

580. E. Dehnel: Einwirkung von Brom auf  $\beta$ -Picolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

Hofmann hatte gezeigt<sup>1)</sup>, dass Brom nur unter sehr starkem Druck und hoher Temperatur Wasserstoff des Pyridinkernes zu ersetzen vermag. P. Knudsen<sup>2)</sup> gelang es, bei niedrigerer Temperatur Brom in die Seitenkette eines Pyridinderivats einzuführen, und zwar am Beispiel des Aldehydcollidins. Ich versuchte nun auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Ladenburg diese Reaction auf das  $\beta$ -Picolin anzuwenden, um dann das Brom durch Hydroxyl zu ersetzen und so zu einem einfachen Alkin in  $\beta$ -Stellung zu gelangen, das sich ja durch Condensation von  $\beta$ -Picolin mit Aldehyden nicht erreichen lässt.

Das  $\beta$ -Picolin wurde nach dem von Schwarz<sup>3)</sup> angegebenen Verfahren hergestellt. Dann wurde genau nach Knudsen's Vorschrift gearbeitet.

Berechnete Mengen  $\beta$ -Picolin und concentrirte Salzsäure werden mit 4 Atomegew. Brom 10 Stunden auf  $150^{\circ}$  im Bombenofen erhitzt. Der Röhreninhalt bildet dann eine klare, rubinrothe Flüssigkeit. Es wird nun mit Wasser herausgespült, mit Aether überschichtet, wobei sich das zuerst abgeschiedene Oel löst, und mit schwefliger Säure entfärbt. Mit kohlensaurem Natrium wird alkalisch gemacht, der Aether abgehoben, mit verdünnter Essigsäure gewaschen und mit Soda neutralisirt. Die bromirte Base bewirkt, selbst in ätherischer Lösung, heftiges Brennen auf der Epidermis und Thränen der Augen. Die freie Base konnte ihrer Zersetzlichkeit wegen nicht isolirt werden und wurde durch das Pikrat gereinigt. Die ätherische Lösung der Base wurde mit ätherischer Pikrinsäurelösung gefällt und das Rohpikrat durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Benzol von anderen Producten befreit.

Pikrat des  $\beta$ -Brompicolins,  $C_6H_5NBr \cdot C_6H_3(NO_2)_3OH$ .

Leicht löslich in siedendem Benzol oder Aceton. Kleine, rosettenförmig angeordnete Nadelchen. Aus Aceton längere, alleinstehende, gelbe Nadeln. Schmp.  $114^{\circ}$ .

$C_{12}H_9N_4O_7Br$ . Ber. C 35.91, H 2.24, Br 19.95.

Gef. » 35.77, » 2.33, » 19.66.

Zur Umwandlung des Pikrats des Bromids in das des Alkins werden 10 g desselben mit ungefähr 250 ccm Wasser 2 Stunden am

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 988.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2985.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 24, 1676.

Rückflusskühler gekocht. Das reine Pikrat löst sich klar in Wasser auf, das Rohpikrat hinterlässt ziemlich viel ölige Bestandtheile. Beim Erkalten scheidet sich dann das Pikrat des Alkins in langen, gelben Nadeln ab.

Pikrat des  $\beta$ -Picoly-alkins,  $C_6H_6N(OH).C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Seidenweiche, gelbe Nadeln vom Schmp.  $128^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und in Aceton. Aus concentrirter, wässriger Lösung fällt es in kurzen, perlmutterglänzenden Nadeln aus.

$C_{12}H_{10}O_3N$ . Ber. C 42.60, H 2.95.  
Gef. » 42.50, » 3.14.

Zur Darstellung des Alkins wurde das Pikrat mit Wasser überschichtet und vorsichtig mit Natronlauge zerlegt. Dann wurde häufig ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Die Ausbeute war aber zur Vacuumdestillation zu gering; daher wurde der Rückstand salzsauer gemacht und das Gold- und Platin-Doppelsalz dargestellt. Das salzsaure Salz selbst ist zerfliesslich und wurde nicht analysirt.

Das Golddoppelsalz bildete kleine, gelbe Nadelchen, die aus warmem Wasser umkrystallisirt wurden. Schmp.  $136-137^\circ$ .

$C_6H_7NO.HCl.AuCl_3$ . Ber. Au 43.9. Gef. Au 44.2.

Das Platindoppelsalz stellt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser braunrothe, rhombische Täfelchen dar. Schmp.  $193-195^\circ$ .

Es enthält 1 Mol. Krystallwasser.

$(C_6H_7NO.HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ . Ber. Pt 31.05,  $H_2O$  2.7.  
Gef. » 31.40, » 2.4.

Bei der Einwirkung von Brom auf  $\beta$ -Picolin bilden sich auch höhere Bromsubstitutionsproducte. Beim Versetzen des Röhreninhaltes mit Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab, während das unveränderte Picolin und das Monobromid in Lösung gehen. Das Oel wurde abgehoben und besonders verarbeitet; es wurde in Aether gelöst, wie oben beschrieben, mit schwefliger Säure entfärbt u. s. w., und stellt dann eine hellgelbe Flüssigkeit dar, die im Vacuum destillirt wurde. Von  $40-50^\circ$  geht eine leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit über, bei  $90-100^\circ$  ein fester Körper. Da dieser sich bei der Destillation zersetzt, kann man auch den Körper in Alkohol lösen und mit Wasser fällen. Beide Körper sind procentisch annähernd gleich zusammengesetzt und zwar wurden bei der Analyse gefunden:

C 25.9, H 1.8, Br 67.5.

Diese Körper wurden zuerst für unreine Dibromide gehalten. Hr. Andree, der im hiesigen chemischen Institut die Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Picolin untersucht, erhielt nun die völlig analogen Körper und besonders den festen in grösserer Menge. Er krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Blättern.

Die Analysenresultate, von den meinigen nicht allzu weit abweichend, stimmen am besten auf einen Körper der empirischen Formel  $C_{12}H_{10}N_2Br_5$ .

$C_{12}H_{10}N_2Br_5$ . Ber. C 24.74, H 1.72, Br 68.73.  
Gef. » 25.8, 25.4, » 1.6, 1.6, » 68.75.

Ueber die Constitution, ob das Brom in der Seitenkette oder im Kern befindlich ist, lässt sich noch nichts Bestimmtes sagen.

### 581. Alexander Bienthal: Ueber die Einwirkung des Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrins auf einige tertiäre Aminbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 3. December.)

In der vorliegenden Arbeit will ich einige neue Ammoniumverbindungen beschreiben, deren Darstellung mir gelungen ist. Es sind dies die Additionsproducte des Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrins an Triäthylamin, Tripropylamin, *N*-Methylpiperidin, Chinolin und Strychnin. Ihre Bildung [erfolgte vollkommen im Sinne der Hofmann'schen Methode.

#### I. Triäthylamin und Glycerinchlorhydrin.

Aequimolekulare Mengen von Glycerin- $\alpha$ -chlorhydrin und Triäthylamin wurden 8 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt stellte eine gelb gefärbte, sehr zähe Flüssigkeit dar, welche noch unverändertes Triäthylamin enthielt. Dieselbe wurde mit Wasser verdünnt und bis zur Verjagung des Triäthylamins auf dem Wasserbade erwärmt. Die neutrale Reaction der wässrigen Lösung, ihr Verhalten gegen Silbernitrat und ihre Beständigkeit gegen Ammoniak und Alkalien charakterisirten den in derselben enthaltenen Körper als ein echtes Halogenalkylat. Aus dieser Lösung konnte aber der neu entstandene Körper weder durch Eindampfen auf dem Wasserbade, noch durch mehrtägiges Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden. In beiden Fällen bleibt ein dicker Syrup zurück, welcher in Aether, analog allen echten Halogenalkylaten, unlöslich ist. Durch Behandeln mit frisch gefälltem Silberoxyd wird derselbe vollständig verseift. Das wässrige Filtrat vom ausgeschiedenen Chlorsilber stellt alsdann eine farblose Flüssigkeit dar, welche Lakmus bläut, auf die Haut ätzend wirkt und Metallsalze zersetzt. Beim Eindampfen wird dieselbe zersetzt unter Entwicklung von Triäthylamingeruch. Zur näheren Charakterisirung dieser Base wurden das gut krystallisirende