

jenes Ketons zu setzen, stand einer gründlicheren Durchführung der einschlägigen Versuche bisher hindernd im Wege und erst neuerdings, da es uns gelungen ist, grössere Mengen des Ausgangsmaterials zu erhalten, sind wir in die Lage versetzt worden, auch diese Versuche in grösserem Umfange als bisher wieder aufzunehmen.

Ebenso erscheint es angezeigt, entweder vom α -Methyl- oder α -Aethylpyridylketon, vielleicht auch vom α -Propylpyridylketon aus die Synthese des Cocaïns zu versuchen.

Ich wäre deshalb auch mit den folgenden Publikationen noch nicht hervorgetreten, wenn nicht durch die neueste interessante Mittheilung Ladenburg's und Adam's in No. 10 dieser Berichte über das Pseudoconhydrin und deren Versuche der Synthese des Conhydrins ein directer Anlass dazu geboten gewesen wäre, um mir das beschrittene Arbeitsgebiet soweit als angängig zu reserviren.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

397. C. Engler und P. Rosumoff: Das α -Methylpyridylketon.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Gewinnung von Ketonen des Pyridins bietet ganz besondere Schwierigkeiten. Nach vielen vergeblichen Versuchen, Methylpyridylketone durch Einwirkung des Acetylchlorides auf Pyridin nach der Friedel-Craftts'schen Reaction oder auch durch Einwirkung von Essigsäure zu erhalten, sahen wir uns genöthigt, auch zur Darstellung des α -Methylpyridylketons, ebenso wie früher bei der Darstellung des β -Methylpyridylketons, auf die Methode der trockenen Destillation des entsprechenden pyridincarbonsauren Calciums mit essigsauerm Calcium zurückzugreifen.

Picolinsaures und essigsaueres Calcium, letzteres zu ca. $\frac{1}{3}$ mehr als der molecularen Menge entspricht, wurden in Portionen von circa 30 g der trockenen Destillation unterworfen, worauf aus dem erhaltenen Rohdestillat die Ketonportion abgeschieden und aus dieser so viel in die Phenylhydrazinverbindung und daraus wieder in das reine Keton übergeführt wurde, dass mit diesem reinen Product der Siedepunkt festgestellt werden konnte. Aus der Hauptmenge des Rohdestillates wurde alsdann das Keton durch fractionirte Destillation in reinem Zustande gewonnen. Besser als die Phenylhydrazinverbindung eignet sich, wie wir später gefunden, diejenige der Phenylhydrazinsulfosäure zur Reingewinnung des Ketons aus dem Rohdestillat.

Das α -Methylpyridylketon, $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist in frischem Zustande eine farblose, am Licht bald gelb werdende Flüssigkeit von sehr charakteristischem Geruch und dem Siedepunkt (uncorr.) 192° . Mit Wasserdämpfen ist die Base leicht flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und in Säuren.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$
C	69.19	69.42 pCt.
H	5.90	5.78 »
N	11.80	11.57 »

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz bilden zerfliessliche Massen, während das Platindoppelsalz aus salzsaurer Lösung als krystallinisches, in absolutem Alkohol schwer lösliches Pulver sich ausscheidet. Versetzt man die schwefelsaure Lösung des Ketons mit Kaliumbichromat, so erhält man beim Eindampfen orange-gelbe Krystalle des Bichromates. Das Pikrat scheidet sich aus heissem Alkohol in Form gelber, bei 131° schmelzender Nadelchen ab. Mit Quecksilberchlorid bildet sich eine bei 150° , mit Jodmethyl eine bei 161° und mit Jodäthyl eine bei 205° schmelzende Verbindung. Das nach der Dittmar'schen Methode dargestellte Chlorjod-Additionsproduct schmilzt bei 116° .

Das Oxim des α -Methylpyridylketons erhält man durch Vermischen des Ketons mit geschmolzenem salzsaurem Hydroxylamin, Versetzen der krystallinisch erstarrten Masse mit Natronlauge und schwaches Erwärmen, worauf ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel sich ausscheidet. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Benzin erhält man es in Gestalt weisser Krystallnadeln, die auch in heissem Wasser löslich sind und bei 120° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$
C	61.49	61.76 pCt.
H	6.07	5.88 »
N	20.92	20.58 »

Zur Darstellung der Phenylhydrazinverbindung versetzt man die Ketonbase mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin, worauf Selbsterwärmung und unter späterem schwachen Erhitzen Wasserabspaltung eintritt. Nach Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols giesst man das Product in kaltes Wasser und erhält dabei das Hydrazid sofort in schönen gelben Kryställchen, die am besten aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 155° .

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$
C	73.72	73.93 pCt.
H	6.29	6.19 »
N	20.10	19.90 »

Die Phenylhydrazinsulfosäure-Verbindung, welche sich besonders zur Reindarstellung der Ketonbase aus dem Rohdestillat eignet, scheidet sich bei längerem Kochen des Ketons mit einer wässrigen Lösung der Phenylhydrazinsulfosäure als gelber Niederschlag aus, der durch wiederholtes Auflösen in Ammoniak und Wiederauscheiden mit Salzsäure gereinigt werden kann. Die Verbindung schmilzt noch nicht bei 300° und ist in neutralen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether u. s. w. unlöslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}N_3S_2O_3$
C	53.31	53.60 pCt.
H	4.66	4.46 »
N	14.60	14.43 »

Um aus dem Einwirkungsproduct von kochender Salzsäure auf die Verbindung des Ketons mit Phenylhydrazinsulfosäure die Ketonbase ausscheiden zu können, muss man zur Verhinderung einer Wiedervereinigung der Componenten durch Zusatz von Eisenchlorid zu der kochenden Lösung die sich ausscheidende Sulfosäure zu Phenolsulfosäure oxydiren, wobei die Ketonbase in der Salzsäure gelöst bleibt.

Durch Uebersättigen mit Natronlauge, Abfiltriren des Eisenshydroxydes und Ausschütteln mit Aether gewinnt man das reine Keton. Aus dem getrockneten Eisenniederschlag lässt sich durch Extraction mit Alkohol noch mehr Keton gewinnen.

Im Hinblick auf die Möglichkeit, durch Addition von Wasserstoff und Einführung von *n*-Methyl von unserer Ketonbase zu dem Tropin zu gelangen, wurde eine Reihe von Reductionsversuchen durchgeführt. Von Reductionsproducten erhielten wir dabei bis jetzt zwei mittelst Natriumamalgam, jedoch erst das feste Pinakon und das flüssige Pyridinalkin, während die Versuche mit Natrium noch keine fassbaren festen Körper ergaben; die Versuche sind jedoch neuerdings mit grösseren Mengen des Ketons wieder aufgenommen worden und hoffen wir in nicht zu ferner Zeit über den Ausfall derselben berichten zu können.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.