

336. Alfred Einhorn und Arthur Liebrecht: Ueber die Einwirkung von Chloral auf α -Picolin.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Nachdem es gelungen ist, das Cocaïn als Derivat einer Pyridylmilchsäure zu charakterisiren, erschien es von Interesse, auf synthetischem Wege Körper der Pyridinreihe darzustellen, welche eine aus 3 Kohlenstoffatomen bestehende Seitenkette enthalten.

Zu dem Zwecke haben wir versucht eine Reaction, welche sich in der Chinolinreihe bewährt hat, nämlich die Condensation von im Pyridinkern methyilirten Chinolinen mit Chloral¹⁾, auf die Pyridinreihe zu übertragen, Versuche, welche sich der eine von uns schon vor längerer Zeit reservirt hat²⁾.

Von den methyilirten Pyridinen haben wir zunächst das α -Picolin auf sein Verhalten gegen Chloral studirt und sind dabei in der That zu den gewünschten Verbindungen gelangt.

Vermischt man äquivalente Mengen von α -Picolin und Chloral, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung eine weisse, krystallisirende Masse, welche als ein Additionsproduct der beiden Componenten aufzufassen ist. Aus dieser Verbindung lässt sich aber durch 8 bis 10-stündiges Erhitzen das gewünschte Condensationsproduct leicht erhalten und zwar gelingt das unter den verschiedensten Reactionsbedingungen, sowohl bei Gegenwart eines Condensationsmittels wie Chlorzink, als auch ohne Anwendung eines solchen und nicht nur im geschlossenen Rohr, sondern auch in offenen Gefässen. Das Reactionsproduct lässt sich ohne Schwierigkeit isoliren und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol vollständig rein erhalten. Es erscheint dann in prachtvollen, sechsseitigen Tafeln, die bei 86—87° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3468.

²⁾ Meine Arbeiten über das Condensationsproduct von Chinaldin und Chloral wurden in der letzten Zeit weiter geführt und will ich nur kurz erwähnen, dass man daraus mit wasserentziehenden Mitteln das Py-1- ω -Trichlor-Propenylchinolin $C_9H_6N-CH=CH-CCl_3$ herstellen kann (Schmelzpunkt 144—145°). In Gemeinschaft mit Hrn. Lehnkering lagerte ich Bromwasserstoffsäure an die Chinolylacrylsäure an, wobei ein krystallisirtes Additionsproduct entsteht, welches mit Soda ein bei 83—84° schmelzendes basisches β -Lacton giebt, mit Ammoniak hingegen ein Lactamid (Schmp. 151—152°) bildet, aus welchem sich durch Verseifen mit Salzsäure das salzsaure Salz der Py-1-Chinolyl- β -Oxypropionsäure (Schmp. 187—188°) erhalten lässt.
Einhorn.

Die analytischen Bestimmungen führten zu der Formel $C_5H_5NOCl_3$.

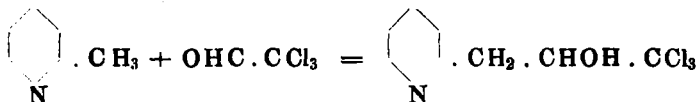
0.2318 g Substanz gaben 0.3401 g Kohlensäure und 0.0721 g Wasser.

0.2611 g Substanz gaben 13.4 ccm Stickstoff bei 15° C. und 744.5 mm Barometerstand.

0.2036 g Substanz gaben 0.3657 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_5H_5NOCl_3$	Gefunden
C	39.91	39.99 pCt.
H	3.32	3.45 „
N	5.82	5.88 „
Cl	44.28	44.43 „

Demnach ist die Verbindung als ω -Trichlor- α -oxy-propylpyridin anzusprechen; ihre Entstehung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Das ω -Trichlor- α -oxy-propylpyridin ist eine starke Base, welche mit Säuren wohl charakterisirte Salze giebt. Das durch Neutralisiren mit Salzsäure entstehende salzsaure Salz haben wir näher untersucht. Es krystallisirt aus absolutem Alkohol in derben, langen Nadeln, die bei 201—202° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

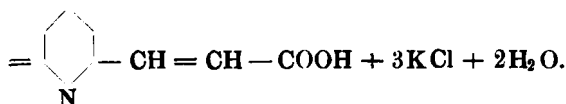
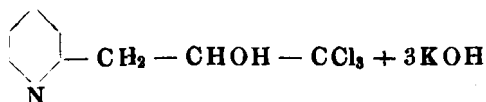
0.1621 g Substanz gaben 0.2064 g Kohlensäure und 0.0523 g Wasser.

0.1700 g Substanz gaben 7.4 ccm Stickstoff bei 14.5° C. und 750 mm Barometerstand.

0.1590 g Substanz gaben 0.3328 Chlorsilber.

	Ber. für $C_5H_5NOCl_3 \cdot HCl$	Gefunden
C	34.65	34.66 pCt.
H	3.24	3.57 „
N	5.05	5.05 „
Cl	51.26	51.72 „

Mit Soda kann man aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in der Kälte die unveränderte Base abscheiden, aus welcher beim Erwärmen mit alkoholischem Kali nicht nur das Chlor vollständig entfernt wird, wobei die Gruppe CCl_3 in die Carboxylgruppe übergeht, sondern auch Wasser austritt, indem die α -Pyridylacrylsäure entsteht, ein Vorgang, der sich im Sinne nachfolgender Gleichung vollzieht:



Aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit, welche das Kaliumsalz der Pyridylacrylsäure enthält, lässt sich ihr salzsaures Salz leicht isoliren, wenn man überschüssige Salzsäure zugiebt, zur Trockne eindampft und mit absolutem Alkohol extrahirt. Das aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirte Chlorhydrat bildet weisse Krystalle, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.1342 g Substanz gaben 0.2582 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.

0.1545 g Substanz gaben 0.2938 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.

0.11745 g Substanz gaben 8.4 ccm Stickstoff bei 15.5° und 749 mm Barometerstand.

	Berechnet		Gefunden
	für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$	I.	II.
C	51.75	52.46	51.84 pCt.
H	4.31	4.75	4.98 »
N	7.54	8.22	— »

Wir behalten uns nicht nur das eingehende Studium der beschriebenen Verbindungen vor, sondern wir gedenken ausserdem die Chloralreaction auch auf die andern methyilirten Pyridine und deren Derivate auszudehnen.

339. F. Kehrman: Ueber Kaliummanganidoxalat.

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich die Darstellung von Doppeloxalaten des Cobaltoxydes beschrieben und gleichzeitig erwähnt, dass mir auch die Herstellung eines dem Kaliumkobaltidoxalat analogen Manganid-salzes gelungen sei, ohne damals auf dasselbe näher einzugehen, weil die Bedingungen seiner Entstehung noch nicht hinreichend festgestellt erschienen. Ich habe diese Verbindung vor Kurzem in grösseren

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3101.