

Der Körper löst sich schwierig in Säuren, ziemlich leicht in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Aether und Ligroin, sehr schwer in Wasser.

Durch Kaliumbichromat wird er aus salzsaurer Lösung als Chromat gefällt.

628. A. Pinner: Ueber Pyridoylessigester.

[In Gemeinschaft mit den HHrn. M. Donchi, P. Drexler und B. Bay bearbeitet.]

(Eingegangen am 7. December 1901.)

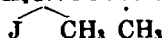
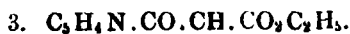
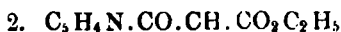
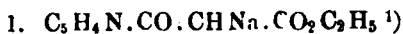
Vor nahezu zwei Jahren habe ich in diesen Berichten¹⁾ mitgetheilt, dass ich im Verein mit mehreren jüngeren Fachgenossen eine grössere Untersuchung über β -Ketonsäureester begonnen habe, welche als wesentlichen Bestandtheil den Pyridinkern enthalten und durch die Leichtigkeit ihrer Bildung ausgezeichnet sind. Die hier mitgetheilten Resultate der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung haben vor etwa Jahresfrist bereits fertig vorgelegen und sind aus formellen Gründen bis jetzt nicht veröffentlicht worden²⁾.

Die »Pyridoylessigester«, $C_5H_4N.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, entstehen unter Wärmeentwicklung als Natriumverbindungen auf Zusatz von alkoholfreiem Natriumalkoholat zu einem äquimolekularen Gemisch von Pyridincarbonsäureestern und Essigester, und können, da ihre Kaliumverbindungen in concentrirter Kaliumcarbonatlösung nahezu unlöslich sind, leicht in reinem Zustande erhalten werden. Leider hat sich herausgestellt, dass mit Buttersäureester und ähnlichen Estern zwar auch Condensation erfolgt, dass aber, wenigstens unter den bisher innegehaltenen Bedingungen, hierbei völlige Verschmierung eintritt, ebenso wie die Pyridoylessigester selbst bei der Behandlung ihrer Natrium- oder Kalium-Verbindungen mit Alkylhalogenen äusserst leicht verschmieren, sodass in keinem Falle die substituirten Pyridoylessigester selbst, und nur in einigen Fällen die durch Ketospaltung daraus erhältlichen Ketone in reinem, analysenfähigem Zustande zu gewinnen waren. Freilich ist zu beachten, dass bei der Einwirkung der Alkylhalogene auf die Natrium- oder Kalium-Verbindungen der Pyridoylessigester, $C_5H_4N.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$, sowohl eine Anlagerung der Alkylhalogene an das Pyridinradical erfolgen kann, sodass ein Pyridylammoniumsalz entsteht, als auch die gewöhnliche Umsetzung der

¹⁾ Diese Berichte 33, 1230 [1900].

²⁾ Auch diese Abhandlung ist bereits vor etwa einem Jahre niedergeschrieben worden.

Ketonsäureester eintreten kann. So lässt die Theorie voraussehen, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung $C_5H_4N.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$ drei Verbindungen entstehen können: -



Bei den Alkyljodiden tritt zuweilen die Reaction 3 neben 2 ein, während bei den Alkylbromiden die Reaction 2 ausschliesslich sich vollzieht. Die Zwitternatur dieser Ketonsäureester, welche als Pyridinderivate und als β -Ketonsäureester sowohl schwach basische, als auch schwach saure Eigenschaften besitzen (obwohl erstere überwiegen), erschwert die Reindarstellung derselben in freiem Zustande. Diese Schwierigkeit wird in Folge der labilen Natur der Verbindungen noch erheblich vergrössert.

Vorläufig sind nur vier Monocarbonsäuren des Pyridins (Picolinsäure, Nicotinsäure und Isonicotinsäure, also α -, β -, γ -Pyridincarbon-säure, und die α -Methylpicolinsäure oder α -Methyl- α' -Pyridincarbon-säure), in die β -Ketonsäureester übergeführt und aus diesen eine Anzahl Derivate dargestellt worden, und zwar hat Hr. M. Donchi die beiden ersteren, Hr. Drexler die dritte Säure in Arbeit genommen, während Hr. Bay hauptsächlich weitere Derivate der α -Verbindung dargestellt hat. Es hat sich herausgestellt, dass die Condensation des Esters der Nicotinsäure mit Essigester unter sonst gleichen Bedingungen am langsamsten erfolgt, immerhin aber in wenigen Stunden beendet ist. Die Darstellung geschah stets in der Weise, dass zu einem Gemisch von Pyridincarbon-säureester und etwas mehr als der berechneten Menge Essigester fein zerriebenes, alkoholfreies Natriumalkoholat in einzelnen Portionen hinzugefügt wurde; sobald beim tüchtigen Umschwenken die Flüssigkeit sich etwas stärker erwärmte, wurde das Gefäss von aussen gekühlt, um die Reaction nicht zu schnell vor sich gehen zu lassen. Denn nach Zusatz der berechneten Menge Natriumalkoholat muss zunächst ein leicht beweglicher Brei entstehen, der bequem umgeschüttelt werden kann und nur allmählich zu einem harten Kuchen erstarren darf. Tritt die Erstarrung zu früh ein, so kann die Reaction nicht zu Ende geführt werden, weil der noch unveränderte Theil des Gemisches der beiden Säureester von dem gebildeten Natriumsalz des Ketonsäureesters aufgesogen wird und

¹⁾ Bei diesen Formeln ist lediglich der leichteren Uebersicht wegen die Ketoform gewählt worden.

mit dem später hinzugefügten Natriumalkoholat nicht in Berührung kommen kann. Nach 24-stündigem Stehen wird das Natriumsalz entweder aus Alkohol umkrystallisirt, oder in Wasser gelöst, die Lösung wenn nöthig durch Schütteln mit etwas Aether von Essigester befreit, durch Zusatz des gleichen Volumens einer 50-procentigen Kaliumcarbonatlösung das Kaliumsalz abgeschieden und dieses aus alkoholhaltigem Aceton umkrystallisirt. Die freien Ketonsäureester scheiden sich aus der Lösung ihrer Natrium- oder Kalium-Salze nicht nur durch Zusatz von verdünnter Essigsäure aus (in stärkeren Säuren sind sie sehr leicht löslich), sondern auch durch Einleiten von Kohlensäure. Andererseits aber gehen sie durch Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kaliumcarbonat in die in concentrirter Pottaschelösung unlöslichen Kaliumsalze über. Ihre Alkalisalze sind ziemlich beständig und können längere Zeit aufbewahrt werden, während ihre Verbindungen mit Mineralsäuren in Lösung allmählich die Ketonspaltung erleiden.

Beiläufig sei bemerkt, dass auch Acetessigester und Benzoylessigester auf Zusatz concentrirter Pottaschelösung die Kaliumsalze als auskrystallisirende Salze liefern, Ersterer freilich in nicht bedeutendem Maasse. Diese Salze sind aber viel weniger beständig als die der Pyridoylessigester.

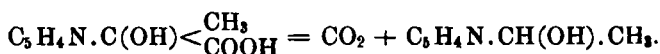
Die erwähnte Ketonspaltung der hier in Betracht kommenden Ketonsäureester erfolgt leicht und glatt durch etwa dreistündiges Kochen der Ester mit 6—7-procentiger Salzsäure. Da die entstehenden Ketone rein basische Eigenschaften besitzen und meist unzersetzt destillirbar sind, lassen sie sich leicht rein darstellen, indem man die saure Lösung mit Kaliumcarbonat alkalisch macht, mit Aether ausschüttelt und die ätherische Lösung nach Verjagung des Aethers destillirt. Eine grössere Zahl dieser Ketone ist bereits von Engler und seinen Schülern durch Destillation von pyridincarbon-sauren Salzen mit fettsauren Salzen dargestellt und beschrieben worden¹⁾. Allein diese Methode ist selbstverständlich weniger empfehlenswerth als die von uns angewendete.

Sowohl aus den Ketonen als auch aus den Ketonsäuren lassen sich leicht die Oxime und Hydrazone, auch die Pyrazolone, gewinnen. Diese Derivate sind aber bisher nur zum kleineren Theil dargestellt worden.

Interessant verläuft die Einwirkung von Blausäure auf die Ketone, wenigstens auf das α -Pyridylmethylketon, welches allein dieser Behandlung unterzogen worden ist. Es lag die Absicht vor, an dieses Keton $C_5H_4N.CO.CH_3$ Blausäure zu addiren, um durch Verseifung daraus die Pyridylmilchsäure darzustellen, also zunächst das Cyanhydrin $C_5H_4N.C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CN \end{matrix}$ und dann die Säure $C_5H_4N.C(OH) < \begin{matrix} CH_3 \\ CO_2H \end{matrix}$.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2527 [1891].

Die erste Hälfte der Reaction muss in der angenommenen Art erfolgen, obwohl das Additionsproduct nicht analysenrein erhalten werden konnte. Dagegen findet bei der Zersetzung des Cyanhydrins mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäureentwicklung statt, und es entsteht unerwarteter Weise das Alkin $C_5H_4N.CH(OH).CH_3$, welches stark reducirende Eigenschaften besitzt und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt:



Ich hoffe, diese Reaction später eingehender zu verfolgen.

α -Pyridoylessigester, $C_5H_4N.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Das Natriumsalz bildet sich unter ziemlich starker Erwärmung, sodass äussere Kühlung erforderlich ist, auf Zusatz von fein zerriebenen Natriumalkoholat zu einem Gemisch gleicher Gewichtstheile α -Pyridincarbonensäureester und Essigester und erstarrt sehr bald zu einem harten Kuchen. Der freie Ester ist nicht analysirt worden, weil er sich aus seinen Salzen durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure als nicht erstarrendes und bei der Destillation selbst im Vacuum sich zersetzendes Oel abschied.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{10}NO_3Na$, ist in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in dünnen, bei 234° unter Schmelzung verkohlenden Nadeln aus.

0.3031 g Sbst.: 0.1013 g Na_2SO_4 .

$C_{10}H_{10}NO_3Na$. Ber. 10.69. Gef. 10.82.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{10}NO_3K$, scheidet sich auf Zusatz einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung zur Lösung des Natriumsalzes oder auch des freien Esters aus und krystallisirt aus Alkohol oder Aceton in langen, feinen, farblosen Nadeln.

0.2210 g Sbst.: 0.0819 g K_2SO_4 . — 0.2068 g Sbst.: 11 ccm N (22° , 762 mm).

$C_{10}H_{10}NO_3K$. Ber. K 16.88, N 6.06.

Gef. > 16.60, > 6.04.

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 3H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat zur Lösung des Kalium- oder Natrium-Salzes als grüner, in Wasser völlig unlöslicher, körnig-krystallinischer Niederschlag aus, der schon im Exsiccator sein Krystallwasser verliert und graugrün, zugleich aber auch hygroskopisch wird. Aus Alkohol, in welchem er ebenso wie in Aceton leicht löslich ist, scheidet er sich in dunkelgrünen, glänzenden, wasserfreien Nadeln aus.

1.5066 g Sbst. verloren 0.1706 g H₂O, d. h. 11.3 pCt. statt der berechneten 10.7 pCt. — 0.1969 g Sbst.: 0.3898 g CO₂, 0.092 g H₂O. — 0.3697 g Sbst.: 0.0664 g Cu₂S.

(C₁₀H₁₀NO₃)₂Cu. Ber. C 53.70, H 4.47, Cu 14.09.

Gef. » 54.00, » 5.19, » 14.30.

Die alkoholische Lösung des freien Esters, ebenso die des Kalium- und Natrium-Salzes, giebt mit Eisenchlorid kirschrothe Färbung, die durch Natriumacetat gelbroth wird.

Die Salze des Esters mit Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure sind zu leicht in Wasser löslich und zu leicht zersetzlich, um bequem darstellbar zu sein. Es wurde deshalb nur das Platindoppelsalz, (C₁₀H₁₁NO₃.HCl)₂PtCl₄, bereitet, welches auf Zusatz von Platinchlorid zu der frisch hergestellten, salzsauren Lösung sehr bald in dicken, rothen Tafeln auskrystallisirt. Es schmilzt bei 175°.

0.1538 g Sbst.: 0.1727 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1439 g Sbst.: 0.0346 g Pt. — 0.1670 g Sbst.: 0.0410 g Pt.

(C₁₀H₁₁NO₃.HCl)₂PtCl₄. Ber. C 30.18, H 3.01, Pt 24.46.

Gef. » 30.62, » 3.55, » 24.06, 24.55.

Aus der Mutterlauge krystallisirt beim Verdunsten im Vacuum das Salz des α -Pyridylmethylketons, C₅H₄N.CO.CH₃, welches bei 220° schmilzt.

Mittels Phenylhydrazin wurden aus dem Ester sowohl das Hydrazon als auch das Pyrazolon dargestellt.

Setzt man zur ätherischen Lösung des freien Esters Phenylhydrazin, so scheiden sich beim Verdunsten des Aethers Nadelsterne aus, die aus Methylalkohol in langen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln krystallisiren und bei 122° schmelzen. Sie sind das α -Pyridoyl-essigesterphenylhydrazon,



0.1614 g Sbst.: 0.4040 g CO₂, 0.0960 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 21.8 ccm N (27°, 761 mm).

C₁₅H₁₇N₃O₂. Ber. C 67.84, H 6.00, N 14.84.

Gef. » 68.26, » 6.60, » 15.22.

Das Pikrat entsteht als Niederschlag bei Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung des Hydrazons, ist schwer in starkem, leichter in verdünntem Alkohol löslich und krystallisirt aus Letzterem in goldgelben, verfilzten Nadelchen, welche bei 197° schmelzen.

0.1454 g Sbst.: 0.2774 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 17.2 ccm N (13°, 754 mm).

C₁₅H₁₇N₃O₂ · C₆H₃N₃O₇. Ber. C 51.56, H 3.90, N 16.40.

Gef. » 52.03, » 4.51, » 16.90.

Phenyl-pyridyl-pyrazolon, $C_5H_4N.C.CH_2.CO$
 $\ddot{N} \quad \ddot{N}.C_6H_5$ Setzt

man zu in wenig verdünnter Essigsäure vertheiltem Pyridoylessigester Phenylhydrazin, so beobachtet man, dass das abgeschiedene Oel allmählich zu erstarren beginnt. Erhitzt man kurze Zeit, so verwandelt sich die gesammte Masse des Oels in eine Krystallmasse, die aus Benzol umkrystallisirt kleine Warzen bildet und bei 179° schmilzt.

0.1489 g Sbst.: 0.3887 g CO_2 , 0.0701 g H_2O . — 0.1475 g Sbst.: 22.2 ccm N (15° , 752 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O$. Ber. C 70.88, H 4.64, N 17.72.

Gef. » 71.18, » 5.23, » 17.40.

Die Methylierung des Pyrazolons mittels Jodmethyl lieferte kein analysirbares Product.

α -Dipyridoyl-Bernsteinsäureester,

$C_5H_4N.CO.CH.CO_2C_2H_5$,

$C_5H_4N.CO.CH.CO_2C_2H_5$,

erhält man am besten, indem man das Kaliumsalz des Pyridoylessigesters in Alkohol löst, dazu Aether bis eben zur beginnenden Trübung hinzufügt und dann eine ätherische Jodlösung hinzusetzt, bis die Farbe des Jods nicht mehr verschwindet. Die vom Jodkalium abfiltrirte Lösung schüttelt man mit etwas wässriger Natriumthiosulfatlösung, um das Jod zu entfernen und lässt die abgehobene ätherisch-alkoholische Lösung verdunsten. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol erhält man farblose, rhombische Prismen, die bei 137° schmelzen und leicht in Alkohol und Benzol sich auflösen.

0.1488 g Sbst.: 0.3302 g CO_2 , 0.076 g H_2O . — 0.1416 g Sbst.: 9.5 ccm N (17° , 756 mm).

$C_{20}H_{20}N_2O_6$. Ber. C 62.50, H 5.20, N 7.29.

Gef. » 62.62, » 5.87, » 7.74.

Das Platindoppelsalz, $C_{20}H_{20}N_2O_6.H_2PtCl_6$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur angesäuerten alkoholischen Lösung der Substanz innerhalb mehrerer Stunden in gelbrothen, dicken Tafeln aus, die bei 217° unter Aufblähung schmelzen.

0.1669 g Sbst.: 0.0410 g Pt.

Ber. Pt 24.4. Gef. Pt 24.13.

Auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak zu dem freien Pyridoylessigester entsteht sofort ein Niederschlag, jedenfalls das Ammoniumsalz des Esters, der aber sehr leicht auch im Exsiccator, ebenso beim Stehen in der ammoniakalischen Flüssigkeit zerfließt, aber nach einigen Tagen, namentlich wenn man von Zeit zu Zeit etwas starkes

Ammoniak hinzugefügt, in gelbliche, feine, lange Nadeln sich verwandelt, welche der

α -Pyridoylaminoacrylsäureester, $C_5H_4N \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2C_2H_5$, sind. Durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von verdünntem Ammoniak zu dieser Lösung kann der Aminoester umkrystallisiert werden. Er ist nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol löslich, schmilzt bei 63° und wird durch Säuren sofort zu Ammoniak und dem ursprünglichen Ester zersetzt.

0.1389 g Sbst.: 0.3195 g CO_2 , 0.0844 g H_2O . — 0.1200 g Sbst.: 15.2 ccm N (16° , 747 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 62.50, H 6.25, N 14.58.

Gef. » 62.73, » 6.75, » 14.51.

Durch Kochen des Kalium- oder Natrium-Salzes des Pyridoylessigesters mit Jodäthyl, Bromäthyl, Benzylchlorid wurden die entsprechenden alkylirten Ester dargestellt. Da sie jedoch auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeiten sind, wurden sie nicht analysirt, sondern durch Kochen mit Salzsäure in Kohlensäure, Alkohol und die entsprechenden Ketone zersetzt und diese durch Analyse als solche festgestellt.

α -Pyridyl-methyl-eton, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH_3$. Durch Erhitzen des Esters mit der vierfachen Menge verdünnter Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung dargestellt. Man fügt zur Lösung überschüssige Natronlauge, äthert das abgeschiedene Oel aus, trocknet die Lösung, verjagt den Aether und destillirt das Keton erst im Vacuum, dann unter gewöhnlichem Luftdruck. Es siedet bei $188-189^\circ$. (Engler giebt 192° an.)

0.2504 g Sbst.: 0.6347 g CO_2 , 0.1412 g H_2O . — 0.2501 g Sbst.: 25.4 ccm N (10° , 753 mm).

C_7H_7NO . Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57.

Gef. » 69.12, » 6.26, » 12.04.

Das Chlorhydrat, $C_7H_7NO \cdot HCl$, ist sehr zerfliesslich und schmilzt unter Zersetzung bei $183-185^\circ$.

0.8431 g Sbst.: 0.3104 g AgCl.

C_7H_8NOCl . Ber. Cl 22.53. Gef. Cl 22.38.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_7NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet ziemlich schwer lösliche, gelbrothe Prismen, die bei 220° schmelzen.

0.2094 g Sbst.: 0.0628 g Pt. — 0.2230 g Sbst.: 0.0663 g Pt.

$C_{14}H_{16}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 29.80. Gef. Pt 30.0, 29.73.

Das Nitrat, $C_7H_7NO \cdot HNO_3$, scheidet sich auf Zusatz concentrirter Salpetersäure zum Keton als weisser, käsiger Niederschlag aus. Es schmilzt unter Zersetzung bei 125° .

0.1590 g Sbst.: 20.5 ccm N (16° , 769 mm).

$C_7H_8N_2O_4$. Ber. N 15.21. Gef. N 15.21.

α -Pyridyl-methylketoxim, $C_5H_4N.C(:N.OH).CH_3$, scheidet sich auf Zusatz des Ketons zu der wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin als Chlorhydrat aus. Durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, ausgeschüttelt, krystallisirt das Ketoxim beim Verdunsten der ätherischen Lösung in grossen, farblosen, bei 121° schmelzenden Prismen. (Engler und Rosumoff geben den Schmelzpunkt dieses von ihnen dargestellten Oxims zu 120° an.)

0.2401 g Sbst.: 0.5458 g CO_2 , 0.1382 g H_2O . — 0.1632 g Sbst.: 28.8 ccm N (16° , 770 mm).

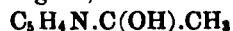
$C_7H_8N_2O$. Ber. C 61.76, H 5.88, N 20.58.

Gef. » 61.99, » 6.39, » 20.85.

α -Pyridyl-methyl-carbinol, $C_5H_4N.CH(OH).CH_3$, wurde, wie oben erwähnt, durch Verseifen des Cyanhydrins gewonnen.

Pyridylmethylketon wurde mit überschüssiger, wasserfreier Blausäure versetzt, drei Tage im verschlossenen Gefäss bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann im Vacuum die überschüssige Blausäure verdunstet. Da der dunkelgefärbte, halbflüssige, zähe Rückstand keine Neigung zur Krystallisation zeigte, so wurde er in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung noch mit Salzsäure gesättigt und nach dreitägigem Stehen, während welcher Zeit sich sehr reichlich Salmiak abgeschieden hatte, zur Trockne verdampft. Die so gewonnene Masse wurde mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der in Aether aufgenommen und nach Verjagung des Aethers aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Base bildet lange, farblose Prismen, die sich sehr leicht oxydiren, Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduciren und deshalb keinen sicheren Schmelzpunkt zeigen. Der Rückstand der ätherischen Lösung schmolz nämlich einmal bei 130° , bei einer anderen Darstellung bei 142° , nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der Erstere bei 112° . Es ist nicht unmöglich, dass die Base



ein Atom Wasserstoff abgibt und in ihr Pinakon, $C_5H_4N.C(OH).CH_3$, übergeht. Da die Ausbeute viel zu wünschen übrig lässt, haben diese Verhältnisse nicht genügend geklärt werden können.

0.1120 g Sbst.: 0.2818 g CO_2 , 0.0805 g H_2O . — 0.1192 g Sbst.: 0.2989 g CO_2 , 0.0816 g H_2O . — 0.1139 g Sbst.: 11.2 ccm N (22° , 759 mm).

C_7H_9NO . Ber. C 68.30, H 7.31, N 11.38.

Gef. » 68.50, 68.38, » 7.98, 7.60, » 11.12.

Das Chlorhydrat, $C_7H_9NO.HCl$, bildet bei 205° ohne Zersetzung schmelzende Krystalle.

0.1833 g Sbst.: 0.1638 g AgCl.

$C_7H_{10}NOCl$. Ber. Cl 22.25. Gef. Cl 22.09.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_9NO.HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet kurze, gelbe Prismen, die erst bei 120° wasserfrei werden, bei 211° sich schwärzen und bei 218° schmelzen.

0.1446 g (lufttrockne) Sbst.: 0.0407 g Pt. — 0.0986 g Sbst.: 0.0278 g Pt.

$C_{14}H_{20}N_2O_2PtCl_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. Pt 28.44. Gef. Pt 28.14, 28.20.

0.0980 g verloren bei 120° 0.0037 g H_2O . — 0.0941 g (wasserfreie) Sbst.: 0.0276 g Pt.

Ber. H_2O 3.95, Pt 29.60.

Gef. » 3.77, » 29.33.

α -Pyridoyl-methylessigester, $C_5H_4N.CO.CH(CH_3)CO_2C_2H_5$. Dieser Ester wurde sowohl durch Methyliren des Pyridoylessigesters als auch durch Condensation von Pyridincarbonsäureester mit Propionsäureester darzustellen versucht.

1. Das Natriumsalz des Pyridoylessigesters wurde in methylalkoholischer Lösung mit etwas überschüssigem Jodmethyl erwärmt, bis Neutralität eingetreten war, was etwa 3 Stdn. dauerte, filtrirt, im Vacuum vom Alkohol befreit und zur Entfernung nicht basischer Stoffe in Salzsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Die salzsaure Lösung wurde durch Kaliumcarbonat zersetzt und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt es als gefärbtes, auch im Vacuum nicht unzer setzt destillirendes Oel, welches in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid weinrothe Färbung liefert.

2. α -Pyridincarbonsäureester, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Propionsäureester vermischt, erstarrt auf Zusatz von alkoholfreiem Natriumalkoholat innerhalb 24 Stdn. zu einem wenig gefärbten, harten Kuchen, der im Gegensatz zu dem Pyridoylessigester, in wenig Wasser gelöst, durch concentrirte Pottaschelösung nicht als Kaliumsalz abgeschieden wird. Das Natriumsalz konnte nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}NO_3.HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Natrium salzes als amorpher, bei 175° schmelzender Niederschlag aus.

0.198 g Sbst.: 0.0475 g Pt.

Ber. Pt 23.75. Gef. Pt 23.98.

α -Pyridyl-äthyl-keton, $C_5H_4N.CO.CH_2.CH_3$. Durch Erwärmen des Pyridoylmethylessigesters mit Salzsäure erhält man dieses Keton, welches, wie das besprochene homologe Keton gereinigt, bei 205° siedet, wie bereits Engler und Bauer, welche es durch Destillation

von picolinsaurem Calcium mit propionsaurem Calcium dargestellt haben, angeben.

0.1647 g Sbst.: 14.6 ccm N (14°, 765 mm).

Ber. N 10.37. Gef. N 10.50.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9NO \cdot HCl$, bildet sehr zerfliessliche, farblose, kleine Prismen, die bei 148—150° schmelzen.

0.4809 g Sbst.: 0.4096 g AgCl.

Ber. Cl 20.70. Gef. Cl 21.06.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet gelbrothe, breite, stark glänzende, plattenförmige Prismen, die bei 188° schmelzen.

0.1478 g Sbst.: 0.0421 g Pt.

Ber. Pt 28.57. Gef. Pt 28.48.

Das Phenylhydrazon, $C_6H_4N \cdot C \cdot C_2H_5$, scheidet sich auf Zusatz der berechneten Menge freien Phenylhydrazins zu dem in wenig Aether gelösten Keton in Nadeln aus, welche aus Alkohol in bei 140—143° schmelzenden Prismen krystallisiren. Engler und Bauer haben die Verbindung bereits dargestellt und den Schmelzpunkt zu 143° gefunden.

α -Pyridoyl-äthyl-essigester, $C_5H_4N \cdot CO \cdot CH \cdot CO_2C_2H_5$,
 C_2H_5

Auch dieser Ester wurde sowohl durch Condensation vom Pyridin-carbonsäureester mit Buttersäureester, als auch durch Aethyliren des Pyridoylessigesters mittels Bromäthyl darzustellen versucht. Die erste Methode führt zu keinem Resultat. Die Condensation des Estergemisches durch Natriumalkoholat erfolgt sehr langsam und unter tiefer Färbung; man erhält erst nach vielen Tagen eine dunkelgefärbte, schmierige Masse, aus der man auch durch Ketonspaltung keine analysirbare Verbindung gewinnen kann.

Besser gelingt die Aethylirung des Pyridoylessigesters beim Erwärmen der alkoholischen Lösung des Natriumsalzes mit Bromäthyl am Rückflusskühler. Zwar verläuft die Reaction hier viel langsamer als bei der Einwirkung von Jodmethyl auf den Ester, ebenso konnte der Ketonensäureester selbst nicht in reinem Zustande erhalten werden, wohl aber das Keton.

α -Pyridyl-propyl-ke-ton, $C_5H_4N \cdot CO \cdot C_3H_7$, wie die Methylverbindung dargestellt, ist ein bei 217—218° siedendes Oel. Engler und Majmonn, welche das Keton durch Destillation von picolinsaurem Calcium mit buttersaurem Calcium dargestellt haben, geben den Siedepunkt zu 216—220° an.

0.1541 g Sbst.: 0.4092 g CO₂, 0.1103 g H₂O. — 0.1859 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 760 mm).

C₉H₁₁NO. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.40.

Gef. » 72.42, » 7.95, » 9.97.

Das Pikrat, C₉H₁₁NO.C₆H₃N₃O₇, scheidet sich zunächst als weiche, klebrige Masse aus, die aus heissem Wasser in glänzenden, citronengelben, bei 75° schmelzenden Prismen krystallisiert.

0.0741 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 751 mm).

Ber. N 14.81. Gef. N 14.45.

Auch Pyridoyl-butyl-essigester wurde durch Condensation von Picolinsäureester mit Amylester ohne Erfolg darzustellen versucht, es entstand nur eine allmählich tief schwarz sich färbende, syrupartige Masse.

Endlich wurde Pyridoylessigester benzylirt. Durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Natriumsalzes des Ketonsäureesters mit Benzylchlorid erhält man ein tief dunkel gefärbtes Oel, welches beim Kochen mit Salzsäure das nicht unzersetzt destillierbare α -Pyridyl-phenäthyl-keton, C₅H₄N.CO.CH₂.CH₂.C₆H₅, lieferte. Das Platindoppelsalz, (C₁₄H₁₃NO.HCl)₂PtCl₄, welches auf Zusatz von Platinchlorid zu der mit Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base sich in tief gelben Blättchen ausscheidet, krystallisiert aus heissem Wasser in schwach gefärbten, rhombischen Blättchen und schmilzt bei 188°.

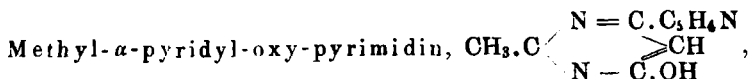
0.1825 g Sbst.: 0.2714 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1236 g Sbst.: 3.5 ccm N (23°, 765 mm). — 0.0946 g Sbst.: 0.0219 g Pt.

C₂₈H₂₈N₂O₂PtCl₆. Ber. C 40.43, H 3.36, N 3.36, Pt 23.34.

Gef. » 40.55, » 4.00, » 3.21, » 23.15.

Das Pikrat bildet gelbe, bei 129° schmelzende Nadeln.

Mit grosser Leichtigkeit verbindet sich der Pyridoylessigester mit Amidinen zu Oxypyrimidinen, von denen einige von Hrn. Bay dargestellt worden sind. Es genügt, das rohe Condensationsproduct von Natriumalkoholat und Pyridincarbonensäureester mit Essigester (oder Propionsäureester) in Wasser aufzulösen und mit einer wässrigen Lösung von irgend einem salzsauren Amidin zusammen stehen zu lassen, wobei in 1—2 Tagen das Oxypyrimidin auskrystallisiert.



scheidet sich beim Stehen einer Mischung von salzsaurem Acetamidin und Natriumpyridoylessigester allmählich ab und krystallisiert aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, in bei 270° schmelzenden Nadeln.

0.1115 g Sbst.: 0.262 g CO₂, 0.054 g H₂O.
 C₁₀H₉N₃O. Ber. C 64.17, H 4.80.
 Gef. » 64.08, » 5.38.

Das Silbersalz, C₁₀H₉N₃OAg, fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitratlösung zur Lösung des Ammoniumsalzes aus.

0.1020 g Sbst.: 0.037 g Ag. — 0.1025 g Sbst.: 12.1 ccm N (15°, 763 mm).
 C₁₀H₉N₃OAg. Ber. Ag 36.73, N 14.29.
 Gef. » 36.27, » 13.92.

Phenyl- α -pyridyl-oxy-pyrimidin, C₆H₅.C $\begin{matrix} \text{N} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{CH} \\ \text{N} - \text{C.OH} \end{matrix}$,

aus salzsaurem Benzamidin und Natriumpyridoylessigester bereitet, bildet nach dem Umkrystallisiren feine, bei 268° schmelzende Nadeln, die in Alkohol und Chloroform schwer, in Wasser und Aether nicht löslich sind. In Alkalien und Mineralsäuren ist es leicht löslich.

0.146 g Sbst.: 0.386 g CO₂, 0.0645 g H₂O. — 0.139 g Sbst.: 20.3 ccm N (17°, 748 mm).

C₁₅H₁₁N₃O. Ber. C 72.29, H 4.42, Cl 16.87.
 Gef. » 72.26, » 4.86, » 16.68.

Das Platinsalz, (C₁₅H₁₁N₃O.HCl)₂PtCl₄, bildet gelbe, bei 268° schmelzende Nadeln.

0.124 g Sbst.: 0.183 g CO₂, 0.033 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 751 mm).

C₃₀H₂₄N₆O₂PtCl₆. Ber. C 39.64, H 2.42, N 9.25.
 Gef. » 39.44, » 2.90, » 9.22.

Aethyläther, C₆H₅.C $\begin{matrix} \text{N} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \text{CH} \\ \text{N} - \text{C.OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, wird erhalten durch

Auflösen des Oxypyrimidins in der äquivalenten Menge Kalilauge und Erhitzen der Lösung mit etwas überschüssigem Bromäthyl und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100°. Nach dem Erkalten ist das bromwasserstoffsäure Salz des Aethers neben Bromkalium zum Theil auskrystallisirt. Man verdampft zur Trockne, setzt Natronlauge zu dem in Wasser aufgenommenen Rückstand und zieht den entstandenen Niederschlag mit Aether aus. Nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt die Verbindung als schnell erstarrendes Oel, welches aus Alkohol in bei 120° schmelzenden Prismen krystallisirt. Die Verbindung ist leicht in Aether, Aceton und Säuren, schwerer in Alkohol, nicht in Wasser und in Alkalien löslich.

0.1275 g Sbst.: 0.3425 g CO₂, 0.0575 g H₂O. — 0.765 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₇H₁₅N₃O. Ber. C 73.64, H 5.40, N 15.17.
 Gef. » 73.84, » 5.01, » 15.56.

Dass das Aethyl am Sauerstoff und nicht an einem Stickstoffatom sich befindet, wurde durch Erhitzen des bromwasserstoffsäuren Salzes auf 150° nachgewiesen, wobei das Salz in Bromäthyl und das ursprüngliche Oxyprimidin sich zersetzte.

Das Platindoppelsalz des Aethers, $(C_{17}H_{13}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein amorpher Niederschlag, der bei 205° schmilzt.

0.1215 g Sbst.: 0.024 g Pt.

Ber. Pt 20.1. Gef. Pt 19.76.

Die Acetylverbindung, $C_6H_5 \cdot C$ $\begin{matrix} N = C \cdot C_5H_4N \\ \searrow \\ \text{>}CH \\ \swarrow \\ N - C \cdot O \cdot C_2H_5O \end{matrix}$, entsteht

beim einstündigen Kochen des Oxyprimidins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler. Man gießt das Reactionsproduct nach dem Erkalten in Wasser, macht, nachdem das überschüssige Anhydrid sich zersetzt hat und die Abscheidung krystallinisch geworden ist, zur Entfernung etwa unveränderten Oxyprimidins mit Natronlauge alkalisch und zieht mit Aether aus.

Die Verbindung krystallisirt in bei 150° schmelzenden Nadeln.

0.1060 g Sbst.: 0.273 g CO_2 , 0.043 g H_2O . — 0.0975 g Sbst.: 12.2 ccm N (15° , 758 mm).

$C_{17}H_{13}N_3O_2$. Ber. C 70.10, H 4.51, N 14.43.

Gef. » 70.24, » 4.53, » 14.61.

Interessant ist das Verhalten der Acetylverbindung gegen Hitze. Die bei 150° geschmolzene Substanz erstarrt zuweilen bei weiterem Erhitzen auf $180-200^{\circ}$. Sie zersetzt sich nämlich hierbei glatt in Essigsäureanhydrid und in das Anhydrid des Oxyprimidins.

Dieses Anhydrid des Phenyl- α -pyridyl-oxyprimidins oder Phenyl- α -pyridyl-pyrimidinoxyd, $(C_{15}H_{10}N_3)_2O$, krystallisirt aus Alkohol in bei 208° schmelzenden Nadeln, ist im Gegensatz zum Oxyprimidin unlöslich in Alkalien, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Seine Eutstehung erfolgt nach der Gleichung:



0.116 g Sbst.: 0.381 g CO_2 , 0.046 g H_2O . — 0.0965 g Sbst.: 14.4 ccm N (13° , 765 mm).

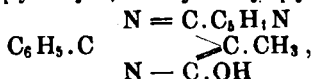
$C_{30}H_{20}N_6O$. Ber. C 75.00, H 4.16, N 17.50.

Gef. » 74.76, » 4.45, » 17.77.

Beiläufig wurde festgestellt, dass diese Reaction für die Oxyprimidine allgemein gültig ist. So kann z. B. die Acetylverbindung des Phenylmethyloxyprimidins beim Erhitzen bequem in Essigsäureanhydrid und das Anhydrid des Oxyprimidins gespalten werden. Die Reaction ist vorläufig nicht weiter verfolgt worden.

Auch aus dem Condensationsproduct des α -Pyridincarbonsäureesters mit Propionsäureester, dem rohen Natriumsalz des Pyridoylmethyl-essigesters wurde das Oxypyrimidin in gleicher Weise wie aus dem Pyridoylessigester dargestellt.

Das Phenyl- α -pyridyl-methyl-oxy-pyrimidin,



krystallisirt aus Alkohol in bei 230° schmelzenden, schwer löslichen Prismen.

0.1135 g Sbst.: 0.302 g CO_2 , 0.047 g H_2O . — 0.1445 g Sbst.: 19.6 cm N (16° , 772 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 72.72, H 5.30, N 15.91.

Gef. » 72.56, » 4.60, » 16.02.

Das Platinsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist ein amorpher, in heissem Wasser sich lösender, bei 238° schmelzender Niederschlag.

0.1235 g Sbst.: 0.025 g Pt.

Ber. Pt 20.77. Gef. Pt 20.73.

Die Acetylverbindung, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, durch Kochen des Oxypyrimidins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt und wie die oben besprochene Verbindung gereinigt, krystallisirt aus Alkohol in bei 104° schmelzenden Prismen. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäureanhydrid und ihr eigenes Anhydrid.

0.110 g Sbst.: 0.2843 g CO_2 , 0.049 g H_2O . — 0.1205 g Sbst.: 15.0 ccm N (12° , 728 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 70.82, H 4.92, N 13.77.

Gef. » 70.39, » 4.94, » 14.14.

β -Pyridoylessigester, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$.

Aus der β -Pyridincarbonsäure oder Nicotinsäure wurden vorläufig nur wenige Derivate dargestellt. Es sollen später gerade diese Verbindungen, welche wegen ihrer Beziehungen zu natürlich vorkommenden Stoffen das grössere Interesse beanspruchen, am eingehendsten studirt werden.

Die Darstellung des β -Pyridoylessigesters geschieht in genau derselben Weise wie die der α -Verbindung. Das Natriumsalz, welches sehr leicht in Wasser und Weingeist löslich ist, ist nicht krystallisirt erhalten worden, ebenso wie der freie Ester wegen der Schwierigkeit, ihn in völlig reinem Zustande zu gewinnen, vorläufig nicht analysirt worden ist. Dagegen erhält man in prachtvollen, langen, glänzenden Nadeln das Kaliumsalz, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{K}$, wenn man die Lösung des Natriumsalzes mit concentrirter Kaliumcarbonatlösung versetzt und das ausgeschiedene Kaliumsalz aus Aceton umkrystallisirt. Es ist

sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton löslich und giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid weinrothe Färbung.

0.2438 g Sbst.: 0.0903 g K_2SO_4 . — 0.1716 g Sbst.: 0.3243 g CO_2 , 0.0773 g H_2O . — 0.1814 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{10}H_{10}NO_3K$. Ber. K 16.88, C 51.94, H 4.33, N 6.06.

Gef. » 16.57, » 51.54, » 5.00, » 6.24.

Das Kupfersalz $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu$ fällt auf Zusatz von Kupferacetat zu mässig concentrirten Lösungen des Kalium- oder Natrium-Salzes als schleimiger, kaum auswaschbarer, beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol sich zersetzender Niederschlag aus. Nur bei Anwendung sehr verdünnter Lösungen (1:200) erhält man einen auswaschbaren, amorphem, grünen Niederschlag.

0.2603 g Sbst.: 0.0474 g Cu_2S .

Ber. Cu 14.09. Gef. Cu 14.48.

Das Silbersalz ist ein auch im Dunkeln sich schnell schwärzender Niederschlag.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_3.HCl)_2PtCl_4$, bildet ziemlich leicht lösliche, goldgelbe Krystalle.

0.0954 g Sbst.: 0.0232 g Pt.

Ber. Pt 24.26. Gef. Pt 24.32.

γ -Pyridoylessigester.

γ -Pyridincarbonensäureester, $C_5H_4N.CO_2C_2H_5$. Da von der γ -Pyridincarbonensäure oder Isonicotinsäure der Aethylester noch nicht beschrieben ist, so sei hier erwähnt, dass er eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit ist, welche unter gewöhnlichem Luftdruck bei 219—220°, unter 15 mm Druck bei 110° siedet, das spec. Gewicht 1.0091 bei 15° besitzt und wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform sich löst.

0.2172 g Sbst.: 0.5030 g CO_2 , 0.1180 g H_2O . — 0.2068 g Sbst.: 17.5 ccm N (25°, 752 mm).

$C_5H_4N.CO_2C_2H_5$. Ber. C 63.57, H 5.97, N 9.27.

Gef. » 63.16, » 6.03, » 9.33.

Das Chlorhydrat, $C_5H_5NO_2.HCl$, krystallisirt in glänzenden, leicht zerfließlichen, bei 165° schmelzenden Nadeln, die durch Wasser leicht verseift werden.

0.2024 g Sbst.: 0.1564 g $AgCl$.

Ber. Cl 18.93. Gef. Cl 19.07.

Das Platindoppelsalz, $(C_5H_5NO_2.HCl)_2PtCl_4$ ist ein sehr schwer löslicher, orangegelber Niederschlag.

0.1856 g Sbst.: 0.051 g Pt.

Ber. Pt 27.38. Gef. Cl 27.48.

γ -Pyridoylessigester, $C_5H_4N.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$. Die Natriumverbindung wurde in der oben angegebenen Weise dargestellt. Der freie Ester wird erhalten, wenn man zur Lösung des reinen Kaliumsalzes vorsichtig verdünnte Essigsäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Er scheidet sich zunächst ölig aus, erstarrt aber sehr bald zu dicken Prismenbündeln, die bei 54° schmelzen, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether sich lösen und in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid sich dunkelroth, nach Zusatz von Natriumacetat gelb färben.

0.1804 g Sbst.: 0.4108 g CO_2 , 0.091 g H_2O . — 0.2026 g Sbst.: 13.4 ccm N (24° , 752 mm).

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.18, H 5.70, N 7.25.

Gef. » 62.10, » 5.60, » 7.33.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{10}NaNO_3$, bildet kleine strohgelbe Nadelchen. Es kann nicht umkrystallisirt und nur durch Waschen mit Aether gereinigt werden. Es ist ziemlich schwer in Wasser und Alkohol löslich.

0.2284 g Sbst.: 0.0744 g Na_2SO_4 .

Ber. Na 10.70. Gef. Na 10.56.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_{10}KNO_3$, scheidet sich auf Zusatz von concentrirter Pottaschelösung zur Lösung des Natriumsalzes aus und krystallisirt aus Aceton in langen gelben Nadelbüscheln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind.

0.2622 g Sbst.: 0.0968 g K_2SO_4 .

Ber. K 16.88. Gef. K 16.55.

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu$, ist ein bläulich-grüner krystallinischer Niederschlag, kaum löslich in Wasser und Alkohol und bei 183 — 184° schmelzend.

0.2024 g Sbst.: 0.0354 g Cu_2S .

Ber. Cu 14.09. Gef. Cu 13.94.

Das Silbersalz ist ein sehr leicht sich schwärzender Niederschlag.

Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}NO_3.HCl)_2PtCl_4$, scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Esters in orangerothern Blättchen aus und schmilzt bei 156° .

0.1140 g Sbst.: 0.0278 g Pt.

Ber. Pt 24.49. Gef. Pt 24.38.

Das Phenylhydrazon, $C_5H_4N.C.CH_2.CO_2C_2H_5$, scheidet
 $N_2H.C_6H_5$

sich allmählich auf Zusatz von Phenylhydrazin zur alkoholischen Lösung des Esters aus. Es krystallisirt in feinen Nadelchen.

0.0960 g Sbst.: 0.239 g CO_2 , 0.054 g H_2O . — 0.188 g Sbst.: 24.3 ccm N (19° , 766 mm).

$C_{16}H_{17}N_3O_2$. Ber. C 67.84, H 6.00, N 14.84.

Gef. » 67.90, » 6.15, » 14.98.

Beim Erhitzen, am besten in Gegenwart von etwas Essigsäure, geht das Phenylhydrazon in das Pyrazolon über.

γ -Pyridyl-phenyl-pyrazolon, $C_5H_4N.C.CH_2.CO$
 $\begin{matrix} \ddot{N} \\ | \\ N.C_6H_5 \end{matrix}$, wurde

dargestellt durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit durch Essigsäure angesäuerter Lösung des Kaliumsalzes des γ -Pyridoylessigesters bis zum Kochen. Es scheidet sich in gut ausgebildeten Kryställchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 215° schmelzen.

0.208 g Sbst.: 0.5384 g CO_2 , 0.0904 g H_2O . — 0.124 g Sbst.: 20.1 ccm N (25° , 750 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O$. Ber. C 70.88, H 4.64, N 17.72.

Gef. » 70.59, » 4.82, » 17.83.

γ -Pyridoylbernsteinsäureester, $C_5H_4N.CO.CH.CO_2C_2H_5$,
 $C_5H_4N.CO.CH.CO_2C_2H_5$,

entsteht auf Zusatz einer ätherischen Jodlösung zu unter Aether fein verriebenem Kaliumsalz des γ -Pyridoylessigesters. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt der Ester in kleinen Nadelchen, die aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Er schmilzt bei 197° .

0.1962 g Sbst.: 0.4476 g CO_2 , 0.0946 g H_2O . — 0.2322 g Sbst.: 15.2 ccm N (20° , 754 mm).

$C_{20}H_{20}N_2O_6$. Ber. C 62.50, H 5.20, N 7.29.

Gef. » 62.21, » 5.36, » 7.42.

Die Homologen des γ -Pyridoylessigesters erhält man besser durch Condensation des γ -Pyridylcarbonsäureesters mit Propionsäureester und Buttersäureester, als durch Einwirkung von Alkylhalogenen auf den Pyridoylessigester. Alsdann lassen sich die Natriumverbindungen so weit reinigen, dass sie analysirt werden können, während die freien Ester nur als nicht destillirbare Oele erhalten werden. Dagegen entsteht bei Einwirkung von Jodmethyl das Jodmethylat des methylylirten Esters, welches nach Zersetzung in das Keton untersucht werden konnte. Daneben bildet sich sehr wahrscheinlich auch der methylylirte Ester, aber seine Isolirung selbst nach Zersetzung zu Keton gelang nicht. Jedenfalls kann man die Bildung zweier Producte beobachten. Anders wirken Bromäthyl, Brompropyl u. s. w. ein. Hierbei entstehen nur die äthylirten, propylirten u. s. w. Ester, aus denen die Ketone dargestellt und näher untersucht wurden.

γ -Pyridyl-methyl-keton, $C_5H_4N.CO.CH_3$, entsteht beim Kochen des rohen Natriumsalzes des γ -Pyridoylessigesters mit verdünnter Salzsäure, so lange Kohlensäureentwicklung stattfindet. Durch Zusatz von Kaliumcarbonat abgeschieden (durch Zusatz von Natronlauge findet geringe oder gar keine Abscheidung des Ketons statt), in Aether aufgenommen und durch Destillation gereinigt, bildet es

ein bei 212—214° siedendes Oel, kaum in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Säuren löslich.

0.2644 g Sbst.: 0.6726 g CO₂, 0.1426 g H₂O. — 0.1924 g Sbst.: 20.0 ccm N (22°, 758 mm).

C₇H₇NO. Ber. C 69.42, H 5.79, N 11.57.

Gef. » 69.37, » 5.99, » 11.74.

Das Chlorhydrat bildet äusserst zerfliessliche Krystalle.

Das Platindoppelsalz, (C₇H₇NO.HCl)₂PtCl₄, scheidet sich in glänzenden, goldgelben Blättchen ab, die bei 205° schmelzen.

0.127 g Sbst.: 0.038 g Pt.

Ber. Pt 29.90. Gef. 29.92.

Das Quecksilberchloridsalz, C₇H₇NO.HgCl₂, entsteht als Niederschlag auf Zusatz von alkoholischer Quecksilberchloridlösung zur Base und krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 183—184° schmelzenden Nadeln.

0.268 g Sbst.: 0.1972 g AgCl. — 0.422 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 764 mm).

C₇H₇NO.HgCl₂. Ber. Cl 18.11, N 3.57.

Gef. » 18.17, » 3.70.

Das Pikrat, C₇H₇NO.C₆H₃N₃O₇, scheidet sich auf Zusatz von Pikrinsäure zur alkoholischen Lösung der Base in gelben, bei 129—130° schmelzenden Blättchen aus.

0.1232 Sbst.: 17.3 ccm N (22°, 762 mm).

Ber. N 16.00. Gef. N 15.95.

Das Pheuyhydrazon, C₇H₇N.N₂H.C₆H₅, bildet sich beim Vermischen von Keton mit Phenylhydrazin als sich abscheidendes Oel, welches auf Zusatz von einigen Tropfen Alkohol erstarrt und aus wenig heissem Alkohol in gelben, bei 150° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.1934 g Sbst.: 35.0 ccm N (26°, 760 mm).

Ber. N 19.90. Gef. N 20.08.

Das Oxim, C₇H₇N:N.OH, wurde durch Zusatz der berechneten Menge einer mit Kaliumcarbonat schwach alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Ausäthern dargestellt. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt es als Krystallmasse, die aus Benzol in glänzenden, bei 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0.1234 g Sbst.: 22.4 ccm N (25°, 763 mm).

Ber. N 20.59. Gef. N 20.33.

γ-Pyridyläthylketon ist vorläufig nicht in reinem Zustande erhalten worden. Kocht man das Natriumsalz des γ-Pyridoylessigesters mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler bis zum Eintritt neutraler Reaction, so erhält man nach Zersetzung des Esters durch Salzsäure und Alkalischemachen der Flüssigkeit ein sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösliches Product, welches mit

Jodnatrium verunreinigt ist. Es wurde deshalb durch Schütteln mit Chlorsilber in das Chlorid übergeführt, das Filtrat verdampft und der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt ein in Nadeln krystallisirendes, sehr leicht zerfliessliches Product, welches, wie aus dem Platin- und Gold-Doppelsalz zu erschliessen ist, das Chlormethylat des γ -Pyridyläthylketons ist:



Das Platindoppelsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOCl})_2\text{PtCl}_4$, scheidet sich in orangerothen, bei 205° unter Aufschäumen schmelzenden Nadeln ab.
0.3104 g Sbst.: 0.085 g Pt.

Ber. Pt 27.54. Gef. Pt 27.39.

Das Golddoppelsalz, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOCl} \cdot \text{AuCl}_3$, scheidet sich in bei 163 — 164° unzersetzt schmelzenden, gelben, glänzenden Täfelchen ab.
0.221 g Sbst.: 0.089 g Au.

Ber. Au 40.28. Gef. Au 40.27.

γ -Pyridyl-propyl-keton, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$, durch Zersetzen des Einwirkungsproductes von Bromäthyl auf Natrium- γ -Pyridoylessig-ester mittels Salzsäure erhalten, siedet bei 229 — 231° .

0.0974 g Sbst.: 0.2580 g CO_2 , 0.067 g H_2O . — 0.219 g Sbst.: 18.6 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.40.

Gef. » 72.24, » 7.64, » 9.59.

Das Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisirt aus Wasser in langen, ziemlich schwer löslichen, gelben Nadeln, welche bei 96° schmelzen.

0.1172 g Sbst.: 15.8 ccm N (28° , 762 mm).

Ber. N 14.81. Gef. N 14.83.

γ -Pyridyl-butyl-keton, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, in gleicher Weise unter Anwendung von Propylbromid erhalten, siedet bei 239 — 240° .

0.1620 g Sbst.: 0.4380 g CO_2 , 0.1192 g H_2O . — 0.220 g Sbst.: 17.4 ccm N (26° , 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.59.

Gef. » 73.20, » 8.17, » 8.77.

Das Pikrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, bildet bei 101° schmelzende Nadeln.

0.202 g Sbst.: 25.5 ccm N (23° , 764 mm).

Ber. N 14.28. Gef. N 14.80.

Auch die in den Berichten 33, 1230 [1900] kurz erwähnte α -Methyl- α' -Pyridincarbonsäure wurde in derselben Weise wie die Pyridincarbonsäuren in den Aethylester verwandelt.

α -Methyl- α' -Pyridincarbonsäureester, $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche unter 35 mm Druck bei 133° , unter gewöhnlichem Druck bei 245° siedet.

0.1772 g Sbst.: 0.4182 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — 0.2475 g Sbst.: 0.5855 g CO₂, 0.1466 g H₂O. — 0.1240 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.077 g H₂O. — 0.1610 g Sbst.: 12.7 ccm N (29°, 763 mm).

C₉H₁₁NO₂. Ber. C 65.45, H 6.66, N 8.48.
Gef. » 64.37, 64.52, 64.44, » 7.04, 6.58, 6.90, » 8.63.

α -Methyl- α -Pyridoylessigester, C₅H₅N(CH₃).CO.CH₂.CO₂C₂H₅, bildet sich als Natriumsalz durch Zusatz von Natriumalkoholat zur Mischung des vorhergehend beschriebenen Methylpicolin-säureesters und Essigesters. Der freie Ester, aus der Natriumverbindung mittels Essigsäure darstellbar, ist ein nicht destillirbares Oel. Das Natriumsalz, C₁₁H₁₂NO₃Na, kann aus Alkohol umkrystallisirt werden und bildet hellgelbe Krystallwarzen, die leicht in Wasser, weniger in Alkohol sich lösen.

0.2624 g Sbst.: 0.0826 g Na₂SO₄. — 0.220 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₁H₁₂NO₃Na. Ber. Na 10.05, N 6.12.
Gef. » 10.18, » 6.48.

Das Kaliumsalz, C₁₁H₁₂NO₃K, aus der Lösung des Natriumsalzes durch concentrirte Kaliumcarbonatlösung abgeschieden, bildet nach dem Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Aceton lange Nadeln.

0.2180 g Sbst.: 0.4262 g CO₂, 0.1010 g H₂O. — 0.242 g Sbst.: 0.0866 g K₂SO₄.

C₁₁H₁₂NO₃K. Ber. C 53.88, H 4.90, K 15.92.
Gef. » 53.32, » 5.14, » 16.04.

α -Methyl- α -Pyridylmethylketon, CH₃.C₅H₅N.CO.CH₃, durch Zersetzen des Esters mit verdünnter Salzsäure dargestellt, ist ein bei 198—200° siedendes farbloses Oel.

0.148 g Sbst.: 0.3830 g CO₂, 0.032 g H₂O.
C₈H₉NO. Ber. C 71.11, H 6.66.
Gef. » 70.60, » 7.00.

Das Platindoppelsalz, (C₈H₉NO.HCl)₂PtCl₄, ist ein in Wasser und Alkohol schwer löslicher, gelber, krystallinischer Niederschlag, der bei 162° schmilzt.

0.172 g Sbst.: 0.0492 g Pt.
Ber. Pt 28.67. Gef. Pt 28.60.