

man nunmehr die Flüssigkeit, so geht zuerst der Alkohol über, der sehr wenig von dem Aldehyd enthält; dann destillirt ein Gemenge von Wasser und Glycolaldehyd über, bis schliesslich im Rückstand Zersetzung eintritt. Man kann sich nach diesem Verfahren leicht völlig reine und verhältnissmässig concentrirte Lösungen des Glycolaldehydes bereiten, wenn man die Spaltung des Acetals durch Schwefelsäure bewirkt, den Alkohol abdestillirt und die Schwefelsäure durch Baryumcarbonat wieder entfernt.

Wir können im Uebrigen die Beschreibung, die Fischer und Landsteiner von den Eigenschaften der Glycolaldehydlösung geben, nur bestätigen. Hinzuzufügen haben wir nur, dass in den von uns erhaltenen reineren und concentrirteren Lösungen der Aldehyd sehr viel flüchtiger mit den Wasserdämpfen zu sein scheint, als dies nach den Beobachtungen von Fischer und Landsteiner bei ihren Lösungen der Fall war. Wir haben aus wenigen Cubikcentimetern des Destillates sehr beträchtliche Mengen des Glyoxalphenylosazons in ganz ähnlicher Weise, wie dies die genannten Autoren angeben, gewonnen.

Berlin, den 23. September 1892.

447. Peter Knudsen: Ueber Einwirkung von Brom auf Aldehydcollidin.

[Aus dem chemischen Institut der thierärztlichen Hochschule zu Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung der Halogene auf Pyridinbasen ist bis jetzt nicht zu Synthesen verwerthet worden. Die im Kern halogenisirten Basen eignen sich, wegen der schwierigen Ersetzbarkeit des Halogens, von vornherein wenig für diesen Zweck, und andererseits waren die Bedingungen noch nicht ermittelt, unter denen lediglich die Seitenkette der Einwirkung des Halogens unterlag.

Die vor einer Reihe von Jahren von Hofmann ¹⁾ erkannte Thatsache, dass Brom, bei Einwirkung auf Pyridin, nur unter grossen Schwierigkeiten, bei hoher Temperatur und unter hohem Druck, Wasserstoffatome im Kern zu ersetzen vermag, veranlasste mich, zu versuchen, ob es vielleicht in einfacher Weise gelingen könne, die

¹⁾ Diese Berichte XII, 988.

Wirkung von Brom auf die Seitenkette einer Pyridinbase zu beschränken und auf diese Weise ein Bromproduct zu erzeugen, das im Stande wäre, sein Halogen gegen andere Radicale auszutauschen.

Da anzunehmen war, dass eine längere Seitenkette die relativ günstigste Bedingung für den Eintritt eines Bromatoms darbieten würde, so wählte ich mir als erstes Versuchsobject die am leichtesten zugängliche äthylirte Pyridinbase, das Aldehydcollidin.

β_1 -Bromäthyl- α -picolin, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CHBrCH}_3$.

10 g Aldehydcollidin werden in der berechneten Menge concentrirter Salzsäure gelöst, 26.5 g Brom hinzugefügt und das Ganze 10—12 Stunden im Einschlussrohr bei 100° digerirt. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen und so lange schweflige Säure hinzugefügt, bis das gesammte additionelle und nicht in Reaction getretene Brom entfernt ist. Hierauf übersättigt man mit Sodalösung und hebt den nunmehr wasserhell gewordenen Aether, der das Bromproduct gelöst enthält, ab. Die ätherische Lösung wird wiederholt mit verdünnter Essigsäure geschüttelt, wodurch die noch vorhandenen sehr geringen Mengen unveränderten Aldehydcollidins in die essigsaurer Lösung gehen und so vom schwächer basischen Bromkörper getrennt werden können. Durch schwache Alkalilösung wird die in den Aether übergegangene Essigsäure entfernt und die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet.

Destillirt man den Aether im Vacuum ab, so hinterbleibt das bromirte Collidin als hellgelbes dickflüssiges Oel von einem anfänglich aromatischen, nachher aber unangenehmen, stechenden Geruch.

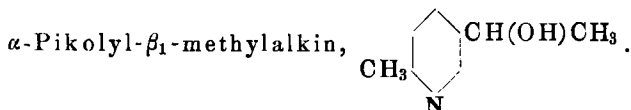
Der Bromkörper ist dermassen zersetzlich, dass es unmöglich war, ihn direct zu analysiren. Selbst beim Aufbewahren im Vacuum tritt nach wenigen Minuten Dunkelfärbung ein, und nach Verlauf von einigen Stunden bildet er ein braunes zähes Harz, das stark saure Reaction zeigt.

Da die ätherische Lösung des Bromcollidins beliebig lange aufbewahrt werden kann, so gelingt es leicht, das viel beständigere pikrinsaure Salz desselben darzustellen, wenn man die Aetherlösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung fällt. Man erhält es so in der Form feiner Nadeln, die nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt werden. Aus der heissen Benzollösung scheidet sich das Pikrat als etwas derbere Prismen oder Stäbchen ab. Wenn gegen Ende der Krystallisation neben diesen Prismen geringe Mengen breiter Blättchen oder Tafeln erscheinen, muss rasch abfiltrirt werden, um Verunreinigung der Substanz durch ein Nebenproduct zu vermeiden. Der Schmelzpunkt des pikrinsauren Bromcollidins liegt bei 154° .

Die Analyse führte zu dem Ergebniss, dass nur ein Wasserstoffatom des Collidins durch Brom ersetzt worden war.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_4O_7Br$		Gefunden			
C	39.16	39.55	—	—	— pCt.
H	3.03	3.23	—	—	»
N	13.05	—	13.23	—	»
Br	18.87	—	—	19.22	18.93 »

Die Constitution des Bromcollidins ergibt sich mit Sicherheit aus seiner Umsetzung mit Wasser.



Kocht man das pikrinsaure Bromcollidin etwa eine Stunde mit viel Wasser, so scheiden sich beim Erkalten breite Blättchen oder Tafeln eines bromfreien Pikrats aus, während die wässrige Lösung Bromwasserstoff enthält. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats liegt bei 164° .

Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_8$		Gefunden			
C	45.90	45.64	—	—	pCt.
H	3.82	3.89	—	—	»
N	15.30	—	15.18	—	»

Die weitere Untersuchung dieses Pikrats lieferte den Beweis, dass hier ein pikrinsaures Alkin entstanden war.

Die freie Base wird aus dem Pikrat leicht gewonnen, indem man dasselbe in Wasser vertheilt, vorsichtig mit Natronlauge zersetzt und mit Aether ausschüttelt. Nach dem Trocknen über Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein Oel, von dem etwa die Hälfte constant bei 240° , unter nicht beträchtlicher Zersetzung, siedet. Das so gewonnene reine Alkin bildet ein wasserhelles, dickflüssiges, in Wasser lösliches Oel, das zu einer krystallinischen Masse zu erstarrten vermag. Die erstarrte Base schmilzt wieder bei Blutwärme. Es besitzt das Alkin einen schwachen, eigenartigen Geruch.

Ber. für $C_9H_{11}NO$		Gefunden			
C	70.07	69.65	69.72	70.27	— — pCt.
H	8.03	8.05	8.31	7.93	— — »
N	10.22	—	—	—	10.38 10.48 »

Um die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln, wurden 5 g der Base mit der berechneten Menge zweiprocentiger Permanganatlösung in der Kälte oxydirt, und zwar nach dem von Ladenburg bei der Aufklärung der Constitution des Aldehydcollidins angegebenen

Verfahren¹⁾. Als einziges Product der Oxydation wurde eine Pyridin-carbonsäure erhalten, die ein amorphes Silbersalz bildete. Aus diesem abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildete sie kleine Blättchen vom Schmp. 209—210°, die, ihrem Gesamtverhalten nach, sich als α_1 -Methylnikotinsäure charakterisirten.

Ber. für C ₇ H ₇ NO ₂		Gefunden	
C	61.31	60.97	— pCt.
H	5.10	5.11	— »
N	10.02	—	10.01 »

Hierdurch war nachgewiesen, dass das Hydroxyl des Alkins, mithin auch das Bromatom des Bromcollidins, in der Aethylseitenkette des Pyridinkerns sich befinden musste.

Um über die bei der Gewinnung des Alkins erzielte Ausbeute ein Urtheil zu ermöglichen, bemerke ich, dass ich aus 50 g Aldehyd-kollidin 110 g Rohpikrat des Bromcollidins erhalten habe, welches 31 g rohes und 14 g bei 240° siedendes Alkin lieferte.

Ueber die Ueberführung des Alkins in das entsprechende Pipekolyalkin hoffe ich demnächst berichten zu können.

α -Pikolyl- β_1 -Methylketon, CH₃ C₅ H₃ N . CO CH₃.

Das beschriebene Alkin lässt sich durch gemässigte Oxydation in ein Keton verwandeln, wodurch zugleich der Beweis gebracht wird, dass die Hydroxylgruppe an dem dem Pyridinkern benachbarten Kohlenstoffatom der Seitenkette sich befindet.

Es wurden 10 g Alkin in Eisessig gelöst und die berechnete Menge in 50procentiger Essigsäure gelöster Chromsäure bei einer Temperatur von 60—70° langsam zutröpfeln gelassen. Zuerst trat sehr rasch Grünfärbung ein, später verlangsamte sich die Reaction allmählich; aber schon nach wenigen Stunden war sie vollendet.

Nach dem Neutralisiren mit Alkali wurde die gebildete Ketonbase in Aether aufgenommen, getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt stieg rasch auf 230° und erhöhte sich langsam bis 240°. Die innerhalb dieser Temperatur siedende Base musste der Hauptmenge nach aus dem gebildeten Keton bestehen. Sie stellt eine zuerst wasserklare, nachher rasch sich bräunende, leicht bewegliche, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit dar. Die Ausbeute betrug 3 g.

Mit Wasserstoffsperoxyd konnte keine Oxydation des Alkins zum Keton erreicht werden, wie überhaupt das beschriebene Alkin sich erheblich weniger oxydationsfähig erwies, als die von Engler²⁾ aus den entsprechenden Pyridylketonen dargestellten homologen Alkine der α -Reihe.

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 42.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 2532.

Zum Zweck der Charakterisirung als Keton und der Analyse wurde ein Theil der zwischen 230^o und 240^o siedenden Fraction ins Oxim übergeführt, was durch Digestion auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge mittels Sodalösung in Freiheit gesetzten Hydroxylamins geschah. Das rasch sich ausscheidende Oxim ist in Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt es schön ausgebildete Stäbchen dar, die bei 182^o schmelzen.

	Ber. für C ₈ H ₁₀ N ₂ O	Gefunden	
C	64.00	63.87	— pCt.
H	6.66	6.84	— »
N	18.66	—	18.59 »

Das Phenylhydrazon ist ölig und zeigt keine Neigung zum Krystallisiren, weshalb auf die Untersuchung desselben verzichtet wurde.

Ich bin mit dem Studium weiterer Umsetzungen des in der Aethylseitenkette bromirten Aldehydcollidins beschäftigt und möchte mir das beschrittene Gebiet hiermit reservirt haben.

448. J. Traube: Die Hypothesen der elektrolytischen Dissociation und der Jonisation.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als ein kaum absehbarer Erfolg der neuen Lösungstheorie von van't Hoff und Arrhenius muss der Nachweis angesehen werden, dass bestimmte Aenderungen des Leitvermögens, des Gefrierpunktes, des osmotischen Drucks etc., auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen sind. Nur über die nähere Natur dieser Ursache, welche von Arrhenius als »elektrolytische Dissociation« bezeichnet wird, gehen die Ansichten weit auseinander.

Vier Hypothesen können, wie mir scheint, in dieser Beziehung in Betracht gezogen werden:

1. Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation, von welcher Lodge ¹⁾ mit Recht sagt dass dieselbe »physikalisch so befriedigend und chemisch so abschreckend« sei.

2. Die Hypothese der hydrolytischen Dissociation. Man könnte annehmen, dass in einer verdünnten Chlornatriumlösung die NaCl-Theilchen grösstentheils in NaOH und HCl-Theilchen zerlegt

¹⁾ Lodge, Zeitschr. für physik. Chem. 7, 407 (1891).