. Trömel, ebenda **213**, 263 [1932]; M. A. Bredig, ebenda **216**, 239 [1933].

²⁾ R. Klement, B. **68**, 2012 [1935].

³⁾ R. Klement, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **228**, 232 [1936].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **18**, 281 [1894].

⁵⁾ H. Bassett, Journ. chem. Soc. London **111**, 638 [1917]; R. Klement, a. a. O.

nähernde Konstanz der Carbonatmenge in der anorganischen Knochensubstanz bedingen.

Zur Klärung dieser Frage wurde Hydroxyl-apatit (Darstellung siehe weiter unten) mit $n_{/100}$ - bzw. $n_{/10}$ - NaHCO_3 bei 25° im Thermostaten 24 Stdn. geschüttelt, und zwar je 0,5 g Hydroxyl-apatit mit 250 ccm Lösung. Die Konzentration der $n_{/100}$ - NaHCO_3 entspricht etwa der Konzentration des Bicarbonats im Serum bzw. in Tyrode-Lösung (s. S. 2234⁷⁾). Es ergab sich, daß mit $n_{/100}$ - NaHCO_3 nur eine geringfügige Menge Carbonat im Bodenkörper gebildet wurde, die ungefähr 0,3% CaCO_3 entsprach. Mit $n_{/10}$ - NaHCO_3 bei 25° wurden etwas höhere Werte an Carbonat erhalten, entsprechend 1,2%

Zahlentafel 1. Hydroxyl-apatit und NaHCO_3 -Lösung.

0,5 g Hydroxyl-apatit, 250 ccm NaHCO_3 -Lösung, 25° , 24 Stdn. Schütteldauer				
Normalität	$n_{/100}$			$n_{/10}$
% CO_3'' im Bodenkörper	0,18; 0,16; 0,19; 0,14; 0,15; 0,15			0,80; 0,60
Mittelwert	0,16% \sim 0,26% CaCO_3			0,70% \sim 1,2% CaCO_3
0,5 g Hydroxyl-apatit, 250 ccm $n_{/10}$ - NaHCO_3 , 37°				
Behandlungsdauer in Tgn.	Lösung erneuert	% CO_3'' im Bodenkörper	m-Äquiv. CO_3''	m-Äquiv. PO_4''' in der Lösung
1	—	0,79	0,13	0,15
1	—	0,73	0,12	0,15
2	—	0,74	0,12	0,16
2	1 \times	0,71	—	—
4	2 \times	0,76	—	—

CaCO_3 (s. Zahlentafel 1). Nunmehr wurde in der gleichen Weise eine Versuchsreihe bei 37° mit $n_{/10}$ - NaHCO_3 , deren Carbonat-Konzentration ungefähr das 10-fache der des Serums ist, während verschieden langer Einwirkungszeiten durchgeführt. Entsprechend der höheren Temperatur und höheren Konzentration wurden bei diesen Versuchen Carbonat-Anteile im Bodenkörper erreicht, die einer Menge von 1,2—1,3% CaCO_3 entsprachen. Auch längere Versuchszeiten bis zu 4 Tagen und unter Erneuerung der NaHCO_3 -Lösung führten nicht zu höheren Werten. Bestimmungen des Phosphatgehaltes in den Reaktionslösungen zeigten, daß die dem Carbonat äquivalente Menge Phosphat in Lösung gegangen war (s. Zahlentafel 1), daß es sich also hier um das Gleichgewicht zwischen Hydroxyl-apatit und Carbonat und nicht um eine Adsorption von Alkalibicarbonat an Hydroxyl-apatit handelte. Da in diesem Gleichgewicht entsprechend der viel geringeren Löslichkeit des Hydroxyl-apatits gegenüber dem Calciumcarbonat nur eine viel kleinere Carbonatmenge im Bodenkörper gebildet wurde, als in der anorganischen Knochensubstanz vorhanden ist, so ergibt sich aus diesen Versuchen, daß die in der Knochensubstanz vorhandene Carbonatmenge nicht allein dem Gleichgewicht zwischen dem Hydroxyl-apatit der Knochensubstanz und dem Carbonat des Serums entsprechen kann.

Darstellung von Hydroxyl-apatit: 30 g sek. Calciumphosphat $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden auf dem siedenden Wasserbade in einem Rundkolben mit 1 l Wasser unter dauerndem Rühren behandelt. Das Wasser wird alle 2 Tage erneuert. Nach 3 Wochen ist die Umwandlung beendet, und man erhält ungefähr 15 g ganz reinen Hydroxyl-apatit.

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn nicht der fertig gebildete Hydroxyl-apatit mit Carbonat behandelt wird, sondern wenn Hydroxyl-apatit bei Gegenwart von Carbonat entsteht. Durch G. Trömel u. H. Möller⁶⁾ ist gezeigt worden, daß das beim Versetzen von Calciumsalz-Lösungen mit Phosphat-Lösungen bzw. umgekehrt ausfallende Calciumphosphat stets Hydroxyl-apatit ist.

Ein Modellversuch der Bildung der anorganischen Knochensubstanz wurde in der Weise ausgeführt, daß in eine dem Serum entsprechende Salzlösung, wie sie „Tyrode-Lösung“⁽⁷⁾ darstellt, gleichzeitig eine Calciumacetat-Lösung und eine natriumbicarbonat-haltige Lösung von tert. Natriumphosphat unter Rühren eingetropfelt wurden, und zwar so, daß eine p_H -Änderung der Tyrode-Lösung möglichst nicht erfolgte. Bereits nach dem Zusatz der ersten Tropfen der Fällungslösungen zu der auf 37° gehaltenen Tyrode-Lösung trat Trübung und alsbald Fällung ein. Nach vollständigem Zusatz der Lösungen (Dauer $\frac{3}{4}$ —1 Stde.) wurde noch 2 Stdn. bei 37° weiter gerührt. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert, sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen und bei 110° getrocknet. Die erhaltenen Niederschläge, die das Röntgen-Diagramm des Hydroxyl-apatits aufwiesen (s. Fig. 1, Diagramm 2) enthielten größere Mengen Carbonat (s. Zahlentafel 2),

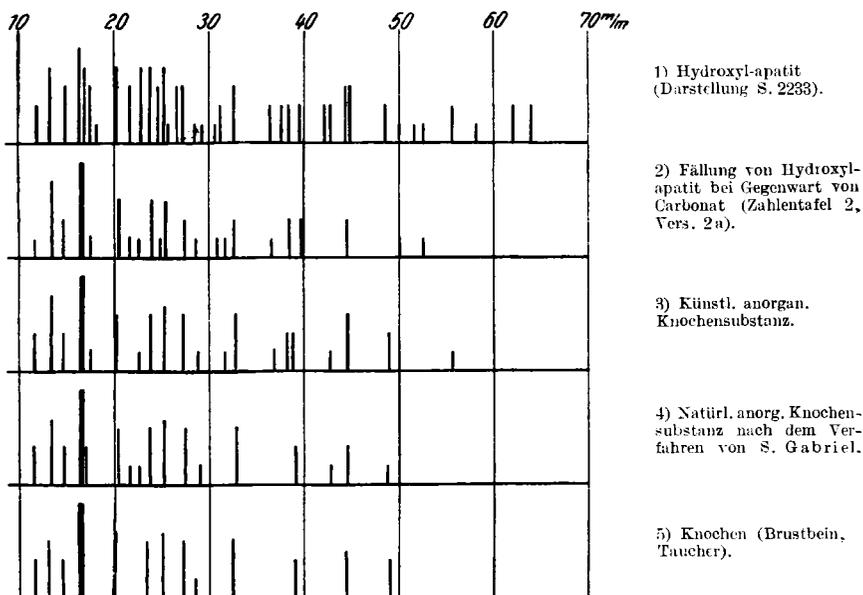


Fig. 1. Röntgen-Diagramme.

die, von unvermeidlichen Schwankungen infolge der Versuchsanordnung abgesehen, deutlich der Konzentration des Bicarbonats in der Fällungslösung proportional waren. Ihre Größenordnung entsprach der in der anorganischen Knochensubstanz gefundenen Carbonatmenge.

⁶⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **206**, 227 [1932].

⁷⁾ Zusammensetzung der Tyrode-Lösung: 0.8 % NaCl; 0.1 % NaHCO₃; 0.02% KCl; 0.02 % CaCl₂ · 6 H₂O; 0.01 % MgCl₂ · 6 H₂O; 0.005 % Na₂HPO₄ · 12 H₂O; p_H = 7.7.

Zahlentafel 2. Fällung von Hydroxyl-apatit bei Gegenwart von Carbonat.

Eingetropt in 1 l Tyrode-Lösung von 37° je 6 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser und		% CO_3'' im Bodenkörper	
1)	7 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Wasser	a) 2.89	b) 3.20
2)	7 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + 0.35 \text{ g NaHCO}_3$ in 50 ccm Wasser	a) 4.10	b) 3.78
3)	7 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + 0.75 \text{ g NaHCO}_3$ in 50 ccm Wasser	a) 5.56	

Wenn zu Tyrode-Lösung Calciumacetat-Lösung und phosphat-freie Natriumbicarbonat-Lösung zugefügt werden, so entsteht kein Niederschlag von Calciumcarbonat oder -bicarbonat. Dagegen bildet sich sofort ein Niederschlag bei gleichzeitigem Zusatz von Natriumphosphat-Lösung. Da aber die bei obigen Versuchen erhaltenen Niederschläge Calciumcarbonat neben etwas Alkalibicarbonat enthalten, so muß angenommen werden, daß durch die Fällung des Hydroxyl-apatits die Fällung des Calciumcarbonats induziert wird, und daß dieses also von dem Hydroxyl-apatit mitgerissen wird. Ob das Calciumcarbonat Mischkrystalle mit dem Hydroxyl-apatit bildet, oder ob es adsorptiv an dessen großer Oberfläche⁸⁾ gebunden ist, ist nicht entscheidbar und für die vorliegende Untersuchung auch ohne Belang.

Ein weiterer Modellversuch wurde ausgeführt in noch engerer Anlehnung an die natürlichen Verhältnisse. Es ist durch Arbeiten von M. J. Shear und B. Kramer⁹⁾ wahrscheinlich gemacht worden, daß bei der Knochenbildung im Körper zuerst sek. Calciumphosphat auftritt. Dieses Salz ist nun im Modellversuch mit Tyrode-Lösung behandelt worden.

5-mal 0.5 g $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit je 250 ccm Tyrode-Lösung bei 37° im Thermostaten geschüttelt. Nach 6 Stdn. wurde die Tyrode-Lösung abgezogen und durch je 250 ccm neue Lösung ersetzt, die wiederum nach 18 Stdn. erneuert wurde. Dann wurden die Lösungen nach je 1 Tag ausgewechselt, und nach insgesamt 3-tägiger Behandlungsdauer wurden die 5 Ansätze zu einem vereinigt und weiter mit jedesmal 250 ccm Tyrode-Lösung behandelt, die nunmehr noch 5-mal nach je 2 Tagen durch neue ersetzt wurde. Nach insgesamt 15-tägiger Behandlungsdauer, während der der Carbonatgehalt stetig bis zu einem Endwert anstieg, wurde der Bodenkörper abgesaugt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Er stellte ein feinkrystallines, lockeres Pulver dar.

Die Anwendung der angegebenen Mengenverhältnisse ist aus folgenden Gründen notwendig. Die Hydrolyse des sek. Calciumphosphats zu Hydroxyl-apatit muß offenbar schnell erfolgen, was bei Anwendung kleiner Mengen Salz gegenüber viel Tyrode-Lösung möglich ist. Da ferner bei der Hydrolyse Phosphorsäure frei wird, so würde sich bei größeren Ansätzen die Säurestufe (pH) der Tyrode-Lösung stark ändern. Damit wäre erstens der Hydrolyseverlauf gestört, und zweitens wären dadurch die Verhältnisse gegenüber

⁸⁾ G. Trömel u. H. Möller, a. a. O.

⁹⁾ Journ. biol. Chem. **79**, 125 [1928].

den natürlichen Bedingungen im Körper stark verändert, da in diesem Falle durch die gute Pufferwirkung des Serums die Säurestufe sich praktisch nicht ändert. Wenn größere Mengen sek. Calciumphosphat auf einmal zur Anwendung kommen, so gelingt es nicht, so große Carbonatmengen im Umsetzungsprodukt anzureichern, wie sie unter den hier angegebenen Verhältnissen auftreten¹⁰⁾. Es ist eben offensichtlich so, daß nur bei schnell verlaufender Hydrolyse und möglichst unveränderter Säurestufe die induzierte Fällung des Calciumcarbonats stattfinden und dieses in dem geforderten Betrage angereichert werden kann. Denn bei der Knochenbildung im Körper werden auch jeweils nur kleine Mengen von sek. Calciumphosphat zur ersten Ablagerung kommen, die dann schnell hydrolysiert werden.

Wie aus Zahlentafel 3 hervorgeht, entsprechen die aus diesem Modellversuch in zwei unabhängigen Ansätzen gewonnenen Stoffe in überraschend guter Übereinstimmung der nach dem Verfahren von S. Gabriel¹¹⁾ erhaltenen natürlichen anorganischen Knochensubstanz, von der 19 eigene Analysen von Rinder- und Menschenknochen und 14 Analysen eines anderen Verfassers zum Vergleich mit dem bei dem hier beschriebenen Modellversuch erhaltenen Stoff in der Zahlentafel 3 aufgeführt sind. Wenn auch die Absolutwerte für Ca, PO₄ und CO₃ als die wesentlichsten Bestandteile etwas niedriger sind als dem Durchschnitt der Knochenanalysen entspricht, so ist dies von geringerer Bedeutung, da für die Bewertung von Knochenanalysen vor allem das Verhältnis dieser Bestandteile zueinander von Wichtigkeit ist, und dieses Verhältnis ist in der Tat völlig gleich. Angesichts dieser Tatsache ist es wohl nicht übertrieben, von einer Synthese der anorganischen Knochensubstanz zu sprechen.

Schließlich ist noch eine röntgenographische Prüfung¹²⁾ der Stoffe vorgenommen worden. Es wurde nach dem Pulver-Verfahren mit Cu K_α-Strahlung gearbeitet (Kamera-Durchmesser 57.3 mm). Das Röntgen-Diagramm der künstlichen anorganischen Knochensubstanz stimmt mit dem der natürlichen überein, es ist das Diagramm des Hydroxyl-apatits (s. Fig. 1). Um jeden Zweifel auszuschließen, daß durch die Behandlung des frischen Knochens nach dem Verfahren von S. Gabriel mit Glycerin-Kalilauge eine chemische Veränderung der anorganischen Knochensubstanz eintreten könne, ist ein Röntgen-Diagramm eines frischen Knochens aufgenommen worden. Aus dem Brustbein des Tauchers (*Colymbus stellatus*), das durch Aceton entfettet und weitgehend entwässert wurde, wurde ein stecknadelstarkes Streifen herausgeschnitten, das an Stelle des sonst verwendeten Substanzröhrchens in die Kamera eingesetzt wurde. Da aus histologisch-optischen Untersuchungen¹³⁾ hervorgeht, daß im natürlichen Knochen die Apatit-Kryställchen zwar parallel den kollagenen Fasern angeordnet sind, diese aber in allen möglichen Lagen vorhanden sind, so ist es nicht einmal nötig, das Knochenstreifen zu drehen. Das erhaltene Röntgen-Diagramm, das infolge der reichlich vorhandenen organischen Substanz etwas diffus

¹⁰⁾ R. Klement, *Ztschr. physiol. Chem.* **196**, 152 [1931].

¹¹⁾ a. a. O.

¹²⁾ Für die Röntgen-Aufnahmen danke ich Frä. Dr. E. Hoffmann, Frankfurt a. M., auch an dieser Stelle bestens.

¹³⁾ W. J. Schmidt, *Ber. Oberhess. Ges. Natur- u. Heilk.* **15**, 219 [1933]; *Naturwiss.* **24**, 361 [1936]; W. v. Möllendorf, *Handb. mikroskop. Anatom. d. Menschen*, 2. Bd., 2. Teil, S. 391 (Aufsatz F. Weidenreich, Das Knochengewebe).

ist, ist einwandfrei das Diagramm des Hydroxyl-apatits und stimmt mit dem Diagramm der natürlichen anorganischen Knochensubstanz und mit dem der künstlich dargestellten überein (s. Fig. 1).

Zahlentafel 3.

Analysen der natürlichen und künstlichen anorganischen Knochensubstanz.

	Ca	PO ₄	CO ₂	Mg	Na	K	Ca : PO ₄ : CO ₂
Rind							
Schädel	34.72	48.50	5.98	0.35	0.26	0.07	
	34.18	46.10	5.20	0.59	0.46	0.10	
	33.78	46.14	4.76	0.52	0.54	0.07	
Becken	33.95	46.80	4.80	—	—	—	
	34.60	46.64	5.06	0.55	0.43	0.11	
	35.04	47.68	4.91	—	—	—	
Schulterblatt	35.24	48.76	5.36	—	—	—	
	34.32	46.22	4.99	0.53	0.42	0.08	
	35.23	48.04	5.30	0.56	0.44	0.06	
Oberschenkel	35.49	49.25	5.17	0.44	0.37	0.09	
	34.44	46.51	5.23	0.50	0.48	0.11	
	35.13	48.17	4.98	0.52	0.44	0.08	
Mittel	34.68	47.40	5.15	0.52	0.43	0.09	1 : 0.576 : 0.099
Mensch							
Schädel	34.31	45.56	5.40	0.36	0.47	0.08	
	34.66	46.32	5.49	0.35	0.43	0.09	
	36.02	47.05	6.51	0.33	0.57	0.04	
Becken	34.83	46.48	5.36	0.36	0.38	0.07	
	34.27	45.21	5.53	0.39	0.42	0.08	
Oberschenkel	35.08	47.56	5.56	—	0.30	0.07	
	36.37	47.13	6.11	0.34	0.56	0.03	
Mittel	35.09	46.50	5.69	0.36	0.44	0.07	1 : 0.559 : 0.108
Mittel aus 14 Analysen von Fischen, Amphibien, Vögeln und Säugetieren aus S. Morgulis, Journ. biol. Chem. 98, 455 [1931].							
	36.38	49.78	6.26	0.61	—	—	1 : 0.577 : 0.115
Gesamt-Mittel aus 33 Analysen							
	35.38	47.89	5.70	0.50	0.44	0.08	1 : 0.571 : 0.107
Analysen der künstl. anorg. Knochensubstanz							
	33.28	45.13	5.20	—	—	—	1 : 0.570 : 0.104
	32.33	43.93	4.92	0.50	0.36	0.07	1 : 0.573 : 0.102
Mittel	32.80	44.53	5.06	0.50	0.36	0.07	1 : 0.571 : 0.103

Auf Grund dieses eben beschriebenen Modellversuches läßt sich über die Bildung der anorganischen Knochensubstanz im Körper aussagen, daß diese höchstwahrscheinlich unter zuerst erfolgreicher Ablagerung von sek. Calciumphosphat vor sich geht. Dieses entsteht aus dem im Knorpelgewebe angereicherten Calcium¹⁴⁾ und dem durch enzymatische Spaltung aus organischen Phosphorsäure-estern¹⁵⁾ frei werdenden Phosphat. Durch schnell

¹⁴⁾ R. Schwarz, R. Eden u. E. Hermann, *Biochem. Ztschr.* **149**, 100 [1924]; E. Freudenberg u. P. György, ebenda **110**, 299 [1920]; **115**, 96 [1921]; **118**, 50 [1921]; *Ergebn. d. inn. Med. u. Kinderheilk.* **24**, 17 [1923].

¹⁵⁾ R. Robinson, *Biochem. Journ.* **17**, 286 [1923].

erfolgende Hydrolyse geht das sek. Calciumphosphat in Hydroxyl-apatit über, bei dessen Bildung Calciumcarbonat durch induzierte Fällung mitgerissen und vielleicht unter Mischkrystallbildung in das Gitter des Hydroxyl-apatits eingebaut wird. Gleichzeitig wird aus dem Serum eine kleine Menge Alkalibicarbonat adsorbiert. Magnesium und in geringer Menge Fluor werden isomorph in das Gitter des Hydroxyl-apatits an Stelle von Calcium bzw. von Hydroxyl eingebaut¹⁶⁾. Der Vorgang der Bildung der anorganischen Knochensubstanz läßt sich vergleichsweise der natürlichen Mineralbildung an die Seite stellen, bei der nicht ein ganz reines Mineral entsteht, sondern bei der das Hauptmineral stets Lösungsgenossen in bestimmtem Mengenverhältnis in isomorpher Mischung enthält¹⁷⁾.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß der Carbonatgehalt der anorganischen Knochensubstanz nicht dem Gleichgewicht zwischen dem darin vorhandenen Hydroxyl-apatit und dem Carbonat des Serums entspricht.

Aus einem Modellversuch der Bildung der Knochensubstanz folgt vielmehr, daß Calciumcarbonat wahrscheinlich durch induzierte Fällung bei der Entstehung des Hydroxyl-apatits in einer der Knochensubstanz entsprechenden Menge mitgerissen wird.

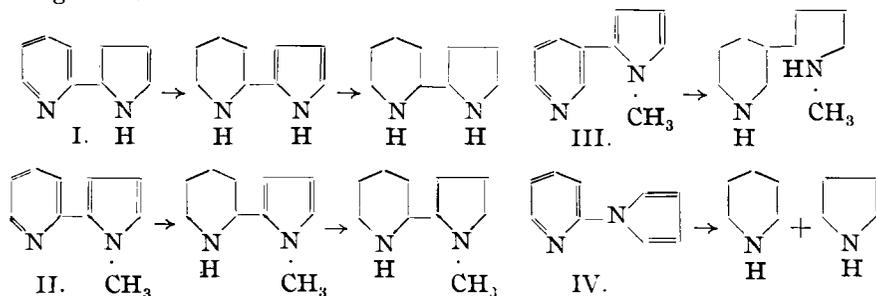
In einem weiteren Modellversuch gelingt die Herstellung eines Stoffes, der in seinen Eigenschaften sehr weitgehend der natürlichen anorganischen Knochensubstanz entspricht.

405. Eiji Ochiai, Kyosuke Tsuda und Susumu Ikuma: Über die katalytische Druck-Hydrierung der Pyridyl-pyrrol-Derivate (III. Mitteil.¹⁾ über Pyrrolidin-Derivate).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Kaiserl. Universität Tokio].

(Eingegangen am 4. September 1936.)

Der Pyrrolkern ist im allgemeinen schwerer hydrierbar als der Pyridinkern. J. Overhoff und J. P. Wibaut²⁾ hatten einige Pyridyl-pyrrol-Derivate der katalytischen Druck-Hydrierung unterworfen. 2-[α -Pyridyl]-pyrrol (I) und *N*-Methyl-2-[α -pyridyl]-pyrrol (II) wurden dabei zuerst im Pyridinkern hydriert und über das entsprechende Piperidyl-pyrrol in die Piperidyl-pyrrolidin-Derivate umgewandelt. *N*-Methyl-2-[β -pyridyl]-pyrrol (Nicotyrin) (III) und *N*-[α -Pyridyl]-pyrrol (IV) wurden aber unter Spaltung einer *N*-*C*-Bindung in Oktahydro-nicotin bzw. in Piperidin und Pyrrolidin übergeführt.



¹⁶⁾ R. Klement, a. a. O.

¹⁷⁾ vergl. die Arbeiten von V. M. Goldschmidt u. a.

¹⁾ II. Mitteil.: B. 68, 2291 [1935].

²⁾ C. 1931 II, 3483.