

dern, Quecksilber geschichtet wird. Rohr *d* hat Barometerlänge und mündet unter Quecksilber in eine Glocke, die sich in eine Leitung fortsetzt. Die Glocke enthält über dem Quecksilber etwas Kalilauge, um das entwickelte Gas zu waschen.

Ein Bunsen'scher Dreibrenner bringt die Zersetzung des Kaliumchlorat in kurzer Zeit in Gang. Man schreitet mit dem Erhitzen des Rohres von hinten nach dem Kopfende. Die Entwicklung lässt sich, da nach Belieben geringere oder grössere Mengen Material in Angriff genommen werden können, gut reguliren. Eine einmalige Füllung des Rohres *a* liefert etwa 200 L Sauerstoff. Ist der ganze Apparat durch eine genügende Menge Sauerstoff stickstofffrei gelegt (was durch vorheriges Evacuiren an der Strahlpumpe erleichtert werden kann), so hat man in ihm eine leicht zu erschliessende Quelle reinen Sauerstoffs. Wird die Entwicklung unterbrochen, so steigt in Folge der Abkühlung im Apparat das Quecksilber im Rohr *d* bis zu einer gewissen Höhe. Der Stand des Quecksilbers giebt eine stetige Controle für die Dichtigkeit des Apparates. Durch Analysen von Gasproben, die nach längerer Ruhe des Apparates entnommen wurden, haben wir uns zudem von der Reinheit des entwickelten Sauerstoffs überzeugt.

432. W. Koenigs und R. Geigy: Ueber einige Derivate des Pyridins. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 8. August.)

Der Ausgangspunkt der im Folgenden beschriebenen Produkte ist die Pyridindisulfosäure, welche in reichlicher Menge durch Kochen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure entsteht.

In unserer früheren ¹⁾ Mittheilung gaben wir bereits an, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das wasserfreie Barytsalz der Pyridindisulfosäure bei 200⁰ gechlorte Pyridine vom Sdp. 180—200⁰ entstehen. Die Reaktionsmasse wird in Eiswasser eingetragen und nach beendeter Zersetzung der Chlorphosphorverbindungen mit Wasserdampf destillirt; es geht hierbei ein eigenthümlich scharf riechendes Oel über, welches im Kühler und in der Vorlage zu Krystallen erstarrt, welchen nur eine geringe Menge eines kaum mehr basischen Oels beigemischt ist, das nicht näher

¹⁾ Diese Berichte XVII, 589.

untersucht wurde. Aus dem Destillat konnten wir ein Di- und ein Trichlorpyridin isoliren. Ausserdem beobachteten wir noch eine in sehr geringer Menge auftretende chlorhaltige, wenig basische Verbindung vom Schmp. 107—108°, welche, weniger flüchtig, später mit den Wasserdämpfen übergang, als jene beiden Produkte.

Die Ausbeute an Di- und Trichlorpyridin aus pyridindisulfosaurem Baryum ist eine sehr gute. Das Dichlorpyridin findet sich hauptsächlich in dem wässrigen Theil des Destillats, aus welchem es durch Quecksilberchlorid gefällt wird, während die mit übergegangenen Krystalle vorwiegend aus dem in Wasser und Säuren kaum löslichen Trichlorpyridin bestehen. Durch Erwärmen dieser Krystalle mit mässig concentrirter Salzsäure (circa 1 Vol. HCl vom spec. Gew. 1.19 und 1 Vol. H₂O) wird das beigemengte Dichlorpyridin in Lösung gebracht, während die dreifach gechlorte Verbindung ungelöst zurückbleibt. Aus dem salzsauren Filtrat fällt auf Zusatz von Ammoniak das Dichlorpyridin aus. Die Hauptmenge der letzteren Verbindung wird aus dem eben erwähnten Quecksilberdoppelsalz durch Destillation mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium gewonnen.

Dichlorpyridin (Schmp. 66—67°).

Dasselbe krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in atlasglänzenden Blättern vom Schmp. 66—67°; die Analyse der so gereinigten und im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für C ₅ H ₃ Cl ₂ N
C	40.27	40.54 pCt.
H	2.14	2.02 »
Cl	47.94	47.97 »

Das Dichlorpyridin besitzt noch schwach basische Eigenschaften; es löst sich nicht unerheblich in Wasser, leicht in Alkohol und in mässig concentrirter Salzsäure. In wässriger oder alkoholischer Lösung fällt durch Quecksilberchlorid ein gut krystallisirtes Doppelsalz, welches bei 183° schmilzt, sich in heissem Alkohol leicht löst und daraus beim Erkalten in langen feinen Nadeln krystallisirt. Eine Lösung von Dichlorpyridin in mässig concentrirter Salzsäure setzt auf Zusatz von Platinchlorid nach einigem Stehen gelbe Nadelchen ab, die mit Salzsäure gewaschen und über festem Kali getrocknet wurden; dieses Doppelsalz enthält 2 Moleküle Wasser, welche bei 100° entweichen.

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₃ Cl ₂ N) ₂ H ₂ PtCl ₆ + 2H ₂ O
H ₂ O	4.95	4.84 pCt.
Pt	26.21	26.48 »

Trichlorpyridin (Schmp. 49—50°).

Es krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in langen flachen Nadeln von angegebenem Schmelzpunkt. Die Analyse der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_2Cl_3N$
C	32.86	32.87 pCt.
H	1.18	1.09 »
Cl	57.79	58.35 »

Das Trichlorpyridin ist noch weniger basisch als die vorhin beschriebene Verbindung, es löst sich kaum in Wasser und in Säuren, leicht in absolutem Alkohol. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Trichlorpyridin und Quecksilberchlorid fällt eine gut krystallisirte Verbindung aus, welche sich in warmem Alkohol leicht löst, in Wasser nicht löslich ist und gegen 209° nach vorherigem Erweichen unter Bräunung und Gasentwicklung schmilzt.

Das Trichlorpyridin enthält ein leicht vertretbares Chloratom; bei längerem Kochen mit einer Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol wird dasselbe durch Aethoxyl ersetzt, in ähnlicher Weise wie das Chlor im α -Chlorchinolin (aus Carbostyrl). Man darf hieraus vielleicht schliessen, dass auch im Trichlorpyridin dieses leicht vertretbare Chloratom in der α -Stellung zum Stickstoff befindlich ist und dass das aus dieser Substanz entstehende Dichloroxäthyl- und Dichloroxyridin Derivate des neulich von uns beschriebenen α -Oxyridins sind.

Dichloroxäthylpyridin $C_5H_2Cl_2N$

Man gewinnt dasselbe durch etwa 24stündiges Kochen von Trichlorpyridin¹⁾ mit einer Auflösung von Natrium (3 Atome) in absolutem Alkohol am Rückflusskühler. Schon beim Vermischen der fast farblosen Lösungen von Trichlorpyridin und Natrinmalkoholat tritt sofort eine intensiv gelbe Färbung auf und nach kurzem Kochen beginnt schon die Ausscheidung von Chlornatrium. Schliesslich wurde Wasser zugesetzt; die entstandene Fällung löst sich grösstentheils auf Zusatz von Salzsäure. Nachdem von etwas unverändertem Trichlorpyridin abfiltrirt worden war, wurde das Filtrat mit überschüssigem Alkali versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging hierbei ein Oel über, welches in der Vorlage zu weissen Krystallen erstarrte. Aus 3.5g Trichlorpyridin wurden so etwa 1.6g der Oxäthylverbindung

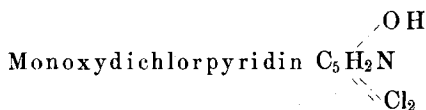
¹⁾ Auch Dichlorpyridin scheidet unter diesen Bedingungen Chlornatrium ab, aber bedeutend langsamer, als das dreifach gechlorte Pyridin.

erhalten; dieselbe schmilzt bei 31°. Bei der Analyse der im Exsiccator getrockneten Substanz wurde

Gefunden	Berechnet für C_5H_2N
C 43.70	43.75 pCt.
H 3.79	3.64 »

(O C₂ H₅)
Cl₂

Durch Glühen von Kalk wurde die Anwesenheit von Chlor nachgewiesen.



Entsteht aus der vorigen Verbindung durch vierstündiges Erhitzen mit der zwanzigfachen Menge Salzsäure (2 Vol. HCl vom spec. Gew. 1.19 und 1 Vol. H₂O) auf 150°. Beim Aufblasen des Rohres entweicht ein mit grünesäumter Flamme brennendes Gas (Chloräthyl) und die Flüssigkeit setzt beim Eindampfen auf dem Wasserbad Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser der constant bleibenden Schmelzpunkt 178° zeigten. Der in langen feinen Spiessen krystallisirte Körper erwies sich Chlorhaltig und gab nach dem Trocknen auf 100° bei der Verbrennung folgende Zahlen:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_2(OH)Cl_2N$
C 36.80	36.58 pCt.
H 2.05	1.83 »

Die Substanz löst sich leicht in heissem Wasser, in Alkalien, Ammoniak, kohlen-sauren Alkalien und in Säuren. Mit Eisenchlorid zeigt die wässrige Lösung keine Farbenreaktion; auf Zusatz von salpetersaurem Silber fällt ein schleimiger weisser Niederschlag, der sich in Salpetersäure klar löst.

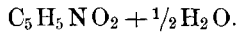
Dioxy-pyridin $C_5H_3N(OH)_2$.

Dasselbe wurde erhalten durch Schmelzen von pyridindisulfosaurem Kalium mit Kalihydrat. Das pyridindisulfosaure Kalium, aus dem Baryumsalz durch Umsetzen mit Kaliumcarbonat gewonnen, krystallisirt in schön ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen, welche $2\frac{1}{2}$ —3 Moleküle Krystallwasser enthalten, die vollständig erst bei 200° entweichen. Gefunden 13.10 pCt. H₂O statt 12.50 (resp. 14.63 pCt.). Die Kaliumbestimmung des bei 200° getrockneten Salzes ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_5H_3N(SO_3K)_2$
K 24.45	24.75 pCt.

Hr. Dr. Grümling hat die Messung der Krystalle gütigst übernommen und wird dieselben in Prof. Groths Zeitschrift für Krystallographie veröffentlichen.

Dieses schön krystallisirte Salz wurde mit 4 Theilen Aetzkali und wenig Wasser geschmolzen, bis die Masse nicht mehr so stark aufschäumte, bis sie eine grünliche Färbung zeigte und eine angesäuerte Probe deutlichen Geruch nach schwefliger Säure wahrnehmen liess. Beim Neutralisiren der in Wasser gelösten Schmelze fiel ein reichlicher Niederschlag, der durch wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurde. Die so erhaltenen feinen langen gelblichen Nadeln enthalten $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, welches zum grössten Theil schon bei längerem Stehen über Schwefelsäure entweicht, rascher und vollständiger beim Erhitzen auf 130° . Die frisch umkrystallisirte Substanz, welche etwa 2 Stunden an der Luft auf dem Thonteller getrocknet worden war, verlor bei 130° 7.50 pCt. an Gewicht in Uebereinstimmung mit der Formel



Die bei 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche annähernd auf die Zusammensetzung eines Dioxypyridins stimmen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}\text{O}_2$
	I.	II.	
C	54.48	54.37	54.05 pCt.
H	5.26	4.79	4.50 »
N	—	12.68	12.61 »

Das Dioxypyridin schmilzt bei raschem Erhitzen unter vorheriger Schwärzung und Gasentwicklung gegen 255° . Es löst sich leicht in heissem Wasser, bedeutend schwerer in kaltem Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Aether, kaum in Benzol, Ligroïn und Chloroform. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Sehr leicht löst es sich in Säuren, Alkalien, Ammoniak und kohlensauren Alkalien mit gelber Farbe.

Die wässrige Lösung des Dioxypyridins wird durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Sie giebt mit Phosphorwolframsäure einen gelblichen Niederschlag, der sich in heissem Wasser löst und daraus krystallisirt, mit basisch essigsäurem Blei eine weisse unlösliche Fällung, mit Quecksiberchlorid einen weissen schwer löslichen Niederschlag, mit Cadmiumchlorid nach längerem Stehen weisse, schwer lösliche Nadelchen, mit Silbernitrat eine weisse schwer lösliche Fällung, die sich beim Erwärmen allmählich dunkel färbt und etwas löst.

Das salzsaure Salz scheidet sich beim Einengen der Lösung in überschüssiger verdünnter Salzsäure in schönen Nadeln ab, welche sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen; es fällt aus der alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in schön ausgebildeten gelblichen Nadelchen. Dieselben sind frei von Krystallwasser, fangen bei 140° an

sich zu färben und zu zersetzen und sind bei 207° geschmolzen. Die Chlorbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5NO_2, HCl$
Cl	23.76	24.06 pCt.

Das neutrale schwefelsaure Salz krystallisirt in zerfliesslichen Tafeln. Platin- und Goldchlorid rufen in einer sauren Lösung keine Niederschläge hervor.

Eine Lösung des Natriumsalzes, dargestellt durch Kochen von überschüssigem Dioxypyridin mit Sodalösung und Filtriren der erkalteten Flüssigkeit gab schwer lösliche Niederschläge mit Bleiacetat, Kalk- und Barytsalzen, sowie mit Silbernitrat; der letztere Niederschlag färbte sich sehr rasch dunkel.

Das Dioxypyridin entwickelte beim Erhitzen mit Zinkstaub intensiven Pyridingeruch; durch Kochen mit Zinn und Salzsäure, sowie mit Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung wurde es kaum angegriffen.

Die Ausbeute an Dioxypyridin beim Schmelzen von pyridindisulfosaurem Kali mit Aetzkali ist eine sehr gute. Viel weniger glatt verläuft die Natronschmelze, wobei leicht Geruch nach Ammoniak und Blausäure auftritt; es wurde dabei die Bildung eines Produktes beobachtet, welches in neutraler oder schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv violettblaue Färbung gab, dessen Isolirung uns indessen nicht gelang.

Als wir die Mutterlaugen des pyridindisulfosauren Baryts in das Kaliumsalz überführten und dieses der Kalischmelze unterwarfen, erhielten wir nur sehr wenig Dioxypyridin, dagegen liess sich nun aus der neutralisirten Lösung der Schmelze durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ein Körper entziehen, der nach dem Verdunsten des Aethers krystallinisch zurückblieb und sich als identisch erwies mit dem von O. Fischer und Renouf¹⁾ kürzlich aufgefundenen Oxypyridin. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol krystallisirte die Substanz in kleinen gelblichen Wärrzchen vom Schmelzpunkt 124,5°. Sie ist leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol. Auf Zusatz von Bromwasser setzten sich aus der wässrigen Lösung nach einiger Zeit sehr voluminöse Krystalle ab, welche das charakteristische Aussehn und den Schmelzpunkt (58°) des bromwasserstoffsäuren Dibromoxy-
pyridins von Fischer und Renouf zeigten. Endlich wurde noch das oxalsäure Salz des Oxypyridins dargestellt, welches sich beim Vermischen der betreffenden alkoholischen Lösungen als gelbes krystallinisches Pulver abscheidet, in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast unlöslich ist und bei derselben Temperatur (gegen 175°) schmilzt, wie eine von den genannten Herren freundlichst überlassene Probe ihres Salzes.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 764.

Es scheint darnach aus dem Piperidin durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausser der vorwiegend gebildeten Disulfosäure auch die von O. Fischer aufgefundene Monosulfosäure des Pyridins zu entstehen. Da das Piperidin durch die Schwefelsäure bei der hohen Temperatur zum Theil zu Pyridin oxydirt wird, so ist die Bildung der Pyridinmonosulfosäure leicht verständlich. —

Ein Dioxypyridin ist zuerst dargestellt worden von Ost¹⁾; es ist dies die sogenannte Pyrokomenaminsäure, welche durch Erhitzen von Komenaminsäure mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° entsteht. Indessen scheint diese letztere nicht identisch zu sein mit unserem Dioxypyridin. Dieselbe krystallisirt in farblosen Nadeln mit 1 Molekül Krystallwasser und giebt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung, während die von uns erhaltene Verbindung stets gelblich gefärbt ist, mit $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser krystallisirt und auf Zusatz von Eisenchlorid eine braunrothe Färbung annimmt.

433. T. S. Humpidge: Vorläufige Mittheilung über die Verdrängung des Chlors durch Brom im Chlorsilber.

(Eingegangen am 13. August.)

In einem vor Kurzem erschienenen Hefte dieser Berichte S. 1308 hat Hr. Potilitzin seine Versuche über die Verdrängung des Chlors durch Brom bei hohen Temperaturen und zwar mit Ueberschuss des letzteren ausführlicher beschrieben.

Ehe ich mit den interessanten Resultaten, die er erzielt hat, mit Ausnahme desjenigen, was ich durch die Correspondenz dieser Berichte erfahren habe, bekannt war, machte ich die Beobachtung, dass Chlorsilber, in Berührung mit Wasser und freiem Brom, bei gewöhnlicher Temperatur theilweise in Bromsilber verwandelt wird. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Eine gemessene Menge normal salpetersaures Silber wurde mit Chlorwasserstoffsäure in einer Glasflasche in Chlorsilber umgewandelt. Der Niederschlag wurde gut gewaschen und die äquivalente Menge Brom in wässriger Lösung hinzugefügt. Nachdem der Stöpsel der Flasche mit Draht befestigt war, wurde das Ganze einige Zeit sich selbst überlassen. Das Gemenge von Chlor- und Bromsilber wurde nachher gewaschen, getrocknet und gewogen. Es fand sich, dass die Verdrängung des Chlors mit der Zeit

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie, Bd. 27, S. 270.