

400. C. Engler: Notizen über die β -Ketone des Pyridins.

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

Im Hinblick auf die interessanten Analogien, welche sich in den Abkömmlingen des Pyridins mit β -Stellung, insbesondere auch gegenüber Bildung schon auf synthetischem Wege dargestellter Pflanzenalkaloide, darbieten, haben wir im hiesigen Laboratorium schon vor längerer Zeit (1889) das Studium der β -Pyridylketone in Angriff genommen. Die Untersuchungen, von denen diejenige über das β -Methylpyridylketon bereits veröffentlicht ist¹⁾, erlitten jedoch aus äusseren Gründen eine Unterbrechung, sind nun aber in letzter Zeit im Anschluss an unsere Untersuchungen über die α -Ketone wieder aufgenommen worden. Ueber die bisher erlangten Resultate bringe ich, um für das hiesige Laboratorium dieses Arbeitsgebiet auf einige Zeit zu reserviren, die folgenden Notizen zur Veröffentlichung.

Zunächst hat Hr. Aisinmann das Studium speciell des β -Aethylpyridylketons, Hr. A. Lulkimacher dasjenige des β -Propylpyridylketons übernommen.

β -Aethylpyridylketon, $C_5H_4N.CO.CH_2.CH_3$.

Nachdem sich schon bei der Darstellung des β -Methylpyridylketons herausgestellt hatte, dass alle sonstigen Methoden der Einführung von einfachen Ketongruppen in das Pyridin erfolglos waren, wurde zur Darstellung der gesuchten Ketone von vornherein von der Nicotinsäure ausgegangen.

Nicotinsaurer Kalk (1 Mol.), auf's Innigste gemischt mit propionsaurem Kalk ($1\frac{1}{3}$ Mol.), wurde in Portionen von 30 g in kleinen Retorten geglüht. Auf 100 Theile Calciumnicotinat erhält man dabei gegen 80 Theile eines braun gefärbten Rohdestillates, welches 20 Theile der Fraction 200—240° enthält. Entgegen den Erfahrungen mit den meisten α -Ketonen erwies sich die Phenylhydrazinsulfosäureverbindung wegen der bei der Regeneration des Ketons entstehenden Verluste als ungeeignet. Bessere Resultate ergibt das Phenylhydrazon, obgleich auch dabei nicht unerhebliche Verluste eintreten.

Phenylhydrazon, $C_5H_4N.C(C_2H_5).N_2H.C_6H_5$. Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen der zwischen 200 und 240° siedenden Fraction des Rohdestillates mit Phenylhydrazin als gelber krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt werden kann.

¹⁾ Engler und Kiby, diese Berichte XXII, 597.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
C	74.33	74.66 pCt.
H	6.79	6.66 »
N	19.05	18.66 »

Das Hydrazon bildet schöne gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 145° (uncorr.), die jedoch mit der Zeit zerfließen und sich zersetzen.

Phenylhydrazonsulfosäureverbindung. Wenn man die salzsaure Lösung des Ketons mit einer heissen Lösung von Phenylhydrazinsulfosäure vermischt, so scheidet sich beim Erkalten die rohe Hydrazonsulfosäure krystallinisch aus. Sie wird durch Lösen in schwach ammoniakhaltigem Wasser und Ausscheiden mit Salzsäure in Form hellgelber Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 235° (uncorr.) liegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O_3$
C	55.29	55.08 pCt.
H	4.71	4.92 »

Zur Darstellung des freien Ketons wird das Hydrazon auf dem Wasserbade in Salzsäure gelöst und so lange erwärmt, als noch Ausscheidung von Phenylhydrazinchlorhydrat bemerklich ist; das Ganze erstarrt beim Erkalten zu einer dicken Krystallmasse, aus der man den flüssigen Theil durch Absaugen gewinnt, darin nach Verdünnung mit Wasser den Rest noch vorhandenen Phenylhydrazins durch vorsichtigen Zusatz von Kaliumnitrit zerstört, um dann durch Zusatz von Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der letzteren das rohe Keton zu gewinnen. Es muss noch durch Destillation gereinigt werden und bildet dann in frischem Zustande eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, die bei längerem Aufbewahren sich dunkel färbt. Der Siedepunkt liegt bei ca. 230 bis 232° . In Alkohol, Aether und in Säuren ist sie löslich.

Von Salzen wurden bisher das Platindoppelsalz in goldgelben Kryställchen, das Pikrat in gelben Nadeln und das leicht zersetzliche Chromat dargestellt.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_9NO, HgCl_2$, entsteht als weisser, käsiger Niederschlag beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Keton. Durch Umkrystallisiren aus sublimathaltigem Wasser wird er gereinigt. Schmelzpunkt 130° .

	Gefunden	für $C_8H_9NO, HgCl_2$
Cl	17.84	17.48 pCt.

Das Oxim des β -Aethylpyridylketons scheidet sich beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin und etwas Natronlauge mit dem Keton als Oel aus, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Es wird durch Umkrystallisiren aus Aether, dem

man etwas Ligroin zusetzt, gereinigt, wobei es in Form von weissen, bei 115° schmelzenden Nadeln erhalten wird.

β -Propylpyridylketon, β -C₅H₄N.CO.CH₂CH₂CH₃.

Das Keton wird nach gleichem Verfahren wie das vorstehend beschriebene aus nicotinsaurem und buttersaurem Kalk erhalten. Es bildet eine fast farblose Flüssigkeit mit einem an Coniin erinnernden Geruch, löst sich in Alkohol, Aether und Säuren. Der Siedepunkt liegt zwischen 246 und 252°.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO
C	72.97	72.49 pCt.
H	7.76	7.38 »
N	9.88	9.39 »

Das Phenylhydrazon, C₉H₁₁N.N₂HC₆H₅, stellt gelbe Krystalle dar, löslich in Alkohol und vom Schmelzpunkt 182°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₇ N ₃
C	75.56	75.31 pCt.
H	7.07	7.11 »

Die Phenylhydrazonsulfosäure-Verbindung bildet schwefelgelbe Kryställchen. Schmelzpunkt 283°.

Das Pikrat, löslich in Alkohol, bildet schöne gelbe Nadeln.

Das Platindoppelsalz wird am besten aus Wasser krystallisiert erhalten.

Das Quecksilberdoppelsalz schmilzt bei 173°.

Das Oxim bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, aus alkoholischer Lösung rein zu erhalten.

Das Jodäthylat, durch vierstündiges Erhitzen des Ketons mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf dem Wasserbade, nachheriges Verdunsten des Alkohols und Versetzen mit Aether erhalten, bildet gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkt 192°.

Ueber die Reductionsversuche mit den beiden Ketonen soll später berichtet werden.

Zum Schluss sei noch auf die Siedepunktsgelmässigkeiten, die sich bei Untersuchung der Pyridylketone bisher ergeben haben, aufmerksam gemacht:

	α -Keton	β -Keton
Methylpyridylketon	192°	220°
Aethylpyridylketon	205°	230/32°
Propylpyridylketon	216/20°	246/52°.

Die Siedepunktsdifferenz der homologen Glieder einer Reihe beträgt im Mittel etwa 13°; die Glieder der β -Ketonreihe siedeln je um 25—30° höher als die entsprechenden Glieder der α -Reihe.

Im Begriff, die vorstehenden Notizen abzuschicken, lese ich den Bericht Rügheimer's über die Einführung zweierwerthiger Radicale in das Piperidin, was mich zu der Mittheilung veranlasst, dass wir uns hier mit einem ähnlichen Gegenstande befassen, der Einführung von Ketongruppen in das Piperidin. Wir haben bereits gefunden, dass zwar Chlorbenzoyl bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Stickstoff-benzoylirtes Piperidin nicht wirkt, dass dagegen mit Chloracetyl eine energische Reaction stattfindet. Mit der näheren Untersuchung der dabei gebildeten Producte bin ich beschäftigt.

Chemisches Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

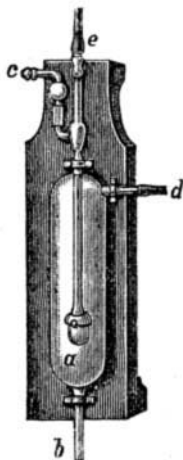
401. Max Stuhl: Wasserstrahl-Luftpumpe, ganz aus Glas, zum Evacuiren und Comprimiren.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der Apparat arbeitet schon mit einem Wasserdruck von einer Atmosphäre und ist der Wasserverbrauch bedeutend geringer als bei den bisher gebräuchlichen Wasserstrahlgebläsen.

Die Handhabung des Apparates ist die denkbar einfachste, was durch Hinweglassung aller Regulirungshähne und Injectoren bedingt ist.

Die Verbindung mit der Wasserzuleitung wird durch Kautschukschlauch bewirkt. Will man den Apparat zum Blasen herrichten, so verbindet man das Luftausströmungsrohr *d* mittelst Kautschukschlauch mit einer Gebläselampe und öffnet nun langsam den Wasserzuleitungshahn so weit, bis der Luftstrom die gewünschte Stärke erreicht hat und der Luftsammelraum *a* noch wasserfrei bleibt.



Soll der Apparat zum Evacuiren benutzt werden, dann entfernt man den Kautschukschlauch von *d* und verbindet ihn mit dem Saugerohr *c* und den zu evacuierenden Gefässen; dann schliesst man das Luftausströmungsrohr *d* mittelst der beigegebenen Gummikappe und öffnet langsam den Wasserhahn und erreicht in wenigen Secunden ein annäherndes Vacuum.

Der Apparat zeichnet sich durch seine Einfachheit und Billigkeit sowohl als durch seinen äusserst kräftig wirkenden Luftstrom und