

## Studien über Pyridinabkömmlinge.

Von Dr. H. Weidel u. F. Blau.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 2 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1885.)

Von den theoretisch möglichen sechs Dioxyppyridinen sind zur Zeit nur zwei Repräsentanten bekannt, und zwar die Pyrokomenaminsäure von Ost<sup>1</sup> und das Dioxyppyridin von Geigy.<sup>2</sup> Die Pyrokomenaminsäure wurde aus der Komenaminsäure durch Abspaltung von Kohlensäure gewonnen; das Dioxyppyridin aus einer Pyridindisulfosäure,<sup>3</sup> welche ihrestheils aus dem Piperidin durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnen war.

Wir haben versucht, ob nicht auch aus dem Pyridin selbst ein Körper von der Zusammensetzung  $C_5H_5NO_2$  herzustellen sei und haben das von A. W. Hofmann<sup>4</sup> gelegentlich seiner schönen Untersuchung über das Piperidin und Pyridin entdeckte Bibrompyridin als Ausgangsmaterial für unser Versuche gewählt, weil es das einzige Bisubstitutionsproduct des Pyridin ist, das sich verhältnissmässig leicht in grösseren Mengen aus demselben darstellen lässt.

Wir haben im grossen Ganzen die von Hofmann gegebene Vorschrift befolgt, haben aber nicht, wie er, das Brom auf einmal zugegeben, sondern partienweise, dazwischen aber immer das entstandene Bibrompyridin abgeschieden und die Flüssigkeit

---

<sup>1</sup> Journal f. pract. Chemie N. F. 27. 270.

<sup>2</sup> Inaugural-Dissertation, München 1885.

<sup>3</sup> L. Hofmann u. Koenigs Berl. Ber. XVI. 735; und Koenigs u. Geigy Berl. Ber. XVII. 592.

<sup>4</sup> Berl. Berichte XII, 988.

durch Eindampfen vom Überschuss der gebildeten Bromwasserstoffsäure befreit.

Das so gewonnene Bibrompyridin (circa 500 Gramm) besass alle angegebenen Eigenschaften und hatte den Schmelzpunkt  $111^{\circ}$ .

Weil die Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Kali unter gewöhnlichen Verhältnissen nach Hofmann der Widerstandsfähigkeit des Bibrompyridins halber keine Aussicht auf Erfolg hatte, so haben wir die Substitution unter anderen Verhältnissen ausgeführt. Die nutzlos angestellten Vorversuche wollen wir nicht in den einzelnen Details beschreiben, sondern geben gleich die Methode, nach welcher es leicht gelingt, ätherartige Derivate eines Dioxyopyridins zu erhalten.

#### **Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bibrompyridin.**

30 Grm. Bibrompyridin wurden mit etwa 5% mehr als dem theoretisch nöthigen Kali (auf KOH bezogen) und etwa 80 Cc. absoluten Alkohol in einer Stahlröhre auf  $160^{\circ}$  durch 24 Stunden erhitzt.

Eine solche Röhre, welche zur Ausführung ähnlicher Reactionen sehr empfehlenswerth ist, lässt sich sehr leicht zweckentsprechend herstellen. Ein an der Mündung zugeschweisster Gewehrlauf wurde rückwärts durch eine genau eingepasste Schraube verschlossen; der Schraubenverschluss wurde durch Werg und Miniumkitt so vollständig gedichtet, dass eine gemessene Menge Alkohol mehrere Stunden auf  $200^{\circ}$  erhitzt werden konnte, ohne dass Verlust eingetreten wäre.

Nachdem das angegebene Gemenge erhitzt worden war, zeigte sich, dass das Bibrompyridin verschwunden und eine reichliche Quantität von Bromkalium abgeschieden war. Die Flüssigkeit hatte eine bräunlich gelbe Farbe und besass einen sehr schwach ammoniakalischen Geruch. Beim Öffnen des Rohrs war kein wesentlicher Druck zu bemerken.

Der Inhalt wurde nach dem Abdestilliren des Alkohol und Waschkohol in verdünnter Salzsäure gelöst und im Wasserdampf destillirt, damit jene kleinen Mengen von Bibrompyridin, die sich der Umsetzung entzogen hatten, entfernt würden. Der Destillationsrückstand wurde nach dem Abkühlen mit verdünnter

Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und hierauf mit Äther völlig ausgeschüttelt. (Weil das Product aus der alkalischen Lösung durch Äther nur schwer entzogen wird, muss diese Operation, um gute Ausbeuten zu erzielen, oft vorgenommen werden.)

Nach Abdestillieren des Äthers erhält man eine ölige dicke Substanz (*A*), während man eine zweite krystallisirte Verbindung (*B*) aus der kalischen Lösung gewinnt, wenn man dieselbe mit Kohlensäure übersättigt und neuerdings mit Äther bis zur Erschöpfung extrahirt.

#### Untersuchung von (*A*).

Die Substanz *A* wird behufs Reinigung in verdünnter Salzsäure eben gelöst und mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid partiell gefällt; die erste unbedeutende Ausscheidung, welche dunkel gefärbt ist, wurde entfernt, die später heller gefärbte abfiltrirt, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, nach Entfernung des Schwefelquecksilbers concentrirt, mit kohlensaurem Natron zersetzt und wieder mit Äther erschöpfend behandelt.

Nun erhält man nach dem Abdestilliren das Öl von lichtgelber Farbe, welches durch anhaltendes Erhitzen auf 120° im Wasserstoffstrome vom Äther und Wasser befreit wird. Die Verbindung zersetzt sich beim Destilliren zum Theil, kann aber doch nur vollständig rein erhalten werden, wenn das getrocknete Rohproduct rasch im kräftigen Wasserstoffstrome destillirt wird.

So gereinigt, stellt der Körper eine nahezu farblose ölige Flüssigkeit dar, welche einen schwachen, etwas an die höheren Homologen des Pyridins erinnernden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt.

Die Verbindung ist schwerer als Wasser, darin kaum löslich, dagegen wird sie leicht von Äther und Alkohol aufgenommen. In höherer Temperatur 120—150° ist sie theilweise flüchtig; noch höher erhitzt beginnt sie zu sieden; zersetzt sich aber zum grössten Theil. Der Siedepunkt (Zersetzungspunkt) wurde bei 749·9 Mm. Druck zu 242—246 Graden gefunden.

Die Analysen ergaben:<sup>1</sup>

- I. 0·3411 Grm. Substanz gaben 0·8026 Grm. Kohlensäure und 0·2335 Grm. Wasser.  
 II. 0·1603 Grm. Substanz gaben 0·3783 Grm. Kohlensäure und 0·1142 Grm. Wasser.

In 100 Theilen

	<u>I</u>	<u>II</u>
C. . . . .	64·17	64·36
H. . . . .	7·61	7·91

aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel  $C_9H_{13}NO_2$

	<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden im Mittel</u>
C. . . . .	64·66	64·26
H. . . . .	7·78	7·76

Die Entstehung der beschriebenen Substanz sowie die gefundene Zusammensetzung lassen dieselbe als ein nach der Formel  $C_5H_3N(OC_2H_5)_2$  zusammengesetztes Diäthoxyppyridin erscheinen, welches wir mit dem Namen Dioxyppyridindiäthyläther bezeichnen wollen.

Dieser Äther verbindet sich leicht mit den Mineralsäuren und liefert mit Salzsäure und Salpetersäure krystallisirende Verbindungen, welche wir aber ihrer grossen Zerfliesslichkeit halber nicht näher untersucht haben.

Die Richtigkeit der gegebenen Formel konnten wir aber durch die Untersuchung der gut krystallisirenden Doppelverbindungen controlliren.

Platindoppelverbindung des salzsauren Diäthyläthers. — Diese Verbindung wird erhalten, wenn eine Lösung der Substanz in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt und eingedampft wird. Dabei scheidet sich dieselbe in feinen seidenglänzenden chromgelben Nadelchen ab, welche durch Absaugen und Waschen mit concentrirter Salzsäure von dem Überschuss an Platinchlorid getrennt werden.

---

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Atomgewichtszahlen waren der Tabelle von Dr. U. Kreuzler entnommen.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer, leichter, doch nicht ganz ohne Zersetzung, in heissem löslich. In besonders schönen Krystallen (1—2 Ctm. lang) wird das Doppelsalz erhalten, wenn eine Lösung desselben in verdünnter Salzsäure unter dem Recipienten einer Luftpumpe über Kalk verdunstet wird.

Herr Ed. Palla, hatte die grosse Liebenswürdigkeit, im mineralogischen Museum des Herrn Prof. Schrauf eine krystallographische Untersuchung vorzunehmen, über welche er uns folgendes mittheilt:

„Die Substanz liegt in gelbrothen spiessförmigen Krystallen von circa 1 Ctm. Länge vor; entwickelt sind nur zwei Flächen a. c. (100)(001) und deren parallele Gegenflächen. Die Neigung derselben zu einander beträgt im Mittel  $74^{\circ}43'$  (die Messungen bewegen sich in den Grenzen  $72^{\circ}$ — $78^{\circ}$ ), der Werth der Auslöschungsschiefe beträgt gegen die Kante  $40^{\circ}$ ; dies nöthigt das assymmetrische System anzunehmen.“

Die Analyse dieser krystallwasserfreien bei  $100^{\circ}$  getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·3484 Grm. Substanz gaben 0·0912 Grm. Platin.

II. 0·3396 „ „ „ 0·3952 „ Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{HCl})$ $+ \text{PtCl}_4$
Pt. ....	26·17	—	26·19
Cl. ....	—	28·77	28·61

Quecksilberdoppelverbindung des salzsauren Diäthyläthers. — Eine Lösung des Äthers in sehr verdünnter Salzsäure erzeugt bei Zugabe einer Quecksilberchloridlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher in Wasser kaum, leicht aber in verdünnten Säuren löslich ist. Wird eine solche Lösung über Schwefelsäure verdunsten gelassen, so scheidet sich die Doppelverbindung in feinen, schwach glänzenden farblosen Krystallen ab, die zu kugeligen Drusen verwachsen sind.

Die Verbindung ist in Alkohol und auch in Ätheralkohol löslich, schmilzt bei  $104.5-106^\circ$  und enthält kein Krystallwasser.

Die unter dem Exsicator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

- I. 0.2650 Grm. Substanz gaben 0.2408 Grm. Chlorsilber.  
 II. 0.2551 „ „ „ 0.1075 „ Quecksilber.

In 100 Theilen:

	I	II	$\underbrace{C_5H_3(OC_2H_5)_2N+HCl}_{+HgCl_2}$
Cl . . . .	22.48	—	22.41
Hg . . . .	—	42.14	42.19

Dass die vorliegende aus Bibrompyridin gewonnene Verbindung wirklich als der Äthyläther eines Dioxypyridins aufzufassen ist, geht durch die

#### Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

hervor.

Wird der Diäthyläther mit circa der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  durch etwa 48 Stunden erhitzt, so zersetzt er sich unter Abspaltung von Jodäthyl.

Die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschieht in folgender Weise: Der braungelbe Röhreninhalt wird in einer Retorte im Wasserstoffstrome vom Jodäthyl und der Hauptmenge des Jodwasserstoffs befreit; dann wird in der Kälte mit kohlen-saurem Kalk neutralisirt und mit grossen Mengen Äther extrahirt.

Das gebildete Dioxypyridin ist in Äther ziemlich schwierig löslich und hinterbleibt nach dem Verjagen desselben als gelbbraun gefärbter Syrup, der erst nach einiger Zeit zum Theil krystallinisch erstarrt.

Diese Rohausscheidung ist jodhaltig, weil offenbar ein Theil der Substanz durch die Einwirkung der concentrirten Jodwasserstoffsäure in eine jodhydrinartige Verbindung übergeführt wurde. Die Entfernung dieser Substanz schmälert auch die sonst nicht ungünstige Ausbeute, denn es gelingt nur durch Erhitzen der

Masse mit geschmolzenem Ätzkali auf circa 190—200° C. diese wieder umzusetzen, und dadurch ist offenbar eine Zersetzung eines Theiles des Dioxypyridins bedingt.

Die erkaltete Schmelze wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und wieder mit kohlensaurem Kalk in der Kälte neutralisirt, dann mit Äther ausgeschüttelt. Nun hinterbleibt das Product nach dem Abdestilliren des Äthers als ein kaum gefärbtes Öl, welches schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Diese Krystallisation wurde nach dem Abpressen der Mutterlauge in Amylalkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und lieferte nach dem Verdunsten des Alkohols die Substanz in farblosen Krystallen, die sich nach kurzer Zeit schwach gelblich färbten.

Die Substanz gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Dioxypyridin berechneten vollkommen übereinstimmten.

0·2689 Grm. Substanz gaben 0·5338 Grm. Kohlensäure und 0·1125 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		<u>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub></u>
C . . . . .	54·14	54·03
H . . . . .	4·66	4·51

Das Dioxypyridin stellt ein Aggregat von kleinen gelblich-weißen Krystallen dar, die unter dem Mikroskop betrachtet, lebhaft an die Gestalt der Harnsäurekrystalle erinnern.

Die Substanz ist krystallwasserfrei; sie besitzt einen süßen, hinterher brennenden Geschmack. Beim Erhitzen färbt sie sich bei circa 179° gelb, über 200° wird sie braun und bei 230° erscheint sie fast schwarz, worauf sie bei 237—239° unter totaler Zersetzung schmilzt.

Das Dioxypyridin ist in kaltem Wasser kaum, sehr leicht in heissem löslich, Alkohol nimmt es leicht auf; einmal krystallisirt, ist es in Äther kaum löslich, während es von Kalilauge, kohlen-sauren Alkalien und verdünnten Säuren leicht aufgenommen wird.

Die wässerige, neutral reagirende Lösung des Dioxypyridin wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt; die Färbung verschwindet anfänglich rasch und wird erst nach Zusatz von etwas mehr des Reagens constant.

Quecksilberchlorid bringt in der wässerigen Lösung des Dioxypyridins nach einiger Zeit eine gelbliche krystallinische Fällung hervor, ebenso tritt durch Zugabe von Silbernitrat die Bildung eines weissen krystallinischen Niederschlages ein, der bei längerem Kochen eine schwache lichtbräunliche Farbe annimmt.

Vergleicht man diese Reactionen mit den von Geigy<sup>1</sup> für sein Dioxypyridin angegebenen, so findet man in manchem eine Übereinstimmung, in vieler Beziehung aber auch wesentliche Differenzen; so der Schmelzpunkt, welchen Geigy zu 255° angegeben hat, und so auch der Krystallwassergehalt, den er zu ein halb Molekül bestimmte. Freilich kann eine Differenz in letzterer Beziehung nicht massgebend sein, da wir unser Präparat aus Amylalkohol krystallisirten, weil wir beobachtet hatten, dass die aus diesem Lösungsmittel erhaltenen Krystalle weniger leicht eine gelbliche Farbe annehmen.

Da Geigy auch den Schmelzpunkt des salzsauren Salzes angibt, haben wir aus einer kleinen Quantität ebenfalls das chlorwasserstoffsaurer Salz hergestellt und gefunden, dass das von uns gewonnene in Ätheralkohol (zum Unterschied von dem Geigy's) löslich ist. Der Schmelzpunkt, beziehungsweise Zersetzungspunkt der sich bei 182° dunkel färbenden Substanz wurde zu 193 bis 196° C. gefunden; Geigy gibt den Schmelzpunkt zu 207° an.

Trotz der Schmelzpunktsdifferenzen, die das Dioxyproduct sowohl, als auch das salzsaure Salz aufweisen und der geringfügigen Unterschiede in den äusseren Eigenschaften glaubten wir doch, dass die beiden, einerseits aus Pyridindisulfosäure (aus Piperidin), andererseits aus Bibrompyridin dargestellten Dioxyproducte identisch sein dürften, und haben deswegen unserer Verbindung keinen neuen Namen beigelegt. Wie dem auch sei, eine endgiltige Entscheidung der Identitätsfrage kann nur durch den krystallographischen Vergleich der ätherartigen Derivate hergestellt werden.

---

<sup>1</sup> L. c.

Untersuchung der Substanz (*B*).

Die ätherische Lösung dieser Substanz erstarrte nach einiger Zeit zu einem bräunlich gefärbten Krystallmagma, welches zur weiteren Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst wurde; dadurch wurde eine kleine Quantität einer dunkeln harzigen Masse entfernt. Die Lösung ward hierauf concentrirt und mit kohlensaurem Kalk zerlegt; der nach dem Extrahiren mit Äther verbleibende Verdunstungsrückstand, welcher schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte, wurde unter Anwendung von etwas Thierkohle wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. (War in Folge von ungenügendem Ausschütteln der Substanz (*A*) noch eine grössere Menge desselben bei (*B*), so wurde das Krystallisiren verhindert. Durch Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid zu der schwach salzsauren Lösung des Gemisches konnte ein Theil von (*A*), der anderen durch Auspressen, der nach der angegebenen Art wiedergewonnenen Krystallmasse entfernt werden). Die Verbindung, welche, wie wir später zeigen werden, ein Monoäthyläther des Dioxypyridins ist, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in farblosen Tafeln ab, welche beim längeren Liegen am Lichte eine gelbliche Farbe annehmen. Die Substanz ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich, sehr leicht in Alkohol und Ätheralkohol.

Der Monoäthyläther ist nicht ohne Zersetzung flüchtig, schmilzt bei 127—128° Cels. (uncorrigirt). — Eine Lösung des Monoäthyläthers in Ätheralkohol scheidet beim allmäligen Verdunsten denselben in grossen wohl ausgebildeten Krystallen ab, die ebenfalls von Herrn Ed. Palla krystallographisch untersucht wurden. Er theilt hierüber folgendes mit:

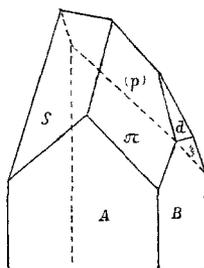
„Die Substanz liegt in fast durchsichtigen gelblich weissen, nach der *c*-Axe verlängerten Krystallen vor, von denen aber nur wenige zum Messen geeignetes Material liefern. Der krystallographischen Bestimmung stellten sich Schwierigkeiten insofern entgegen, als die Pinakoidflächen 100 und  $\bar{1}00$  stark concav sind und in eine sehr steile vicinale Domenfläche übergehen. Die Ermittlung des Parametersystems und der Indices der Flächen konnte daher nur durch ein sogenanntes Annäherungsverfahren stattfinden, welches sowohl das Parameterverhältniss, als auch

die passendsten Indices gleichzeitig zu liefern hatte. Die beobachteten drei Pyramidenflächen sind ihrer Lage nach nicht als die Flächen einer Grundpyramide bestimmbar, sondern müssen jede für sich signirt werden.

Wenn man von mehrziffrigen Indices, die vielleicht die Rechnung genauer gemacht hätten, absieht, müssen die beobachteten Flächen folgende Indices haben:

Fig. 1.

<i>A</i>	100
<i>B</i>	010
<i>d</i>	021
$\pi$	111
<i>p</i>	$\bar{4}34$
<i>s</i>	5 $\bar{4}5$



Das der definitiven Rechnung zu Grunde gelegte Axenverhältniss lautet:

$$a : b : c = 0.97408 : 1.01795 : 1; \text{Triclin, } \xi = 93^\circ 1', \\ \eta = 88^\circ 29' \quad \varphi = 91^\circ 04'$$

Diese Gleichwerthigkeit der Parameter *a*, *b*, *c* erinnert an den von Prof. Schrauf in Groth's Zeitschrift f. Kryst. 1884, IX. 266 unter I veröffentlichten Lehrsatz, der durch den vorliegenden Fall seine erneute Bestätigung findet.

Das angeführte Parameterverhältniss führt zu folgenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung.

<u>Flächen</u>	<u>Messung</u>	<u>Rechnung</u>
<i>AB</i>	90° 7'	90° 25'
<i>Bd</i>	26 44	26 20
<i>Bπ</i>	53 13	53 33
<i>dπ</i>	38 49	38 55
<i>sπ</i>	63 52	63 42
<i>Bπ</i>	61 13	61 40
<i>dπ</i>	44 52	45 27
<i>πp</i>	75 23	74 44
<i>sp</i>	105 4	103 45

Eine bessere Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung liesse sich mit ganz geringfügigen Modificationen des Parametersystemes durch mehrziffrige Indices (etwa  $\bar{3}9$ , 30, 39) für die Fläche  $p$  erzielen. Das Extinctionsmaximum auf der Fläche  $c$  liegt etwa  $9^\circ$  gegen die Kante  $ac$  geneigt.“

Die unter der Luftpumpe getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

- I. 0·3224 Grm. Substanz gaben 0·7129 Grm. Kohlensäure und 0·1922 Grm. Wasser.  
 II. 0·3011 Grm. Substanz gaben 0·6659 Grm. Kohlensäure und 0·1788 Grm. Wasser.  
 III. 0·3064 Grm. Sbst. gaben 27·2 Cc. Stickstoff bei  $753\cdot4^m$  Druck und  $16^\circ$  Cels.

In 100 Theilen:

	<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u><math>C_5H_3N(OC_2H_5)OH</math></u>
C . . . . .	60·31	60·32	—	60·42
H . . . . .	6·64	6·61	—	6·49
N . . . . .	—	—	10·26	10·10

Die wässerige Lösung des Monoäthyläthers reagirt neutral. Der Monoäthyläther liefert mit Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, gut krystallisirende Verbindungen, die in Wasser löslich sind. Ebenso liefert die Salzsäureverbindung mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid wohl characterisirte Doppelverbindungen. Von diesen haben wir untersucht:

Die Salpetersäureverbindung. — Dieselbe krystallisirt aus einer Lösung des Monoäthyläthers in verdünnter Salpetersäure in farblosen breiten biegsamen Blättern, wenn dieselbe langsam verdunsten gelassen wird. Die Verbindung enthält kein Krystallwasser und ist leicht in warmem Wasser löslich. Eine Stickstoffbestimmung in der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

- 0·2171 Grm. Subst. gaben 26·8 Ctm. Stickstoff bei  $753\cdot1^m$  und  $16\cdot7^\circ$  C.

In 100 Theilen

N . . . . .	14·20	<u><math>C_5H_3NOH(OC_2H_5)+NHO_3</math></u>	13·90
-------------	-------	--	-------

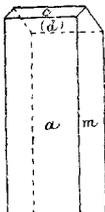
Die Platindoppelverbindung des salzsauren Monoäthyläthers. Diese schön krystallisirte Verbindung scheidet sich beim Abdunsten einer mit Platinchlorid versetzten Lösung des Monoäthyläthers in verdünnter Salzsäure, in stark glasglänzenden rothgelben, zu Büscheln vereinten Nadeln ab. Die Verbindung ist in heissem Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure kaum löslich. Gut ausgebildete grosse Krystalle der Doppelverbindung bilden sich, wenn eine Lösung derselben in mässig verdünnter Salzsäure allmählig verdunstet.

Herr Ed. Palla hatte die Freundlichkeit, auch diese Verbindung einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, worüber er folgendes mittheilt: „Die Substanz liegt in rothen nach der Hauptaxe verlängerten Krystallnadeln vor. Die beobachteten Flächen sind:

$a(100)$ ,  $m(110)$ ,  $c(001)$ ,  $d(\bar{1}02)$ ; Krystallsystem triclin  
 $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\varphi$  nahe  $90^\circ$ ;  $a:b:c = 1.235:x:1$

Fig. 2.

Beobachtet	
Flächen	Messung
$ac$	$89^\circ 53'$
$ad$	111 56
$am$	53 36
$md$	108 37



$\sphericalangle bac = 90^\circ 45'$  gerechnet; die Auslöschungsschiefe beträgt auf der Fläche  $a$  parallel der Kante  $am$  circa  $25^\circ$ .

Die Analyse der bei  $100^\circ$  getrockneten Verbindung ergab folgende Zahlen.

I. 0.3686 Grm. Substanz gaben 0.1044 Grm. Platin.

II. 0.2435 Grm. Substanz gaben 0.3061 Grm. Chlorsilber.

In 100 Theilen

	I	II	$2(C_5H_9NOH(OC_2H_5) + HCl) + PtCl_4$
Pt. ....	28.32	—	28.33
Cl. ....	—	31.09	30.94

Auch der Monoäthyläther lässt sich leicht in das Dioxy-  
pyridin verwandeln, wenn man ihn der

### Einwirkung von schmelzendem Aetzkali

aussetzt.

Beim Erhitzen eines Theiles des Äthers mit der 5fachen Menge Ätzkali im Silbertiegel scheidet sich, sobald das überschüssige Wasser verdampft ist, eine seifenartige Kaliverbindung ab, welche beim weiteren Erhitzen vollständig verschwindet. Sobald dies eingetreten ist, hat die Schmelze eine lichtgelbe Farbe angenommen, und man unterbricht das weitere Erhitzen. Aus der gelösten Schmelze kann in der schon früher angegebenen Weise das Dioxy-*pyridin* isolirt werden und wird mit all' den von uns vorhin aufgezählten Eigenschaften gewonnen. Der Schmelzpunkt (Zersetzungspunkt) wurde zu 236—238° C. gefunden.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, wird durch die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bibrompyridin nicht wie zu erwarten war, ein Dioxy-*pyridin* gebildet, sondern gleich ätherartige Substitutionsproducte desselben, und alle Versuche, direct aus Bibrompyridin ein Dioxyproduct zu erhalten (durch Anwendung von mit Wasser verdünntem alkoholischem Kali) gaben ein negatives Resultat; es wurde dabei nur verhältnissmässig mehr Monäthyläther gebildet und daneben noch harzige nicht zu reinigende Substanzen.

Was die Ausbeute anlangt, so erhielten wir circa 40% reinen Diäthyläther und etwa 10% Monäthyläther von der theoretischen Ausbeute, wenn wir Kali, in absolutem Alkohol gelöst, anwandten. Die Ausbeute an Diäthyläther wird aber nicht unwesentlich erhöht, und seine Bildung erfolgt viel reinlicher, wenn statt der Einwirkung von alkoholischer Kalikaugle, die

### Einwirkung von Natriumäthylat

auf das Bibrompyridin vorgenommen wird.

Die Art und Weise, nach welcher wir verfahren, war:

30 Grm. Bibrompyridin wurden mit der erforderlichen Menge Natrium (10% Überschuss ist von Vortheil),, welches durch absoluten Alkohol in Natriumäthylat verwandelt worden war, in dem beschriebenen Stahlrohr auf 150° durch 48 Stunden erhitzt.

Nach dieser Zeit ist das Bibrompyridin vollständig verschwunden, eine reichliche Menge von Bromnatrium gebildet und die alkoholische Lösung nur schwach bräunlichgelb gefärbt.

Der Diäthyläther konnte leicht nach dem Abdestilliren des Alkohols und Verdünnen mit wenig Wasser mittelst Äther entzogen werden und hinterblieb nach dem Verdunsten des Äthers in so reiner Form, dass eine einmalige Destillation im Wasserstoffstrome genügte, um ihn vollständig rein mit den angegebenen Eigenschaften zu erhalten.

Die Bildung von Monoäthyläther fand nur spurenweise statt.

Wir haben eine ganze Reihe von Versuchen angestellt, um über die Stellung der Hydroxyle im Dioxypyridin sicheres zu ermitteln, und haben getrachtet, das Brom im Bibrompyridin durch Cyan und Alkoholradicale zu ersetzen, um weiters zu einer Dicarbonsäure zu gelangen; doch leider schlugen alle diese Versuche fehl.

Mit besserem Erfolge haben wir die Stellung einer Brom-, beziehungsweise Hydroxylgruppe in dem Bisubstitutionsproduct entscheiden können, dadurch, dass wir die Umsetzung des neben Bibrompyridin<sup>1</sup> beim Bromiren von Pyridin entstehenden und durch weiteres Bromiren in dasselbe übergehenden Monobrompyridins mit alkoholischem Kali vornahmen, wobei aus diesem ein Äthoxypyridin entsteht.

Die Darstellung ist in analoger Weise vorgenommen worden, wie bereits beim Bibrompyridin beschrieben.

Das Äthoxypyridin stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die unter 200° siedet. Wird diese Verbindung mit Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr durch 36 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, so bildet sich unter Abspaltung von Jodäthyl ein Oxypyridin, welches mit dem von Fischer und Renouf<sup>2</sup> aus  $\beta$ -Piridinmonosulfosäure dargestellten identisch ist.

Aus dem Röhreninhalt liess sich das  $\beta$ -Oxypyridin leicht gewinnen, wenn man nach dem Abdestilliren des Jodäthyls die Flüssigkeit mit kohlen-saurem Kalk neutralisirte und dann mit Äther ausschüttelte. Der Äther hinterliess nach dem Verdunsten die Substanz in gelblichweissen Nadeln, die noch von einer

<sup>1</sup> A. W. Hofmann. Berl. Ber. XII, 988.

<sup>2</sup> Ebenda XVII. 763 und 1896.

kleinen Menge einer öligen Substanz durchtränkt waren. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Benzol unter Anwendung von etwas Thierkohle wurde die Substanz in fast farblosen Krystallen erhalten, welche alle von Fischer und Renouf angegebenen Eigenschaften besaßen. Unser Oxy-  
pyridin hatte den Schmelzpunkt von  $125^{\circ}$  und gab mit Eisenchlorid eine gelblichrothe Farbenreaction.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab:  
0.2186 Grm. gaben 0.5056 Grm. Kohlensäure und 0.1059 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$
C . . . . .	63.08	63.12
H . . . . .	5.39	5.27

Da O. Fischer<sup>1</sup> nachgewiesen hat, dass die Pyridinsulfosäure beim Destilliren mit Cyankalium ein Cyanid liefert, welches bei der Verseifung Nicotinsäure gibt, und die Nicotinsäure nach dem Arbeiten von Skraup u. A. die Meta-( $\beta$ ) Stellung hat, so ist offenbar das bei der Bromirung von Pyridin entstehende Monobrompyridin als Metabrompyridin zu bezeichnen, und den von diesem derivirenden Körpern muss ebenfalls diese Stellung zugewiesen werden.

Das aus dem Monobrompyridin entstehende Bibrompyridin dürfte nach dem Gesagten auch ein Bromatom in der Metastellung enthalten.

Der Umstand endlich, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Kali nur ein Monoäthyläther entsteht, kann vielleicht als Argument dienen, dass im Bibrompyridin beide Bromatome in der Metastellung seien, weil bei unsymmetrischer Vertheilung der Bromatome doch die Bildung von zwei Monoäthyläthern zu gewärtigen gewesen wäre.

Fassen wir die Resultate unserer Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Dass das Brom in den Bromderivaten des Pyridin leicht ganz durch Äthoxyl, oder theils durch Äthoxyl, theils durch Hydroxyl ersetzbar ist.

<sup>3</sup> Berl. Ber. XV, 62.

2. Dass die durch die Einwirkung von Kali (in alkoholischer Lösung), respective Natriumäthylat entstehenden Verbindungen: als Mono- und Diäthyläther des Dioxypyridins durch Einwirkung von Ätzkali, respective Jodwasserstoff ein Dioxypyridin liefern, welches mit dem von Geigy aus der Pyridindisulfosäure gewonnenen identisch sein dürfte.
3. Dass das Monobrompyridin ebenfalls ein Äthoxy-pyridin liefert, aus welchem weiterhin ein Oxyproduct abgespalten werden kann, dessen Hydroxylgruppe in der Nikotinsäurestellung sich befindet.
4. Dürfte dem Bibrompyridin eine symmetrische ( $\beta\beta'$ )-Stellung zukommen, da es bei den verschiedenen Behandlungsweisen nur einen Monoäthyläther gibt.

Wir behalten uns vor, in der bisher von uns befolgten Weise auch andere Gruppen (Alkoholradicale etc.) in den Complex des Pyridins einzuführen, und werden über die Resultate dieser schon im Gang befindlichen Untersuchung seinerzeit Bericht erstatten.

Zum Schlusse müssen wir Herrn Palla für die Bereitwilligkeit, mit der er die Messung unserer Krystalle übernommen hat, unseren besten Dank aussprechen.

---