

herzustellen; zur Darstellung von Derivaten der Zimmtsäurereihe dürfte sich die von Claisen entdeckte und von Hrn. Kinkelin modificirte Methode besser eignen.

Weitere Versuche über die Darstellung der Metanitrophenylmilchsäure aus dem Aldol sind im Gange.

147. G. Ciamician und P. Silber: Ueber Monobrompyridin.

(Eingegangen am 13. März.)

In einer Mittheilung des Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt¹⁾ wurde zweifelsohne bewiesen, dass das Pyrrol bei Behandlung seiner Kaliumverbindung mit Bromoform in ein Monobrompyridin übergeht, das übereinstimmend ist mit dem bei direkter Einwirkung von Brom auf Pyridin erhaltenen. Es wurde damals auch versucht, das Brom aus dem Brompyridin wieder herauszunehmen und so die vollständige Umwandlung des Pyrrols in Pyridin durchzuführen. Obgleich die Entfernung des Broms nicht schwierig war, so gaben dennoch die damals angestellten Versuche ein nicht sehr zufriedenstellendes Resultat, denn das Reduktionsprodukt, obwohl bromfrei, hatte keinen constanten Siedepunkt, und gab bei der Analyse Zahlen, die sich wohl den für das Pyridin berechneten näherten, jedoch nicht genügend damit übereinstimmten.

Die erhaltene Base sott zwischen 110°—116° und die damals erhaltenen Zahlen waren:

	Fr. 111—113°		Fr. 113—116°	
	I.	II.	I.	II.
C	74.54	74.14	75.02	75.07
H	7.71	7.16	6.77	6.98

Es liegen dieselben gerade in der Mitte von denen für ein Dihydropyridin und Pyridin berechneten

	C_5H_7N	C_5H_5N
C	74.07	75.94
H	8.64	6.33

Die Ursache hiervon konnte entweder sein, dass wirklich bei der Reduktion des Monobrompyridins sich ausser dem Pyridin auch ein Dihydropyridin bilde, oder dass es nicht möglich war, die geringe Menge

¹⁾ Diese Berichte XV, 1172.

der erhaltenen Base vollständig zu trocknen, obwohl letztere mit frisch geschmolzenem Kali gekocht war. Die genaueste Art festzustellen, ob bei der Reduktion des Brompyridins Pyridin sich bildet, wäre ein vergleichendes krystallographisches Studium des Platinsalzes der reduzierten Base mit dem des Pyridins gewesen; indessen war die Krystallform des Platinsalzes des Pyridins damals noch nicht bekannt und Weidel hatte sich ein betreffendes Studium vorbehalten. Da aus den angeführten Gründen die Umwandlung des Pyrrols in Pyridin eine unvollständige geblieben war, so haben wir für passend gehalten, jetzt diese Frage zu entscheiden, da Weidel vor einiger Zeit die von A. Brezina¹⁾ ausgeführten krystallographischen Bestimmungen des Pyridin-Platinsalzes veröffentlicht hat. Bei dieser Gelegenheit theilen wir auch einige Beobachtungen über die Darstellung des Brompyridins, die uns von einigem Interesse scheinen, mit.

I. Darstellung des Brompyridins aus Pyridin.

Wir haben die von Hofmann²⁾ angegebene Methode der Darstellung des Brompyridins aus dem Pyridin befolgt und hierbei folgende Resultate erhalten. 5 g Pyridin werden in verdünnter Salzsäure in der Weise gelöst, dass eine Lösung von 10 ccm erhalten wurde; es wurde letztere dann mit 20 g Brom in geschlossenen Röhren während ca. 20 Stunden auf 200—210° erhitzt. Beim Erhitzen auf 230—240° erfolgt wohl die Reaktion schneller, indessen der grösste Theil der Röhren leistet nicht dem Druck des sich entwickelnden Bromwasserstoffs Widerstand. Nach dem Erhitzen besteht der Röhreninhalt aus einer gelben Flüssigkeit, die zum Theil beim Oeffnen der Röhren, wenn die in grosser Menge vorhandene Bromwasserstoffsäure entwichen, krystallinisch erstarrt. Man destillirt mit Wasserdampf, um das Bibrompyridin zu entfernen, übersättigt den Rückstand mit Kali und destillirt von Neuem. Die alkalische Flüssigkeit wird mit Salzsäure wieder angesäuert und abermals, um geringe Mengen von Bibrompyridin, welche bei der ersten Destillation noch zurückgeblieben sind, zu entfernen, destillirt. Dieses Verfahren wiederholt man einige Male. Man erhält so eine alkalische Flüssigkeit, bestehend aus einem Gemenge von Pyridin und Brompyridin, die vom Wasser getrennt und mit Kalihydrat getrocknet werden. Durch fraktionirte Destillation gelingt es leicht, das Brompyridin zu trennen. Dasselbe siedet unter 758 mm Druck bei 174° (Thermometer ganz in Dampf), Hofmann³⁾

¹⁾ Monatshefte für Chemie III, 778, 780.

²⁾ Diese Berichte XII, 989.

³⁾ Diese Berichte XVI, 589.

fand für Monobrompyridin aus Piperidin, das identisch ist mit dem aus dem Pyridin erhaltenen, den Siedepunkt bei 173^{o1)}.

In oben beschriebener Weise haben wir aus 100 g Pyridin erhalten:

- 60 g Pyridin, unangegriffenes
- 26 g Monobrompyridin vom Sp. 174^o
- 42 g Bibrompyridin bei 112^o schmelzend²⁾.

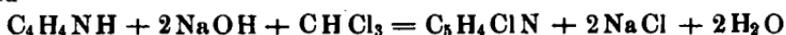
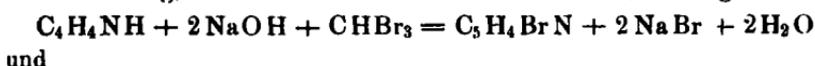
Zahlen, welche dem angewandten Pyridin folgendermaassen entsprechen:

60 g
13 g (Monobrompyridin)
14 g (Bibrompyridin)
13 g Verlust

100 g.

II. Darstellung des Brompyridins aus Pyrrol.

Um das Chlorpyridin oder das Brompyridin aus dem Pyrrol zu erhalten, ist es nicht nöthig, Chloroform oder Bromoform auf die Kaliumverbindung des Pyrrols einwirken zu lassen; wir haben gefunden, dass man anstatt desselben ebensogut ein Gemisch von Pyrrol und Kalium- oder Natriumalkoholat anwenden kann. Es ist bemerkenswerth, dass ein Gemisch von Pyrrol und Natriumalkoholat sich bei dieser Reaktion wie die Kaliumverbindung des Pyrrols verhält, während Natrium für sich erst beim Erhitzen der beiden Substanzen im geschlossenen Rohr und bei höherer Temperatur auf das Pyrrol einwirkt. Die Gleichung, nach welcher die Reaktion statt hat, ist folgende:



da wir der Ansicht sind, dass man nicht annehmen kann, dass das Natriumalkoholat in einer ersten Phase der Reaktion eine Natriumverbindung mit dem Pyrrol bilde. Diese Reaktion erinnert sehr an die Bildung der Isonitrile aus den primären Aminen durch Einwirkung von Chloroform und alkoholisches Kali. Um das Brompyridin aus dem Pyrrol mit Hilfe von Natriumalkoholat und Bromoform zu erhalten, haben wir in folgender Weise verfahren. Die Einwirkung von Bromoform auf ein Gemisch von Pyrrol und Natriumalkoholat ist weniger heftig als die, welche bei Anwendung von Kaliumalkoholat statt hat; indessen ist es immer gut einen grossen Ueberschuss von Alkohol anzuwenden, um so die Stärke der Reaktion etwas zu mässigen.

¹⁾ Der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt fand den Siedepunkt bei 170^o (nicht corr.).

²⁾ Hofmann. Diese Berichte XVI, 558.

Zu einer Lösung von 7 g Natrium in 100 g absoluten Alkohols fügt man 10 g Pyrrol und behandelt dieses Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenem Kolben mit 38 g Bromoform. Die Mengen von Natrium, Pyrrol und Bromoform entsprechen je einem Molekül. Die Einwirkung hat sogleich statt und ist begleitet von einem lebhaften Aufkochen der Flüssigkeit, wesshalb es nöthig ist, den Kolben von Aussen zu kühlen und das Bromoform nur sehr langsam zuzufügen. Nach Beendigung der freiwilligen Einwirkung kocht man noch etwa eine Viertelstunde. Der Inhalt des Kolbens besteht aus einer gelbbraunen Flüssigkeit und aus Bromnatrium. Man verdunstet den Alkohol auf dem Wasserbade und kocht den Rückstand mit Salzsäure, um das unverändert gebliebene Pyrrol zu zerstören. Das weitere Verfahren, um die freie Base zu erhalten, ist genau dasselbe, wie es in der früheren Mittheilung bei der Darstellung des Brompyridins aus der Kaliumverbindung des Pyrrols beschrieben wurde.

Die Ausbeute ist nicht sehr glänzend, indessen ist sie nicht geringer, wie die bei Anwendung der Kaliumverbindung erhaltene.

III. Ueberführung des Brompyridins in Pyridin.

Die Reduktion des Monobrompyridins wurde von uns auf die in der angeführten Mittheilung beschriebenen Weise durchgeführt; dem damals Erwähnten haben wir weiter nichts zuzufügen. Die reducirte Base siedet zwischen 113 und 116°; aus 10 g Monobrompyridin haben wir 2.5 g davon erhalten. Ein Theil des Reaktionsproduktes wurde in Salzsäure gelöst und diese Lösung mit Platinchlorid versetzt. Das erhaltene Platinsalz gab bei der Analyse Zahlen, die mit dem Platindoppelsalz des Pyridins übereinstimmen.

0.5728 g Substanz gaben 0.4414 g Kohlensäure und 0.1170 g Wasser.

0.4336 g » » 0.1488 g Platin.

	Gefunden	Berechnet für (C ₅ H ₅ NHCl) ₂ PtCl ₄
C	21.05	21.14 pCt.
H	2.27	2.11 »
Pt	34.32	34.27 »

Um endgültig die Uebereinstimmung unseres Produktes mit dem Platindoppelsalz des Pyridins festzustellen, haben wir durch langsames Verdunsten einer salzsauren Lösung des aus der reducirten Base erhaltenen Salzes grosse Krystalle erhalten, die von Hrn. La Valle gemessen und vollkommen übereinstimmend mit dem von Brezina untersuchten Pyridinplatinsalz gefunden wurden.

Hr. La Valle hatte die Freundlichkeit uns seine Messungen mitzuthellen, denen wir die von Brezina gegenüberstellen.

Winkel	Gemessen		Berechnet von Brezina
	La Valle	Brezina	
100 : 201	40° 53' 30	40° 48'	40° 49'
100 : 111	72 40 30	72 9—72° 18'	72 20
100 : 110	53 43 —	54 0	53 55
111 : 201	48 24 —	48 7—48 9	48 8
111 : 110	69 24 —	69 12	69 17

Gefundene Formen: (100) (201) (110) (111)
a d m p

Hieraus geht also mit Sicherheit hervor, dass das Brompyridin durch Salzsäure und Zink in Pyridin umgewandelt wird. Die Ueberführung des Pyrrols in Pyridin ist auf diese Weise vollständig erreicht.

Die Ursache des zu niedrigen Siedepunktes und der Differenz bei der Analyse des aus dem Brompyridin erhaltenen Pyridins ist sehr wahrscheinlich eine gewisse Menge Wasser, welches das Pyridin trotz längerer Behandlung mit frisch geschmolzenem Kali zurückbehält und welches sich, wenn man nur über geringe Mengen des Produktes verfügt, nicht entfernen lässt. Uebrigens haben letzthin (1883) Goldschmidt und Constam¹⁾ gezeigt, dass das Pyridin mit Wasser eine Verbindung von der Formel $C_5H_5N + 3H_2O$ bildet, welche constant bei 92—93° siedet.

Roma, Istituto chimico.

148. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Methylpyrrol.

(Eingegangen am 13. März.)

Bekanntlich verwandelt sich das Pyrrol durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs in eine Base von der Formel C_4H_5NH , welche Pyrrolin genannt wurde²⁾. Bei den durchaus verschiedenen Eigenschaften, welche dieser Körper gegenüber dem Pyrrol aufweist, erschien es geboten auch andere Pyrrolerivate in die entsprechenden Pyrrolinabkömmlinge zu verwandeln, um dadurch die Natur der

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2977, 2978.

²⁾ Siehe: G. Ciamician und M. Dennstedt, diese Berichte XVI, 1536.