

# Über Condensationen des Isonicotinsäureesters

von

Dr. R. Tscherne.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1901.)

Im hiesigen Laboratorium wurden vor einigen Jahren von R. Micko<sup>1</sup> und A. Ferenczy<sup>2</sup> Condensationen der Äthylester der Picolinsäure und Nicotinsäure mit Aceton vorgenommen, die unter Anwendung von Natriumäthylat glatt verliefen und zu gut krystallisierenden Körpern dem 2-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin und dem 3-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin führten, welche in den citierten Abhandlungen unter dem Namen  $\alpha$ -, respective  $\beta$ -Acetacetylpyridil beschrieben sind.

Da die  $\gamma$ -Derivate des Pyridins in Hinblick auf die Constitution einiger in der Natur vorkommender Alkaloide ein besonderes Interesse bieten und durch Ternájpgó eine ziemlich einfache Darstellungsweise der Alkylester der Isonicotinsäure gefunden wurde, habe ich die Condensation des Isonicotinsäureesters mit Aceton und Acetophenon versucht und von den erhaltenen krystallisierten Diketonen einige Derivate dargestellt.

Von besonderem Interesse wäre es gewesen, in diesen Diketonen die Wasserstoffatome der zwischen den beiden Carbonylgruppen befindlichen Methylengruppe durch Alkyl- oder andere Gruppen zu ersetzen. Ich habe auch in dieser Richtung Versuche unternommen, indem ich die Natriumverbindung des Diketons mit Jodmethyl behandelte, bin jedoch noch zu keinem abschließenden Resultate gekommen und behalte mir die weitere Bearbeitung dieses Gebietes vor.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVII, 482.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie, XVIII, 673.

Die beiden erhaltenen Diketone, das 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin und das 4-( $\alpha\gamma$ -Diketopropylphenyl)-Pyridin, unterscheiden sich nicht nur durch den Grad ihrer Beständigkeit gegen Alkalien, sondern besonders auch durch ihr Verhalten gegen Hydroxylamin.

Während das erstere, abweichend von dem Verhalten der beiden isomeren Verbindungen, dem 2-, respective 3-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin, nur ein Monoxim lieferte, konnte beim 4-( $\alpha\gamma$ -Diketopropylphenyl)-Pyridin ein Monoxim nicht isoliert werden, da sofort die Bildung eines Isoxazols eintrat.

Während der Ausführung der vorliegenden Arbeit veröffentlichte A. Pinner<sup>1</sup> eine Abhandlung über Pyridincarbonsäuren, in der er auch über Condensationsversuche der Äthylester der drei Pyridinmonocarbonsäuren mit Acetessigeste berichtet. Diese Versuche führten aber nur bei dem Isonicotinsäureäthylester zu einem gut zu isolierenden und krystallisierten Körper. Eine nähere Beschreibung desselben ist bisher nicht erfolgt.

Der Isonicotinsäureäthylester, den ich bei meinen Versuchen verwendet habe, wurde, wie schon erwähnt, nach den Angaben Ternádjós<sup>2</sup> durch trockene Destillation des Silberosalzes des Monoäthylesters der Cinchomeronsäure erhalten.

#### 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin.

5 g des frisch destillierten Isonicotinsäureäthylesters wurden mit 1.5 g Aceton in vollkommen wasserfreiem Äther gelöst und diese Lösung unter Kühlung auf Natriumäthylat zutropfen gelassen. Das Natriumäthylat wurde aus 1 g Natrium bereitet und durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° im Vacuum vollständig vom Alkohol befreit. Die Reaktionsmasse wurde durch Schütteln gut durcheinander gemengt, am Wasserbade durch eine Stunde erwärmt und dann 48 Stunden stehen gelassen. Das gelbbraun gefärbte Reactionsproduct wurde nun mit Wasser gemischt, mit Benzol überschichtet und so lange Kohlensäure durchgeleitet, bis beide Schichten vollständig klar

<sup>1</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXIII, 1230.

<sup>2</sup> Monatshefte für Chemie XXI, 446.

geworden sind. Die Benzolschichte wird von der wässrigen Schichte getrennt, die wässrige Schichte mit Benzol ausgeschüttelt, das Benzol abdestilliert. Der syrupartige Rückstand gesteht im Vacuum zu einem Krystallbrei. Derselbe wird der Destillation im Vacuum unterworfen, wodurch man eine lichtgelbe, porzellanartige Masse erhält, die durch nochmaliges Destillieren im Vacuum und Umkrystallisieren aus siedendem Ligroin gereinigt wird.

Aus dem Ligroin krystallisiert das Condensationsproduct in kleinen, fast farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus. Dieselben zeigen einen Schmelzpunkt von  $62^{\circ}$  (uncorr.) und destillieren im Vacuum von 18 mm bei  $145$  bis  $147^{\circ}$ , ohne sich zu zersetzen. Sie sind in Wasser fast unlöslich, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Mit Eisenchloridlösung färbt sich die alkoholische Lösung des Condensationsproductes dunkelroth. Die Ausbeute betrug 50 bis  $55\%$  der theoretischen.

Die Analysen stimmten mit der Formel  $C_5H_4N.CO.CH_2.CO.CH_3$  überein:

- I. 0.2225 g Substanz gaben 0.5399 g  $CO_2$  und 0.1119 g  $H_2O$ .
- II. 0.2494 g Substanz gaben 19.25  $cm^3$  N bei  $17^{\circ}$  C. und 732 mm B.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_5H_4N.CO_2$
C . . . . .	66.15	—	66.25
H . . . . .	5.58	—	5.52
N . . . . .	—	8.78	8.58

Das 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin unterscheidet sich von den beiden isomeren Condensationsproducten der Picolinsäure und der Nicotinsäure in vieler Beziehung. Das Krystallisationsvermögen ist, ähnlich dem des 3-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridins ein viel geringeres als beim 2-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin. Gegen Alkalien verhält es sich ebenso wie die letztere Verbindung, ziemlich widerstandsfähig, indem es erst durch längeres Kochen mit concentrirten Alkalien zersetzt wird. Mit Hydroxylamin gibt es unter den bei den Versuchen mit den beiden isomeren Diketonen eingehaltenen Bedingungen nur ein Monoxim,

während beim 2-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin sowohl ein Monoxim als auch ein Dioxim erhalten wurde, und das 3-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin nur ein Dioxim lieferte.

Chloroplatinat. Das Condensationsproduct löst sich in verdünnter Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. Wird diese Lösung mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt, so scheidet sich sofort ein krystallinischer, rothbrauner Niederschlag aus. Derselbe wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißer Salzsäure (1 Theil concentrirte HCl auf 1 Theil  $H_2O$ ) gereinigt und über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das Chloroplatinat stellt kleine, rothbraune, glänzende Blättchen dar, die in Wasser unlöslich, in verdünnter Salzsäure schwer löslich sind. Sie zersetzen sich bei circa  $228^\circ$ , ohne zu schmelzen. Die Analyse bestätigte die Formel  $2(C_9H_9NO_2 + HCl) + PtCl_4$ .

0·3495 g Substanz gaben 0·0917 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O_4PtCl_6$
Pt . . . . .	26·23	26·47

Jodmethyladditionsproduct. Die Lösung des Condensationsproductes in Alkohol wird mit einem Überschusse von Jodmethyl  $\frac{1}{2}$  Stunde am Wasserbade gekocht. Beim Erkalten geseht die Flüssigkeit zu einem röthlichgelben Krystallbrei, der in Wasser aufgenommen wurde. Im Vacuum über Schwefelsäure scheiden sich nach einiger Zeit goldgelbe, glänzende Nadeln aus, die durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurden.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel  $C_5H_4N \cdot (JCH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  übereinstimmen.

I. 0·2596 g Substanz gaben 0·1985 g AgJ.

II. (Methylbestimmung nach Herzig-Meyer) 0·39 g Substanz gaben 0·303 g AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}NO_2J$
	I	II	
J . . . . .	41·32	—	41·63
CH <sub>3</sub> . . . . .	—	4·94	4·91

Einwirkung von Alkalien. Ähnlich wie beim 2-( $\alpha$ -Diketobutyl)-Pyridin ist auch beim vorliegenden Condensationsproducte ein längeres Kochen mit concentrirten Alkalien erforderlich, um eine Zersetzung desselben herbeizuführen. Das Condensationsproduct spaltet sich bei dieser Zersetzung in Isonicotinsäure und Aceton. Nachdem das Condensationsproduct längere Zeit in der Retorte mit concentrirter Kalilauge gekocht worden war, wurde das Reactionsproduct der Destillation unterworfen, um das Aceton im Destillate mit der Jodoformreaction nachzuweisen. Der Rückstand, der bei der Wasserdampfdistillation blieb, wurde mit Essigsäure angesäuert und in der Hitze mit essigsauerm Kupfer versetzt. Beim Erkalten scheiden sich graublau Blättchen aus, die mit Wasser gut gewaschen, in Wasser aufgeschwemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird am Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen. Nach dem Erkalten scheiden sich kleine weiße Krystalle aus, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und sich sowohl durch den Schmelzpunkt ( $31^\circ$ ), als auch durch ihr Verhalten gegen Kupferlösung als Isonicotinsäure erwiesen.

Einwirkung von Hydroxylamin. Die Lösung des Condensationsproductes in verdünntem Alkohol wurde mit der wässerigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat versetzt. Dabei wurde bei den ersten Versuchen auf 1 Molecül des Condensationsproductes 1 Molecül Hydroxylaminchlorhydrat, bei weiteren Versuchen jedoch 2 Molecüle Hydroxylaminchlorhydrat angewendet. Bei allen Versuchen erhielt ich denselben Körper, ein Monoxim. Die Mischung der Lösungen des Condensationsproductes und des Hydroxylaminchlorhydrates wurde mit der berechneten Menge alkoholischer Natronlauge versetzt, um das Hydroxylamin frei zu machen. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich zu Drusen verwachsene, farblose Krystalle ausgeschieden. Der Alkohol wurde abdestillirt, die zurückbleibende wässerige Lösung mit den suspendierten Krystallen mit Äther ausgeschüttelt, wobei die Krystalle sich langsam, aber vollständig lösen. Der Äther wurde abdestillirt, der Rückstand wiederholt aus heißem Alkohol umkrystallisiert, aus

welchem das Monoxim in kleinen glänzenden, farblosen Krystallen erhalten wird. Es schmilzt bei 164 bis 165° (uncorr.), ist in Wasser und Alkohol schwer, in Äther ziemlich leicht löslich. Die Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel eines Monoxims,  $C_9H_4N.CO.CH_2.C(NOH).CH_3$ , übereinstimmen.

- I. 0·1955 g Substanz gaben 26·5  $cm^3$  N bei 11·5° C. und 744·5 mm B.  
 II. 0·3063 g Substanz gaben 0·6785 g  $CO_2$  und 0·1507 g  $H_2O$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_{10}N_2O_2$
N.....	16·00	—	15·73
C.....	—	60·39	60·67
H.....	—	5·45	5·61

Einwirkung von Anilinchlorhydrat. 1 g des Condensationsproductes, 0·8 g Anilinchlorhydrat, beide in absolutem Alkohol gelöst, werden durch mehrere Stunden am Wasserbade erwärmt. Nach Verdunsten des größten Theiles des Alkohols scheiden sich rothe, seidenglänzende Nadeln aus. Beim Trocknen an der Luft verlieren sie zum Theile ihre rothe Farbe, welche beim Erwärmen auf 100° vollständig in eine lichtgelbe übergeht. Sie sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer, in Benzol fast unlöslich. Die lichtgelbe, wässrige Lösung scheidet nach einiger Zeit einen krystallinischen Niederschlag aus, der sich als freie Base erwies.

Durch Zusatz eines Überschusses von doppeltkohlensaurem Natron scheidet sich aus der wässrigen Lösung ein flockiger, gelblichweißer Niederschlag aus, der sich sehr leicht in Äther löst. Der Äther wird abgedunstet, der röthlichgelbe Rückstand aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Das so erhaltene Anilid bildet gelbliche, blättchenförmige Krystalle, die bei 103 bis 104° schmelzen. Das Anilid ist in Wasser unlöslich, leicht in Äther, Benzol und Alkohol. In verdünnter Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien sowohl, als auch mit verdünnter Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Abscheidung von Anilin. Die Analysen ergaben Zahlen,

die mit den für die Formel eines Anilids  $C_5H_4N.CO.CH_2.C(NC_6H_5).CH_3$  berechneten übereinstimmen.

- I. 0·1885 g Substanz gaben  $18\cdot5\text{ cm}^3$  N bei  $15^\circ\text{ C.}$  und  $750\text{ mm B.}$   
 II. 0·1755 g Substanz gaben  $0\cdot489\text{ g CO}_2$  und  $0\cdot0925\text{ g H}_2\text{O.}$

In 100 Theilen:

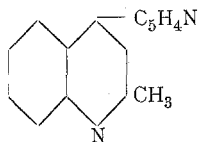
	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{15}H_{14}N_2O$
N . . . . .	11·53	—	11·76
C . . . . .	—	75·95	75·63
H . . . . .	—	5·85	5·88

Methylpyridilchinolin. C. Beyer hat durch Einwirkung von concentrirter  $H_2SO_4$  auf das Anilid des Benzoylacetons ein Phenylchinaldin erhalten, das sich als identisch mit einem Körper erwies, zu dem C. Beyer und Königs auch gelangten durch Condensation von *o*-Amidobenzophenon mit Aceton, und daher als  $\gamma$ -Phenylchinaldin aufzufassen ist. Auch das Anilid des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin spaltet beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure 1 Molecül Wasser ab, unter Bildung eines gut krystallisierten Körpers, welchen man per analogiam wohl die Formel eines  $\gamma$ -Pyridilchinaldins zusprechen kann.

Es wurden 2 g des Anilids mit der zeh- bis fünfzehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure durch zwei Stunden am Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit hierauf in Eiswasser gegossen, die grünlichbraune Lösung stark verdünnt und mit Natriumdicarbonat im Überschuss versetzt, wodurch eine reichliche Ausscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages stattfand, der sehr leicht von Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand nach dem Abdestillieren des Äthers wurde wiederholt aus siedendem Ligroin umkrystallisiert. Der Körper scheidet sich aus dem heißen Ligroin beim Erkalten in schönen, weißen, zu Gruppen vereinigten Krystallen aus. Dieselben sind in Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Ligroin leicht löslich. Sie schmelzen bei  $101$  bis  $102^\circ$  ohne Zersetzung. In verdünnter Salzsäure lösen sie sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit, die nach dem Abdunsten eine weiße Krystallmasse zurücklässt. Auch durch längeres Kochen

mit verdünnter Kalilauge tritt keine Veränderung ein. Die Substanz wurde bei 100° getrocknet.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der Formel eines Methylpyridilchinolins,  $C_8H_8N \cdot C_9H_5 \cdot N \cdot CH_3$



gut übereinstimmen.

- I. 0·161 *g* Substanz gaben 17 *cm*<sup>3</sup> N bei 12° C. und 746 *mm* B.  
 II. 0·1955 *g* Substanz gaben 0·583 *g* CO<sub>2</sub> und 0·093 *g* H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2775 *g* Substanz gaben 0·8287 *g* CO<sub>2</sub> und 0·131 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2$
	I	II	III	
N .....	12·45	—	—	12·72
C .....	—	81·32	81·44	81·81
H .....	—	5·28	5·22	5·45

#### 4-( $\alpha\gamma$ -Diketopropylphenyl)-Pyridin.

In ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridins, gieng ich auch bei der Condensation des Isonicotinsäureesters mit Acetophenon vor. Auch hier habe ich die ätherische Lösung des Esters mit der genau berechneten Menge Acetophenon der Einwirkung von Natriumäthylat ausgesetzt und nach 48stündigem Stehen, ohne vorher zu erwärmen — ein Erwärmen verschlechtert infolge der größeren Zersetzlichkeit dieses Condensationsproductes die Ausbeute — das Condensationsproduct auf genau dieselbe Weise, wie ich sie bei der Darstellung des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridins beschrieben habe, isoliert. Dasselbe wurde auch durch Destillation im Vacuum und nachfolgendes Umkrystallisieren aus heißem Ligroin gereinigt. Das bei 18 *mm* und 233° C. übergehende Destillat erstarrt in der Vorlage zu einer röthlichweißen, porzellanartigen Masse. Aus Ligroin krystallisiert es in kleinen, schlecht ausgebildeten, fast farblosen Nadeln. Dieselben lösen



sich leicht in Alkohol und Benzol, nicht in Wasser und schmelzen bei 80° C. Aus der alkoholischen Lösung wird das Diketon in weißen, seidenglänzenden, zarten Nadeln ausgeschieden. Mit Eisenchloridlösung gibt die Lösung desselben eine tiefrothe Färbung.

Die Analysen ergaben Zahlen, die mit der für die Formel  $C_5H_4N.CO.CH_2.CO.C_6H_5$  berechneten übereinstimmen.

- I. 0·1865 g Substanz gaben 0·5078 g  $CO_2$  und 0·083 g  $H_2O$ .
- II. 0·1731 g Substanz gaben 0·4715 g  $CO_2$  und 0·0755 g  $H_2O$ .
- III. 0·303 g Substanz gaben 16·75  $cm^3$  N bei 14° C. und 741·5 mm B.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$
	I	II	III	
C .....	74·24	74·29	—	74·66
H .....	4·94	4·84	—	4·88
N .....	—	—	6·44	6·22

Chlorhydrat. Wird die alkoholische Lösung des Condensationsproductes mit verdünnter Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein grünlichgelber, flockiger Niederschlag aus, der mit Alkohol gewaschen und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert wird. Das Chlorhydrat bildet grünlichgelbe, seidenglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Sie wurden zuerst im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet. Die Chlorbestimmung entsprach der Formel  $C_{14}H_{11}NO_2.HCl$ :

0·3172 g Substanz gaben 0·175 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2Cl$
	Cl .....	13·64

Chloroplatinat. Wird die Lösung des Chlorhydrates mit einer Platinchloridlösung versetzt, so entsteht ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag, der mit Wasser und Alkohol vollständig ausgewaschen wurde. Ein Umkrystallisieren aus

verdünnter oder concentrirter Salzsäure war nicht möglich, da beim Erwärmen Zersetzung eintrat. Die zuerst im Vacuum, dann bei 100° getrocknete Substanz stellt ein dunkelgelbes, feinkrystallisches Pulver dar, das in Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Die Analysen ergaben Zahlen, die mit den für die Formel  $2(C_{14}H_{11}NO_2 + HCl) + PtCl_4$  berechneten übereinstimmen.

0·2425 g Substanz gaben 0·0545 g Platin.

In 100 Theilen:

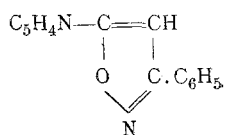
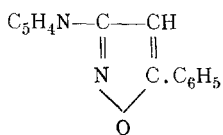
	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{24}N_2O_4PtCl_6$
Pt . . . . .	22·47	22·67

Einwirkung von Säuren und Alkalien. Wie schon oben erwähnt, tritt beim Erhitzen des Platinsalzes mit Salzsäure Zersetzung ein unter Bildung von Acetophenon, welches durch seinen charakteristischen Geruch sofort erkennbar ist. Ebenso zersetzlich ist das Condensationsproduct selbst, sowohl beim Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien, als auch bei längerem Kochen mit Wasser.

Einwirkung von Hydroxylamin. Zuerst versuchte ich die Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrates unter denselben Bedingungen, die ich bei der Darstellung des Oxims des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridins eingehalten habe, indem ich zur alkoholischen Lösung des Condensationsproductes eine alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat und die entsprechende Menge Natronlauge zusetzte. Aber selbst nach zehntägigem Stehenlassen und auch bei einem Überschusse von Natronlauge erzielte ich nur eine sehr geringe Ausbeute an einem krystallisierten Körper, der sich als identisch erwies mit einem Isoxazolderivat, das ich auf folgende Weise in guter Ausbeute erhalten habe.

Die absolut alkoholische Lösung des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketopropylphenyl)-Pyridins wurde mit einer ebensolchen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat durch einige Stunden am Wasserbade gekocht. Nachdem ein Theil des Alkohols abdestilliert worden war, wurde die übrige Lösung mit Wasser versetzt,

wodurch reichliche Ausscheidung von silberglänzenden Blättchen eintrat. Dieselben wurden mit Wasser gewaschen und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Dieser Körper stellt weiße, silberglänzende Blättchen dar, die bei 165° schmelzen, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol sind. Bemerkenswert für die Beurtheilung der Constitution ist, dass sie sowohl in wässriger, als auch alkoholischer Kalilauge nicht löslich sind. Bei längerem Kochen sowohl mit Kalilauge, als auch mit verdünnten Säuren tritt keine Zersetzung ein. Die Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Säuren und Alkalien, die Unlöslichkeit in den letzteren, sowie die Ergebnisse der Analysen beweisen, dass man hier nicht ein Oxim, sondern ein durch Wasserabspaltung aus demselben entstandenes Isoxazolderivat vorliegen hat, dem entweder die Formel I oder II zukommt, je nachdem die :NO.H-Gruppe in die  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung zur Pyridin-Gruppe eingetreten ist.



Die Analysen ergaben Zahlen, die mit den für die Formel  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{C}_3\text{H} \cdot \text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  berechneten übereinstimmen.

I. 0·2108 g Substanz gaben 0·5822 g  $\text{CO}_2$  und 0·082 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0·238 g Substanz gaben 25  $\text{cm}^3$  N bei 15·5° C. und 747 mm B.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$
	I	II	
C .....	75·28	—	75·67
H .....	4·32	—	4·50
N .....	—	12·28	12·61

Das 4-( $\alpha\gamma$ -Diketopropylphenyl)-Pyridin unterscheidet sich vom 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin außer durch die Reaction gegen Hydroxylamin, durch seine Unbeständigkeit gegen

Säuren und Alkalien. Das Chlorhydrat des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketobutyl)-Pyridin ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfließt an feuchter Luft, so dass eine Reindarstellung im krystallisierten Zustande schwer möglich ist. Das Chlorhydrat des 4-( $\alpha\gamma$ -Diketopropylphenyl)-Pyridins ist hingegen in Wasser schwer löslich und gut krystallisiert zu erhalten.

Über weitere Condensationsversuche hoffe ich demnächst berichten zu können.