

## Über das $\alpha$ -Acetacetylpyridyl

von

Karl Micko.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1896.)

Im Anschlusse an eine Untersuchung über das  $\gamma$ -Acetacetylchinolyl<sup>1</sup> von H. Weidel habe ich versucht, durch Condensation des Pikolinsäureäthylesters mit Aceton das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl darzustellen. Die Versuche, über deren Resultate ich im Folgenden Bericht erstatte, haben gezeigt, dass diese Verbindung in ausserordentlich glatter Weise durch das nachstehende Verfahren gewonnen werden kann. 30 g von vollkommen reinem Pikolinsäureäthylester wurden mit 13.5 g Aceton (vollständig entwässert) und mit 60 g Benzol vermischt. Diese Lösung wurde allmählig unter Kühlung auf völlig alkoholfreies Natriumäthylat getropft, welches aus 5.25 g Natrium<sup>2</sup> und absolutem Alkohol hergestellt worden war. Unter ziemlich bedeutender Erwärmung nimmt die Flüssigkeit eine schwach gelbbraunliche Farbe an. Sobald die gesammte Menge des Gemisches eingetragen ist, findet auch eine völlige Auflösung des Natriumäthylats statt. Zur Vollendung der Reaction wird das Ganze noch in ein 40—50° warmes Wasserbad gestellt und darin etwa eine Stunde belassen. Nach dem Abkühlen beginnt sich die Flüssigkeit zu trüben und es findet Abscheidung eines fein krystallinischen, gelblich gefärbten Niederschlages

---

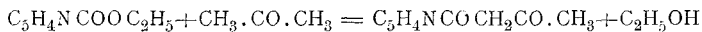
<sup>1</sup> Siehe die vorstehende Abhandlung.

<sup>2</sup> Diese Menge entspricht einem circa 15—20procentigen Überschusse. Die Verwendung eines solchen Überschusses hat sich als günstig für die Ausbeute erwiesen.

statt, der sich so rasch vermehrt, dass die ganze Masse zu einem dicken Brei erstarrt. Derselbe wurde mit circa  $250\text{ cm}^3$  Wasser vermischt und so lange mit Kohlensäure behandelt, bis der krystallinische Niederschlag vollständig gelöst war.<sup>1</sup> Durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol kann nun der Lösung leicht die gesammte Menge des  $\alpha$ -Acetacetylpyridyls entzogen werden, welches durch Zersetzung der früher abgeschiedenen Natriumverbindung entstanden ist.

Die vereinigten Benzolauszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren ein braungefärbtes Öl, welches beim Abkühlen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das wieder Verflüssigte habe ich behufs weiterer Reinigung zunächst einige Zeit im Vacuum auf die Temperatur von  $80\text{--}90^\circ$  erwärmt, um die letzten Reste des Benzols zu vertreiben, und dann im Vacuum destillirt. Bei dem Druck von  $15\text{ mm}$  siedet die Flüssigkeit bei  $137\text{--}143^\circ\text{ C.}$  ohne dass Zersetzung eintritt. Das schwach gelbgefärbte Destillat erstarrt sehr bald; wobei lebhafte Wärmeentwicklung eintritt.

Durch Abpressen des so erhaltenen Krystallkuchens konnte eine kleine Quantität eines öligen Nebenproductes entfernt werden. Nach dem Pressen habe ich die Substanz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroläther endlich in völlig reinem Zustande erhalten. Die Verbindung, die sich nach der Gleichung



bildet, entsteht nach dieser Vorschrift in sehr guter Ausbeute und ich habe bei den verschiedenen Darstellungen durchschnittlich  $70\text{--}74\%$  der theoretischen Ausbeute erzielt.

Das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl hat ein ganz aussergewöhnliches Krystallisationsvermögen und kann dasselbe je nach Temperaturen- und Concentrationsverhältnissen in sehr verschiedenen Formen erhalten werden. Eine Lösung der Substanz in Petroläther, welche in der Siedehitze hergestellt war, scheidet die Verbindung in Krystallspiesen ab, die zu Drusen verwachsen sind. Eine derartige, verdünnte Lösung bildet zarte, nadel-

<sup>1</sup> Statt Kohlensäure einzuleiten, kann auch die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure neutralisirt werden.

förmige Krystalle, die zu flockenförmigen Gebilden angeordnet sind.

Übersättigte Lösungen, welche sich beim ruhigen Stehen durch allmähliches Abdunsten concentrirter Lösungen bei 18° bis 20° C. bilden, scheiden das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl in farblosen, durchsichtigen, glasglänzenden Krystallen ab, die wohlausgebildete monokline Pyramiden darstellen oder lange (bis zu 10 cm) Prismen bilden.

Herr Dr. P. Heberdey hatte die Liebenswürdigkeit, diese Krystalle einer Untersuchung zu unterziehen und theilt über dieselben Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 0.4679 : 1 : 0.4824$ .

$\eta = 82^\circ 2$ .

Formen:

(110), (121), (010), (011).

Winkelwerthe:

110:110.....	49° 30'
110:011.....	73 10
011:011.....	49 30
011:121.....	43 44
011:010.....	65 15.«

Der Schmelzpunkt des Acetacetylpyridyls liegt bei 49° bis 50° C. (uncorr.). Es wird leicht von Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und siedendem Petroläther in Lösung gebracht. In Wasser ist die Verbindung so gut wie unlöslich. Sie ist, wie schon erwähnt, in höherer Temperatur flüchtig und verdunstet auch in sehr geringer Quantität schon bei gewöhnlicher Temperatur; sie zeigt daher einen schwach aromatischen Geruch.

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid nach Art der  $\beta$ -Diketone eine intensiv rothe Reaction, die ähnlich in ihrem Farbenton der Rhodonreaction ist.

Die Analysen der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergaben Zahlen, aus welchen die Formel  $C_9H_9NO_2$  abgeleitet werden konnte.

- I. 0·2702 g Substanz gaben 0·6553 g Kohlensäure und 0·1334 g Wasser.  
 II. 0·2775 » » 0·6730 » » 0·1253 »  
 III. 0·2668 » » 0·6482 » » 0·1323 »  
 IV. 0·2988 » » 23 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 20° C. und 748·9 mm Druck.  
 V. 0·2986 g Substanz gaben 23 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 22° C. und 750·2 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet
	I	II	III	IV	V	
C .....	66·14	66·14	66·26	—	—	66·25
H .....	5·48	5·01	5·51	—	—	5·52
N .....	—	—	—	8·67	8·60	8·59

Die angegebene Formel habe ich durch Untersuchung einer Anzahl von Salzen und Doppelverbindungen verificirt.

Salzsaure Verbindung. Dieselbe wird in Form von wasserhellen, hygroskopischen Krystallen erhalten, die sich aus einer Lösung des  $\alpha$ -Acetacetylpyridyls in verdünnter Salzsäure beim Abdunsten im Vacuum über Ätzkalk und Schwefelsäure ausscheiden. Die Verbindung ist ziemlich zersetzlich. Schon beim Trocknen bei etwa 100° C. tritt Verfärbung unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe ein. Höher erhitzt schwärzt sich die Substanz und schmilzt schliesslich unter Zersetzung. Für die Analyse habe ich die Verbindung zwischen 50° und 60° C. im Vacuum getrocknet. Dabei konnte ich die Beobachtung machen, dass sich ein Theil derselben unzersetzt verflüchtigte. Die Chlorbestimmung ergab einen mit der Formel  $C_9H_9NO_2 + HCl$  übereinstimmenden Werth.

0·2448 g Substanz ergaben 0·1780 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Cl.....	17·98	17·79

Chloroplatinat. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure sofort in kleinen Krystallblättchen aus. Die von der Mutterlauge getrennte Ausscheidung habe ich nach dem

Waschen mit verdünntem Alkohol aus heisser (etwa 15-procentiger) Salzsäure umkrystallisirt. In derselben ist die Verbindung in der Siedehitze ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelbrothen Krystalltafeln, die wasserhändig sind. Da das Chloroplatinat schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur unter Dunkelfärbung Zersetzung erfährt, so musste ich dasselbe auch im Vacuum bei 50° C. trocknen. Die Platin- und Chlorbestimmungen lieferten Zahlen, welche für die Formel  $2(\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{HCl}) + \text{PtCl}_4$  beweisend sind.

I. 0·2080 g Substanz gaben 0·2418 g Chlorsilber.

II. 0·2188 g Substanz gaben 0·0582 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Cl.....	28·76	—	28·48
Pt.....	—	26·59	26·39

Die lufttrockene Verbindung enthält zwei Moleküle Wasser, wie die folgende Analyse beweist:

I. 0·1818 g Substanz gaben 0·0458 g Platin.

II. 0·1998 g Substanz gaben 0·2228 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Pt.....	25·19	—	25·16
Cl.....	—	27·59	27·62

Ich habe durch Vermischen einer Lösung der salzsauren Verbindung mit Goldchlorid versucht, ein Aurichlorat herzustellen. Die Bildung desselben erfolgt, doch findet während des Abdampfens unter Abscheidung von Gold totale Zersetzung statt.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Acetacetylpyridyl zwei Doppelverbindungen.

Erste Quecksilberverbindung. Dieselbe ist nach der Formel  $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{HCl} + \text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt und

scheidet sich in kleinen, glänzenden, pyramidenförmigen Kryställchen ab, wenn eine mit concentrirter Salzsäure stark angesäuerte alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Sublimatlösung versetzt und langsam abdunsten gelassen wird. Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab die mit obiger Formel übereinstimmenden Werthe.

- I. 0·2670 g Substanz gaben 0·1050 g Quecksilber und 0·2311 g Chlorsilber.  
 II. 0·4488 g Substanz gaben 0·1760 g Quecksilber und 0·3868 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg .....	39·32	39·21	39·48
Cl. ....	21·41	21·32	21·03

Die lufttrockene Substanz enthält, wie früher angegeben, zwei Moleküle Wasser, welche zwischen 50° und 60° C. im Vacuum vollständig entweichen. Die Analyse des bei dieser Temperatur getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2750 g Substanz gaben 0·1154 g Quecksilber und 0·2534 g Chlorsilber.  
 II. 0·4306 g Substanz gaben 0·1815 g Quecksilber und 0·3953 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Hg .....	41·96	42·15	42·51
Cl. ....	22·79	22·71	22·64

Zweite Quecksilberverbindung. Wird die vorhin beschriebene Quecksilberverbindung aus warmem, verdünntem Alkohol (60—70-procentig) umkrystallisirt, so scheiden sich nicht mehr die pyramidenförmigen Krystalle ab, sondern es bilden sich seidenglänzende, farblose, feine Nadeln. Beim Auflösen muss jedoch ein zu langes Erhitzen vermieden werden, weil sonst eine Abscheidung von Quecksilberchlorür und Quecksilber eintritt.

Die Quecksilber- und Chlorbestimmung dieses krystallwasserfreien Productes führte zur Formel  $C_9H_9NO_2 + HgCl_2$ .

I.	0·3034 g	Substanz gaben	0·1390 g	Quecksilber und	0·2040 g	Chlorsilber.		
II.	0·2954	»	»	0·1338	»	»	0·1956	»
III.	0·3903	»	»	0·1779	»	»	0·2594	»

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
Hg .....	45·81	45·29	45·58	46·08
Cl.....	16·62	16·38	16·44	16·36

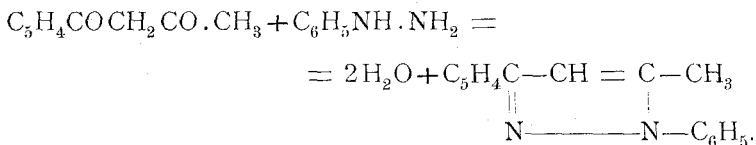
### Einwirkung concentrirter Alkalien.

Beim längeren Erhitzen einer Lösung des  $\alpha$ -Acetacetylpyridyls in concentrirter Kali- oder Natronlauge auf  $100^\circ C$ . findet Zersetzung statt. Wird nun die Lösung im Dampfstrom destillirt, so verflüchtigt sich Aceton, welches mit Hilfe der Jodoformreaction durch sein Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung und fuchsinschwefelige Säure als solches erkannt wurde. Im Destillationsrückstand findet sich Pikolinsäure vor, die durch das charakteristische Kupfersalz nachgewiesen wurde. Die Zersetzung findet demnach im Sinne der Gleichung



### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl charakterisirt sich durch sein Verhalten gegen Phenylhydrazin als ein  $\beta$ -Diketon, da es wie diese Verbindungen, mit Phenylhydrazin ein als 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyridylpyrazol zu bezeichnendes Product bildet:



Die Darstellung desselben wurde in folgender Weise durchgeführt. Die Lösung von 10 g in möglichst wenig verdünnter

Salzsäure wird mit der berechneten Menge einer Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat versetzt. Nach dem Eintragen von concentrirtem Natriumacetat entsteht sofort die Abscheidung öligler Tröpfchen, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach etwa 3 Viertelstunden vollendet ist. Das ausgeschiedene Product besitzt eine dunkelgelbe Farbe und kann seiner Unlöslichkeit in Wasser wegen von der Salzlösung leicht befreit werden. Das Öl löst sich in Äther leicht auf, beim Abdunsten scheidet sich aber nichts Krystallinisches ab. Bei höherer Temperatur ist es, ohne Zersetzung zu erleiden, flüchtig und desshalb konnte ich das Rohproduct durch Destillation (im Vacuum) reinigen. Bei der Temperatur von  $215^{\circ}$  C. (bei 15 mm Druck) destillirt es als gelbliches, dickflüssiges Öl, das selbst bei  $-20^{\circ}$  C. nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Dasselbe bräunt sich beim längeren Stehen an der Luft, löst sich weder in Wasser, noch im Petroläther, leicht aber in Alkohol und Äther. Die Analyse ergab Werthe, welche mit den aus der Formel  $C_{15}H_{13}N_3$  gerechneten nahezu übereinstimmen.

- I. 0.2518 g Substanz gaben 0.7012 g Kohlensäure und 0.1180 g Wasser.  
 II. 0.2060 g Substanz gaben 32.75 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei  $23^{\circ}$  C. und 744 mm Druck.

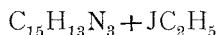
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	75.95	—	76.59
H .....	5.20	—	5.53
N .....	—	17.52	17.87

Das (1)-Phenyl-(5)-Methyl-(3)-Pyridyl-Pyrazol liefert bei Behandlung mit Jodäthyl offenbar in Folge des Vorhandenseins des Pyridinkernes ein Additionsproduct, welches durch dreistündiges Erhitzen des Pyrazols mit überschüssigem Jodäthyl auf  $100-110^{\circ}$  C. im Einschmelzrohr dargestellt werden kann. Nach beendeter Einwirkung ist in den Röhren eine gelbe, blätterig krystallinische Masse abgeschieden, welche in einem dickflüssigen, braunen Öle eingebettet ist. Nach Verflüchtigung des unverbrauchten Jodids wird der Rückstand in siedendem Wasser gelöst. Die Lösung scheidet beim Abdunsten licht-



citronengelb gefärbte, blätterige Krystallaggregate ab, die bei 181—183° C. unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse, sowie die nach der Methode von J. Herzig<sup>1</sup> ausgeführte Äthylbestimmung ergaben Zahlen, welche mit der Formel



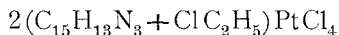
völlig übereinstimmen.

- I. 0·1681 g Substanz gaben 0·3252 g Kohlensäure und 0·0660 g Wasser.
- II. 0·1908 g Substanz gaben 17·75 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 18° C. und 740 mm Druck.
- III. 0·1684 g Substanz gaben 0·1001 g Jodsilber.
- IV. 0·4836 g Substanz gaben 0·3200 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet
	I	II	III	IV	
C .....	52·76	—	—	—	52·17
H .....	4·36	—	—	—	4·60
N .....	—	10·45	—	—	10·74
J .....	—	—	32·13	—	32·48
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> .....	—	—	—	8·16	7·41

Durch Schütteln des Jodids mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht das Chloräthyladditionsproduct, welches sich aus der von Chlorsilber abfiltrirten Lösung beim Einengen im Vacuum in äusserst zerfliesslichen Nadeln ausscheidet. Die Lösung des Chlorhydrats in verdünnter Salzsäure gibt auf Zugabe von Platinchlorid einen feinkörnigen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus Salzsäure in dunkelorange-rothen Kryställchen erhalten wurde. Die Verbindung ist, wie die nachfolgende Analyse zeigt, nach der Formel



zusammengesetzt.

- I. 0·1112 g Substanz gaben 0·0231 g Platin.
- II. 0·1304 g Substanz gaben 0·1209 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Pt .....	20·77	—	20·75
N .....	—	22·94	22·78

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XV.

### Einwirkung von Hydroxylamin.

So wie das  $\gamma$ -Acetacetylchinolyl bei Einwirkung von Hydroxylamin ein von den  $\beta$ -Diketonen abweichendes Verhalten zeigt, ebenso auch das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl, welches bei Behandlung mit Hydroxylamin unter verschiedenen Bedingungen bald ein Mono-, bald ein Dioxim zu bilden im Stande ist.

Monoxim. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Natronhydrat (berechnete Menge) auf die Lösung von  $\alpha$ -Acetacetylpyridylchlorhydrat und überschüssigem Hydroxylamin.

Da selbst nach 24-stündigem Stehen eine Ausscheidung nicht erfolgte, habe ich die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, welcher das Oxim ziemlich leicht und vollständig aufnimmt. Der Äther hinterliess nach dem Abdunsten einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der erst nach einigen Wochen beim Verweilen im Exsiccator zu einem Krystallmagma erstarrte. Das Oxim ist in Benzol löslich und scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Petroläther nach einiger Zeit in farblosen Krystallen ab, die leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heissem Wasser löslich sind. Der Schmelzpunkt der wiederholt umkrystallisirten Verbindung wurde zu  $78^{\circ}$  C. (uncorr.) gefunden. Auf höhere Temperatur erhitzt ( $150^{\circ}$  C.) verändert sich die Substanz nicht. Die Analysen ergaben Zahlen, welche mit den aus der Formel  $C_9H_{10}N_2O_2$  gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I.  $0.1474\text{ g}$  Substanz gaben  $0.3290\text{ g}$  Kohlensäure und  $0.0764\text{ g}$  Wasser.

II.  $0.1470\text{ g}$  Substanz gaben  $20\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $16^{\circ}$  C. und  $756\text{ mm}$  Druck.

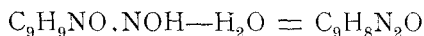
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	60.87	—	60.67
H .....	5.76	—	5.62
N .....	—	15.77	15.73

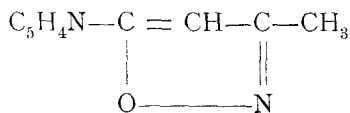
Wird das Monoxim in der von Beckmann beschriebenen Weise<sup>1</sup> mit Essigsäure, die mit Chlorwasserstoff gesättigt

<sup>1</sup> Siehe Berl. Ber., 1894, Bd. I.

wurde, zusammengebracht, so findet bei längerer Einwirkung die Bildung eines neuen Productes statt, welches eine, wie die Untersuchung gezeigt hat, von den bisher erhaltenen Umlagerungsproducten verschiedene Zusammensetzung zeigt. Die Reaction vollendet sich nach einigen Tagen. Destillirt man dann den Überschuss der Essigsäure im Vacuum ab, so hinterbleibt ein Rückstand, der nach dem Abkühlen krystallinisch erstarrt. Derselbe wird im Wasser gelöst und mit Natriumbicarbonat versetzt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen desselben hinterbleibt ein in der Kälte erstarrendes Öl. Durch Umkrystallisiren der Ausscheidung aus siedendem Petroläther (eventuell unter Anwendung von Thierkohle) werden kleine, zu Drusen verwachsene Prismen erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $48^{\circ}$  C. (uncorr.) liegt. Die Verbindung, welche mit Chlorwasserstoff ein sehr zerfliessliches Salz liefert, ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Petroläther, dagegen leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Die Verbindung ist, wie die Analyse zeigt, nach der Gleichung



entstanden und es kann die Bildung dieses Körpers durch Wasserabspaltung erfolgen, ohne dass eine Umlagerung in dem Beckmann'schen Sinne eingetreten ist. Die Zusammensetzung der Verbindung kann wohl durch das Schema



ausgedrückt werden und wäre demnach als ein Isoxazolderivat zu betrachten.

Aus Mangel an Material konnte ich nicht feststellen, welche der beiden CO-Gruppen im Monoxim substituiert wurde.

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

- I. 0.2426 g Substanz gaben 0.6020 g Kohlensäure und 0.1058 g Wasser.
- II. 0.1684 g Substanz gaben  $26.25 \text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff bei  $18^{\circ}$  C. und 745.5 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	67.68	—	67.5
H .....	4.85	—	5.0
N .....	—	17.64	17.5

Das Oxim hat die Fähigkeit, mit Phenylhydrazin zu reagiren und gibt ein dickflüssiges Hydrazon, auf dessen nähere Untersuchung ich vorläufig nicht eingegangen bin.

Dioxim. Das Dioxim entsteht durch Behandlung des Monoxims mit einem Überschuss von Hydroxylamin bei Gegenwart von freier Salzsäure. Behufs Darstellung habe ich die Lösung des Monoxims, ohne erst die Natriumsalze zu entfernen, mit Salzsäure schwach angesäuert und hierauf mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach circa 8 Tagen war die Lösung schwach gefärbt und es begann endlich bei weiterem Stehen die Abscheidung kleiner, schwach röthlichgefärbter, glänzender Kryställchen. Als nach 14 Tagen eine Vermehrung dieser Abscheidung nicht mehr zu beobachten war, wurde abfiltrirt und die Ausscheidung aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Auskühlen dieser Lösung bildet sich ein grobkrySTALLINISCHES, zart rosenroth gefärbtes Product, welches leicht durch Alkohol, schwer durch siedenden Äther in Lösung gebracht werden kann. Benzol und Petroläther nehmen die Verbindung nicht auf. Unter dem Mikroskope betrachtet, erscheinen die Krystalle als schmale, vierseitige Prismen.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 146° und 147° C. (uncorr.). Wenige Grade über diese Temperatur erhitzt (auf 150°C.) tritt unter Gasentwicklung Zersetzung der Substanz ein. Die Analysen geben Werthe, aus welchen sich die Formel



ableiten lässt.

- I. 0.2246 g Substanz gaben 0.4618 g Kohlensäure und 0.1149 g Wasser.
- II. 0.2004 g Substanz gaben 38.5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 17° C. und 741 mm Druck.
- III. 0.1512 g Substanz gaben 29.3 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 18° C. und 741 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C .....	56·07	—	—	55·96
H .....	5·69	—	—	5·69
N .....	—	21·72	21·80	21·76

Bei dem Versuch, das Dioxim mit chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure umzulagern, habe ich ein auffallendes Resultat erzielt, welches ich in Kürze mittheilen will. Bei längerem Stehen der Lösung des Dioxims mit HCl-haltiger Essigsäure bildet sich ein Körper, dessen Darstellung ich in derselben Weise, wie es bei dem Umwandlungsproducte des Monoxims beschrieben wurde, vorgenommen. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren der Ätherauszüge erhalten wurde, liefert beim Umkrystallisiren aus kaltem Petroläther, in welchem sich die Substanz ungemein leicht löst, kleine, glänzende, prismenartige Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 37°5 C. liegt. Die Analyse dieses Körpers liefert Zahlen, welche mit den aus der Formel  $C_9H_3N_2O$  berechneten übereinstimmen.

- I. 0·2328 g Substanz gaben 0·5756 g Kohlensäure und 0·0988 g Wasser.
- II. 0·1508 g Substanz gaben 23·5 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 19° C. und 755 mm Druck.

In 100 Theilen:

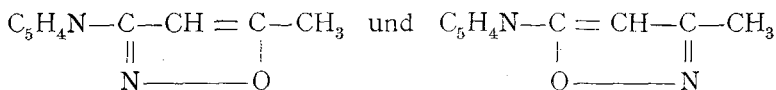
	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	67·43	—	67·5
H .....	4·72	—	5·0
N .....	—	17·78	17·5

Das zugehörige salzsaure Salz krystallisirt leicht aus der mässig concentrirten wässerigen Lösung in Form von büschelförmig gruppirten Nadeln.

Demnach liefern die beiden Oxime (Mono- und Dioxim) bei Behandlung mit HCl-haltiger Essigsäure isomere Producte, welche in ihrem Verhalten wesentliche Verschiedenheit zeigen.

Nicht nur, dass eine Schmelzpunktdifferenz von 11°5 C. zwischen diesen beiden Verbindungen besteht, so sind auch

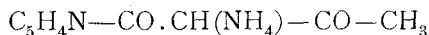
die Löslichkeiten sehr different. Das Umlagerungsproduct des Monoxims ist in Petroläther schwer löslich, während das des Dioxims in Petroläther äusserst leicht löslich ist. Ebenso sind die zugehörigen salzsauren Salze sowohl in ihrem Aussehen, als auch in ihrer Löslichkeit in Wasser verschieden. Beide zeigen sich aber gegen Salzsäure sehr beständig. Der Unterschied dieser isoxazolartig constituirten, isomeren Umwandlungsproducte könnte durch die folgenden Schemata



zum Ausdruck gebracht werden.

### Einwirkung von Ammoniak.

Gleich dem  $\gamma$ -Acetacetylchinolyl vermag das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl leicht Ammoniak zu addiren und ein Aminoacetacetylpyridyl zu liefern. Leitet man in die alkoholische Lösung des Diketons Ammoniak ein, so fällt ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der sich als eine Ammoniumverbindung



erweist. Dieselbe ist aber äusserst unbeständig. Beim Trennen dieses Niederschlages von der Flüssigkeit verflüchtigt sich das Ammoniak und es hinterbleibt unverändertes  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl. Als ich eine Lösung des Diketons in alkoholischem Ammoniak (bei  $-20^\circ \text{C}$ . gesättigt) im Einschmelzrohr während drei Stunden auf  $110-120^\circ$  erhitzt hatte, zeigte sich in der Röhre keine krystallinische Ausscheidung; erst nach circa 24 Stunden begann die Abscheidung von kleinen, achtseitigen Pyramiden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol monokline, tafelförmige Krystalle lieferten, die nicht selten eine beträchtliche Grösse erreichten. Herr Dr. Heberdey war so freundlich, auch diese Verbindung einer Untersuchung zu unterziehen und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a:b:c = 0.7004:1:0.9785$ .

$\eta = 71^\circ 54$ .

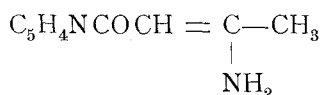
Formen: (100), (010), (110), (210), (011), ( $\bar{1}11$ ), (001).

Die wichtigsten Winkelwerthe sind:

001:100 .....	71° 54'
001:011 .....	33 44
001:111 .....	37 56
001:110 .....	76 54
100:111 .....	48 30
010:111 .....	64 27
110:011 .....	55 29
110:010 .....	47 07«.

Die Aminoverbindung ist in Alkohol und siedendem Wasser leicht, in Äther schwer, in Benzol und Ligroin aber völlig unlöslich. Sie schmilzt bei der Temperatur von 149° bis 150° C. unter theilweiser Zersetzung. Die Verbindung reagirt sowohl mit Phenylhydrazin, als auch mit Hydroxylamin, was durch das Vorhandensein einer CO-Gruppe erklärlich ist.

Mit Rücksicht auf dieses Verhalten und in Hinblick auf die Analyse lässt sich annehmen, dass die Verbindung nach der Formel



constituirt ist.

- I. 0·2308 g Substanz gaben 0·5624 g Kohlensäure und 0·1264 g Wasser.
- II. 0·1430 g Substanz gaben 21·2 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff bei 13° C. und 750 mm Druck.

In 100 Theilen:

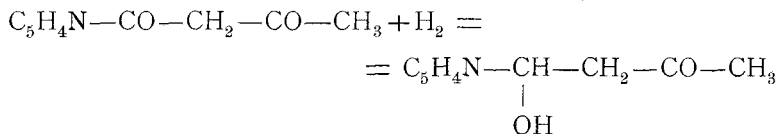
	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	66·46	—	66·66
H .....	6·09	—	6·17
N .....	—	17·28	17·28

Die beschriebene Aminoverbindung ist ziemlich zersetzlich und liefert keine salzartigen Verbindungen. Wird die Lösung derselben in verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten gelassen, so scheiden sich aus der

Flüssigkeit Salmiakkrystalle aus, während in der Lösung die chlorwasserstoffsäure Verbindung des  $\alpha$ -Acetacetylpyridyls hinterbleibt.

### Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande.

Durch nascirenden Wasserstoff kann das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl verschiedene Producte liefern, und zwar war die Bildung eines im Pyridinring hydrierten zweiatomigen Alkohols zu erwarten gewesen. Ferner liegt die Möglichkeit vor, dass beide oder nur eine der CO-Gruppen in die (CHOH)-Gruppe übergeführt wird. Die verschiedenen Reductionsmittel, die ich in Anwendung gebracht habe, verhalten sich sehr different. Bei Anwendung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Diketons in der von Ladenburg beschriebenen Weise<sup>1</sup> entstehen leicht verharzende, äusserst luftempfindliche Producte, die allen Reinigungsversuchen widerstehen. Ebenso wenig führt die Einwirkung von Natriumamalgam oder die Einwirkung von Zinn und Salzsäure zu brauchbaren Producten. Ähnliches gilt auch von Aluminiumamalgam. Zink und verdünnte Essigsäure hingegen verwandeln das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl im Sinne der Gleichung



in einen Ketoalkohol. Am zweckmässigsten mit Rücksicht auf die Ausbeute erweist sich das folgende Verfahren: Je 5 g des Diketons wurden in 50 g Eisessig gelöst, mit 250  $\text{cm}^3$  Wasser verdünnt; hierauf werden allmählig 10 g Zinkstaub in die Lösung eingetragen. Anfangs nimmt man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vor; späterhin wird durch mässiges Erwärmen am Wasserbade die Reaction zu Ende geführt. Sowie alles Zink aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit etwa auf  $1\frac{1}{2}$  l verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vom Schwefelzink ablaufende, fast farblose Filtrat wird nun im Vacuum abdestillirt.

<sup>1</sup> Ann. der Chemie, 247.



Der braungefärbte Destillationsrückstand beginnt nach dem Abkühlen zu krystallisiren. Diese krystallinische Masse wurde direct mit siedendem Petroläther (dem etwa 20% Benzol zugesetzt worden war) extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels bildeten sich farblose Nadeln, die nach dem Reinigen einen Schmelzpunkt von  $74^{\circ}$  C. zeigten. Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäureester nehmen diese Verbindung leicht auf; schwer ist dieselbe in Petroläther löslich. Aus den Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz konnte die Formel  $C_9H_{11}NO_2$  abgeleitet werden.

- I. 0·2480 g Substanz gaben 0·5960 g Kohlensäure und 0·1460 g Wasser.  
 II. 0·2526 g Substanz gaben 0·6072 g Kohlensäure und 0·1495 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C .....	65·54	65·56	65·45
H .....	6·54	6·57	6·67

Zur Bestätigung der gegebenen Formel habe ich das Chloroplatinat dargestellt, da die salzsaure Verbindung ihrer Zerfliesslichkeit halber sich für die Analyse weniger gut eignet.

Chloroplatinat. Dasselbe bildet schön orangerothe Kry-  
 stalle, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Die Verbindung  
 scheidet sich daher nur aus einer sehr concentrirten, mit Platin-  
 chlorid versetzten Lösung des Chlorhydrats des Ketoalkohols  
 bei längerem Stehen im Exsiccator ab. Das durch Umkrystalli-  
 siren aus verdünnter Salzsäure erhaltene wasserfreie Platin-  
 doppelsalz ergab bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel  
 $2(C_9H_{11}NO_2 + HCl) + PtCl_4$  beweisend sind.

- I. 0·1928 g Substanz gaben 0·0506 g Platin.  
 II. 0·2314 g Substanz gaben 0·2690 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
Pt .....	26·24	—	26·25
Cl .....	—	28·76	28·82

Für die Constitution dieses Reductiionsproductes erscheinen folgende Thatsachen beweisend:

1. Das Verhalten desselben gegen Hydroxylamin;
2. der Umstand, dass bei der Oxydation Pikolinsäure neben Essigsäure gebildet wird, und
3. dass durch Alkalien eine Rückbildung von Pikolinsäure nicht erfolgt.

1. Einwirkung von Hydroxylamin. Vermischt man die wässrige Lösung des Ketoalkohols mit Hydroxylamin und fügt hierauf so lange Natriumcarbonatlösung hinzu, als noch Kohlensäureentwicklung zu beobachten ist, so scheidet sich nach circa 24 Stunden eine reichliche Menge eines feinkrystallinischen Niederschlages ab. Sowie eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr eintrat, wurde das Ganze mit Äther, der die neue Verbindung ausserordentlich leicht löst, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdunsten einen schwach gelblichgefärbten Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Diese Ausscheidung in Benzol aufgenommen, bildet beim allmäligen Concentriren der Lösung kleine Prismen, welche in Alkohol und Äther leicht, schwieriger in Wasser, kaum aber in Petroläther löslich sind. Die reine Verbindung schmilzt bei 120° C. und ergab einen Stickstoffgehalt, der mit jenem, welcher sich aus der Formel  $C_9H_{12}N_2O_2$  berechnet, vollständig übereinstimmt.

0.1949 g Substanz gaben 27  $cm^3$  feuchten Stickstoff bei 19° C. und 758.6 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N .....	15.53	15.55

Durch die Bildung dieses Oxims ist das Vorhandensein einer CO-Gruppe in diesem Ketoalkohol unwiderleglich festgestellt. Dieses Resultat findet auch Bestätigung durch die Bildung eines Phenylhydrazons, welches bei Einwirkung von Phenylhydrazin entsteht.

2. Einwirkung von Kaliumpermanganat. Wird in die auf 70° C. erwärmte wässrige Lösung des Ketoalkohols,

Kaliumpermanganat in der durch die Gleichung



ausgedrückten Mengen allmählig eingetragen, so findet anfänglich sofort Entfärbung und Ausscheidung von Mangansuperoxyd statt. Gegen das Ende der Reaction muss ziemlich lange erhitzt werden, bis das Permanganat entfärbt wird. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wurde genau mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft. Der Salzrückstand gab beim Extrahiren mit Alkohol aus denselben pikolinsaures Kali ab, aus welchem durch Kupferacetat das prächtig lazurblau krystallisirende, pikolinsäure Kupfer abgeschieden wurde.

In dem umkrystallisirten Kupfersalz habe ich zum Überfluss noch eine Kupferbestimmung vorgenommen. Dieselbe ergab folgendes, die Identität beweisendes Resultat:

0.2198 g Substanz gaben 0.0561 g Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu}$
Cu .....	20.35	20.52

3. Verhalten gegen Alkalien. Wie ich eingangs mitgetheilt habe, zerlegt sich das  $\alpha$ -Acetacetylpyridyl bei längerer Einwirkung von concentrirten Alkalien in Pikolinsäure und Aceton. Behandelt man in gleicher Weise den in Rede stehenden Ketoalkohol, so findet weder Abspaltung von Aceton, noch Bildung von Pikolinsäure statt. Die Verbindung wird vielmehr bei dieser Behandlung in eine harzige, braungelbe Masse verwandelt, die weder in Wasser, noch in Alkalien löslich ist und aus welcher charakterisirbare Producte nicht abgeschieden werden konnten. Die so leicht nachweisbare Pikolinsäure hat sich bestimmt nicht gebildet. Durch dieses Verhalten scheint mir sichergestellt, dass die in  $\alpha$ -Stellung befindliche mit dem Pyridinring direct verbundene CO-Gruppe bei der Bildung des

Ketoalkohols in die CHOH-Gruppe verwandelt wurde, denn im gegentheiligen Falle müsste bei der Einwirkung von Alkalien unbedingt Pikolinsäure gebildet werden.

---

Zum Schlusse komme ich einer angenehmen Pflicht nach, indem ich an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für seine, mir während meiner Arbeiten am obgenannten Institute stets zu Theil gewordene allseitige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank ausdrücke.

Ebenso danke ich Herrn Dr. P. Heberdey für die lebenswürdige Übernahme der krystallographischen Untersuchungen.

---