Am Schlusse meiner letzten Abhandlung über denselben Gegenstand ¹⁾ ist in Folge eines Versehens als Meerestiefe, bis zu welcher die Pflanzen muthmaasslich wachsen können, 30—40 m statt 130—140 m angegeben. Die gezogenen Schlussfolgerungen sind dadurch nicht berührt, da im einen wie im anderen Falle die marine Flora im Wesentlichen auf die Küstenstriche angewiesen ist (siehe auch Schleiden-Voges »Das Meer« III. Aufl.).

123. C. Engler und W. Kiby: Ueber das β -Methylpyridylketon.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. Februar.)

Die Ketone des Pyridins und seiner Abkömmlinge sind bis jetzt verhältnissmässig wenig studirt worden. Ausser den Versuchen Bernthsen's und Mettegang's ²⁾, welche beim Erhitzen von Benzoylpicolinsäure das Phenyl-Pyridylketon erhielten, und der Bildung des Phenylpyridinketons aus Benzoylpicolinsäure nach Skraup und Cobenzl ³⁾ sind uns keine Untersuchungen über Ketone des Pyridins bekannt. Bei den nahen Beziehungen der Pyridinderivate zu den Benzolderivaten und der Möglichkeit, auf dem Wege der so genau studirten Reactionen der Benzolketone zu einer Körpergruppe zu gelangen, die mit den natürlichen Alkaloiden in naher Beziehung steht, oder doch vielleicht künstliche Medikamentstoffe zu erhalten, erschien uns die Darstellung einiger einfachen Ketone des Pyridins von Interesse zu sein. Wir versuchten zuerst die Darstellung eines Methylpyridylketons und zwar, nachdem die Einwirkung von Chloracetyl auf Pyridin, auch von Phosgen, nur zu Additionsproducten geführt hatte, durch Destillation von nicotinsaurem und essigsäurem Kalk. Letzterer Weg führte uns zum Ziel.

Unterwirft man ein inniges Gemisch von nicotinsaurem und essigsäurem Kalk im Verhältniss von ungefähr 3 Mol. des ersteren auf 4 Mol. des letzteren in Portionen von ca. 50 g in kleinen Retorten der trocknen Destillation, so geht ein dunkles, in dünner Schicht durchsichtiges Oel über, dessen Gewicht etwa dem der angewandten Nicotin-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1827.

²⁾ Diese Berichte XX, 1208.

³⁾ Monatshefte für Chemie 4, 436 u. 479.

säure entspricht. Statt Nicotinsäure kann auch ein saures Salz der Chinolinsäure genommen werden, doch geht dabei die Umsetzung weniger glatt und die Ausbeute ist eine schlechtere. Aus dem rohen Destillat treibt man das Pyridin mittelst Wasserdampf über, wobei man den Process in dem Moment unterbricht, in dem das Destillat Oeltröpfchen ausscheidet. Der Rückstand wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Natronlauge übersättigt, wodurch harzige Verunreinigungen ausgeschieden werden, nach deren Beseitigung man mit Aether extrahirt, um den Rückstand der ätherischen Lösung der fractionirten Destillation zu unterwerfen. Aus dem zwischen 200 und 260° siedenden Theil lässt sich zwar das gesuchte Keton durch fractionirte Destillation nicht rein erhalten, doch gelingt die Darstellung desselben durch Erwärmen der Fraction mit ungefähr ihrer gleichen Gewichtsmenge Phenylhydrazin und Zersetzen der auf Zusatz von Alkohol sich ausscheidenden krystallisirten Phenylhydrazinverbindung mittelst concentrirter Salzsäure. Dabei scheidet sich salzsaures Phenylhydrazin ab und aus der salzsauren Flüssigkeit zieht man nach Zerstörung des noch gelösten Phenylhydrazins mittelst Natriumnitrits und Zusatz von überschüssiger Natronlauge das Keton mit Aether aus. Beim Verdunsten des letzteren hinterbleibt das Methyl-Pyridylketon als gelbes Oel, welches constant bei 220° siedet und in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die sich jedoch rasch gelb färbt, darstellt. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet auf $C_5H_4N.CO.CH_3$
C	69.65	69.96	69.42 pCt.
H	6.02	5.95	5.78 „

Das Keton ist in allen Säuren leicht löslich, das salzsaure Salz ist so leicht in Wasser löslich, dass es nicht krystallisirt erhalten werden kann, doch bildet es mit Platinchlorid eine krystallisirte Doppelverbindung. Das oxalsäure Salz wird aus Wasser und aus Alkohol krystallisirt erhalten, das Pikrat desgleichen in feinen Nadeln aus ersterem Lösungsmittel.

Mit Phenylhydrazin entsteht direct eine aus Alkohol in schönen gelben Nadeln zu erhaltende Verbindung, Schmelzpunkt 137° (uncor.).

	Gefunden	Berechnet auf $C_{13}H_{13}N_3$
C	74.04	73.93 pCt.
H	6.37	6.16 „
N	20.19	19.90 „

Hydroxylamin bildet beim Vermischen mit dem Keton unter starker Erwärmung eine aus Alkohol leicht in Krystallen zu erhaltende Verbindung vom Schmelzpunkt 112°. Vermischt man salzsaures Hydroxylamin mit dem Keton, so entsteht direct das Hydrochlorat, welches nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 204° schmilzt.

	Gefunden	Berechnet auf $C_7H_9N_2OCl$
C	49.06	48.83 pCt.
Cl	20.55	20.57 „

Durch Versetzen der wässrigen Lösung des Hydrochlorates mit Natriumacetat, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren erhält man die freie Base, die aus Benzol gut krystallisirt zu erhalten ist.

β -Methyl-Pyridylketon - Quecksilberchlorid fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Methyl-Pyridylketon als weisser krystallinischer Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in heissem Wasser und krystallirt beim Erkalten der Lösung fast vollständig in Gestalt feiner blendendweisser Nadeln aus, die bei 158° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Hg	50.81	51.02 pCt.
Cl	18.05	18.11 „

Wir sind damit beschäftigt, auch eine Reihe von anderen Ketonen des Pyridins auf analoge Weise herzustellen, auch ist es uns bereits gelungen durch Destillation von nicotinsaurem mit Ameisensaurem Kalk ein Product zu erhalten, welches mit Phenylhydrazin schöne Krystalle einer Verbindung, wahrscheinlich des Pyridinaldehyds giebt. Wir behalten uns das nähere Studium dieser Verbindungen vor.