

## Notiz zur Darstellung von Mono- und Di-Brompyridin

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Diese beiden Körper wurden zuerst von Hofmann aus salzsaurem Pyridin und Brom im geschlossenen Rohr bei etwa 200° dargestellt.

Ciamician und Silber (Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. 722) haben Hofmanns Versuche wiederholend die Ausbeute angegeben. Sie erhielten aus 100 g Pyridin 60 g des Ausgangsmaterials zurück, und gewannen 26 g Mono-Brom- und 42 g Di-Brompyridin. (Ich habe übrigens diese Ausbeuten in derselben Weise arbeitend wohl an Di-Brompyridin, nicht aber an Mono-Brompyridin erreicht.)

Die Reaction, die in zugeschmolzenen Röhren vor sich geht, wird mit nur 5 g Pyridin auf einmal ausgeführt, es wären also zur Gewinnung von 100 g Mono-Brompyridin 80 Röhren (durch 24 Stunden auf 210°) zu erhitzen, unter der Voraussetzung, dass alle den Druck aushalten, was jedoch leider nicht der Fall ist.

Daraus sieht man, wie schwer grössere Quantitäten dieses Körpers zu haben sind.

Ich habe einen etwas anderen Weg eingeschlagen, der zwar mit grösserem Verluste an Pyridin verbunden ist, insofern als weniger Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird, der jedoch

auf einmal grosse Quantitäten Pyridin bei gewöhnlichem Druck zu verarbeiten gestattet.

In einer tubulierten ungefähr 600  $cm^3$  fassenden Retorte mit langem und (3  $cm$ ) weiten durch Asbestpapier dicht angesetztem Luftkühlrohr, die auf Rückfluss gestellt ist, wird völlig wasserfreies schwefelsaures (oder salzsaures) Pyridin (aus 100  $g$  Pyridin dargestellt) bis zum Kochen, respective Dissociieren erhitzt.

In dem Tubus ist das nach unten abgebogene Abflussrohr eines Fractionirkolbens befestigt, aus welchem 200  $g$  Brom durch einen langsamen Kohlensäurestrom in die Retorte übergetrieben werden können.

Das Einleitungsrohr mündet 1—1½  $cm$  über dem Spiegel des geschmolzenen Salzes.

Man regulirt das Zuströmen des Bromdampfes durch stärkeres und schwächeres Erhitzen des auf einem Wasserbade befindlichen Kölbchens und durch die Stärke des Kohlensäurestromes so, dass kein freies Brom aus der Retorte entweicht.

Die auftretenden Mengen von Bromwasserstoff und (bei Anwendung von schwefelsaurem Salze) schwefeliger Säure werden irgendwie unschädlich gemacht. Das Einleiten kann bei Anwendung von 100  $g$  Pyridin in 6—8 Stunden bequem beendet sein; sollte, wenn das meiste Brom verbraucht ist, die Masse zu stark stossen, so hört man früher auf.

Es ist ferner besonders gegen Schluss daraufzusehen, dass durch sublimirendes Salz das Kühlrohr nicht verstopft werde.

Die Masse wird noch warm in das sechsfache Gewicht Wasser gegossen, die Flüssigkeit filtrirt, und der Rückstand an der Luft getrocknet sublimirt, wobei ein Harz zurückbleibt und Di-Brompyridin, sowie Bromwasserstoffsäures Di-Brompyridin sublimiren.

Das Filtrat wird erst für sich mit Wasserdämpfen destillirt, wobei die Hauptmenge des Di-Brompyridins übergeht, dann nach Zusatz von überschüssigem Ätzkali, wobei Pyridin, Mono-Brompyridin und noch ein wenig Di-Brompyridin übergeht; in Bezug auf deren Trennung verweise ich auf Hofmann's Angaben.

Ich erhielt so in einer Operation aus 100 *g* Pyridin 40 *g* Ausgangsmaterial zurück, 34 *g* Mono- und fast ebensoviel Di-Brompyridin.

Die Ausbeuten sind demnach im Ganzen nicht besser als Ciamician und Silber sie angeben, dies spielt aber bei der Billigkeit des Pyridins keine grosse Rolle; die Hauptsache ist wohl, dass man grosse Mengen auf einmal und im offenen Gefässe verarbeiten kann. Ich habe in wenigen Tagen auf diesem Wege 150 *g* Brom-Monopyridin erhalten.

---