

398. C. Engler und F. W. Bauer: Ueber das α -Aethylpyridylketon und dessen Ueberführung in Pseudoconhydrin.

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

Auch das α -Aethylpyridylketon, $\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, konnte bis jetzt nur durch Glühen der entsprechenden Kalksalze, des picolin-sauren mit propionsaurem Kalk, erhalten werden. 100 g Calciumpicolat ergaben dabei gewöhnlich zwischen 70 und 90 g Rohdestillat, aus welchem sich durch fractionirtes Destilliren 17 Gew.-pCt. reines Keton isoliren liessen. Aber auch hierbei wurde zuerst der Siedepunkt des Ketons durch Ausscheidung desselben aus der Phenylhydrazinsulfosäureverbindung ermittelt. Das Hydrazone selbst giebt zu geringe Ausbeute; desgleichen ist das Oxim dazu nicht geeignet.

Die reine Ketonbase bildet eine eigenthümlich riechende, fast farblose, an der Luft bald nachdunkelnde Flüssigkeit vom Siedepunkt 205° (uncorr.), löslich in Alkohol, Aether und in Säuren, fast unlöslich in Wasser.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$
	I.	II.	III.	
C	71.18	71.03	—	71.11 pCt.
H	6.53	6.47	—	6.66 »
N	—	—	10.02	10.37 »

Das salzsaure Salz kann man in krystallinischer Form nur erhalten durch Ueberleiten von trockenem Salzsäuregas über das freie Keton. Die gebildete Krystallmasse zerfliesst rasch an der Luft. Mit Platinchlorid scheidet die salzsaure Lösung gelbe krystallinische Blättchen des Platindoppelsalzes aus. Auch eine Goldchloridverbindung ist auf gleichem Wege erhältlich; desgleichen das Chromat und das Pikrat nach dem beim Methylketon angedeuteten Verfahren.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösungen des Ketons und des Quecksilberchlorides als weisser käsiger Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, besser aus Sublimatlösung, in krystallisirte Form übergeführt werden kann.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}, \text{HgCl}_2$
Cl	18.25	17.48 pCt.

Jodmethylat und das bei 160° schmelzende Jodäthylat entstehen durch Erwärmen der Ketonbase mit den entsprechenden Jodalkylen in Holzgeist- bzw. Weingeistlösung im zugeschmolzenen Rohr während 4 Stunden auf dem Wasserbade.

Das Chlorjodadditionsproduct fällt beim Vermischen der salzsauren Lösung des Ketons mit Chlorjod als schön gelb gefärbter, bei 124° schmelzender Niederschlag.

Das Oxim des α -Aethylpyridylketons. Bringt man zu dem freien Keton eine Lösung von Hydroxylamin in Wasser, so scheidet sich nach Zusatz von Natronlauge ein gelbliches Oel ab, welches beim Reiben mit dem Glasstabe alsbald fest wird. Auflösen in Aether und Umkrystallisiren aus letzterem unter Zusatz von etwas Benzin ergibt farblose Nadeln, die bei 106° schmelzen. Auch aus Wasser lässt sich das Oxim in Krystallnadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O$
N	19.05	18.66 pCt.

Auch aus dem Rohdestillat des picolinsäuren und propionsäuren Kalkes lässt sich das Oxim gewinnen; bei einem Versuch wurden aus 14 g der Fraction $180-250^{\circ}$ des Rohdestillates 8.5 g ungereinigtes Oxim erhalten.

Das Benzoyl- α -äthylpyridylketoxim wird aus Petroleumäther in farblosen Krystallen erhalten, desgleichen aus Benzol. Schmelzpunkt 69° .

	Gefunden	Berechnet
C	70.96	70.86 pCt.
H	5.62	5.51 »

Die entsprechende Acetylverbindung des Oxims bildet kleine weisse Kryställchen vom Schmelzpunkt 46° (nicht ganz glatt).

Das Phenylhydrazon des Ketons krystallisirt aus Alkohol in hellgelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 142° . An der Luft färben sich die Kryställchen dunkel und zersetzen sich allmählich.

	Gefunden			Ber. für $C_{14}H_{15}N_3$
	I.	II.	III.	
C	74.58	74.65	—	74.66 pCt.
H	6.70	6.68	—	6.66 »
N	—	—	19.38	18.66 »

Phenylhydrazonsulfosäure des Ketons. Diese Verbindung, welche auch zur Gewinnung ganz reinen Ketons aus dem Rohdestillat der Kalksalze benutzt werden kann, entsteht durch Eintragen heisser Phenylhydrazinsulfosäurelösung in die salzsaure Lösung des Ketons. Es scheiden sich zuerst gelbe leichte Kryställchen aus, die bei längerem Kochen in rothe, specifisch schwerere Krystalle übergehen. Man krystallisirt die Verbindung durch Lösen in heissem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt ist, und nachherigen Zusatz von verdünnter Salzsäure um. Sie ist unlöslich in Petroleumäther, schwer löslich in Alkohol und in Aether, leicht löslich in Kalilauge, fällt jedoch aus letzterer Lösung bei Zusatz von mehr Kalilauge — wahrscheinlich als Kalisalz — aus. Schmelzpunkt der freien Hydrazonsulfosäure 268° .

Zur Ausscheidung des freien Ketons löst man die Phenylhydrazonsulfosäureverbindung in concentrirter Salzsäure unter Erwärmung und

Einleiten von salzsaurem Gas auf, versetzt vorsichtig mit Natronlauge und schüttelt, nachdem das Ganze abgekühlt ist, das als braungelbes Oel ausgeschiedene Keton mit Aether aus. Der Aether wird verdunstet, der Rückstand destillirt.

Reduction des α -Aethylpyridylketons
mit Natriumamalgam.

Im Hinblick auf die Möglichkeit der Synthese des Coniins durch Reduction des Aethylpyridylketons wurden zahlreiche Reductionsversuche ausgeführt, von denen zunächst diejenigen mit Natriumamalgam kurz beschrieben sein mögen.

Löst man 1 Theil Keton in der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol, versetzt mit soviel Wasser, dass die Lösung gerade noch klar bleibt und behandelt mit Natriumamalgam, so scheiden sich nach einiger Zeit krystallinische Flocken aus, die im Wesentlichen aus Pinakon bestehen. Durch Versetzen der davon getrennten Flüssigkeit mit Wasser wird noch mehr, jedoch unreineres Pinakon gewonnen, das am besten durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt wird.

Das Pinakon des α -Aethylpyridylketons bildet weisse Nadeln, die bei $135-136^{\circ}$ schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2O_2$
C	70.28	70.58 pCt.
H	7.23	7.35 „

Das Platindoppelsalz des Pinakons scheidet sich beim Vermischen der salzsauren Lösung des Pinakons mit Platinchlorid in schönen, hellgelben Prismen aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt werden können. Die Platinbestimmung des lufttrockenen Salzes ergab 28.13 pCt. Platin.

Das Salz $(C_5H_4N \cdot C(OH) \cdot C_2H_5)_2, 2HClPtCl_4 + H_2O$ verlangt 27.80, das Salz ohne Krystallwasser 28.54 pCt. Platin. Es scheint sonach ursprünglich sich das erstere Salz zu bilden, dieses aber, was auch dem äusseren, etwas verwitterten Aussehen der Kryställchen entspricht, das Krystallwasser leicht abzugeben. Trocknen bei 110° führte, ohne constantes Gewicht erzielen zu lassen, zu etwas zu hohem Platingehalt (30.47), was auf eine theilweise Zersetzung schliessen lässt.

α -Aethylpyridylalkin (α -Aethylpyridylcarbinol),
 $C_5H_4N \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Wenn man die von dem Pinakon abfiltrirte, mässig alkalische Flüssigkeit noch längere Zeit (während einiger Tage) mit Natriumamalgam bei $30-40^{\circ}$ behandelt, dann mit Aether ausschüttelt und mit Kaliumcarbonat trocknet, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein Oel zurück, welches im Wesentlichen aus dem Aethylpyridylalkin besteht. Zwischen 213 und 218° bleibt beim Fractioniren

des Oeles der Siedepunkt nahezu stationär, wobei jedoch nothwendig ist, die Destillation im Kohlensäurestrom auszuführen, da sonst leicht Oxydation zum Keton eintritt, was in der eintretenden Hydrazonreaction zu erkennen ist.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
C	69.71	70.07 pCt.
H	8.48	8.03 »

Das Alkin bildet eine hellgelbe, dicke, ölige Flüssigkeit und muss vor Luft geschützt aufbewahrt werden, indem es sonst sehr dunkel wird und Ketonreaction zeigt.

Reduction des Ketons mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung.

Kocht man eine alkoholische Lösung des α -Aethylpyridylketons einige Tage am Rückflusskühler unter Zusatz von Zinkstaub, filtrirt dann den Ueberschuss des letzteren ab, verjagt den Alkohol und lässt erkalten, so tritt soviel wie keine Ausscheidung ein, ein Zeichen, dass sich wenig oder gar kein Pinakon gebildet haben kann. Schüttelt man aber dann mit Aether aus, trocknet mit Kaliumcarbonat und verdampft den Aether, so bleibt wieder im Wesentlichen das Aethylpyridylalkin zurück, welches durch Destillation und Auffangen zwischen $213 - 218^0$ nach Möglichkeit gereinigt wird.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{11}NO$
	I.	II.	
C	70.06	69.81	70.07 pCt.
H	8.22	8.18	8.03 »

Wiederholte Fractionirung liess den Siedepunkt nicht weiter als auf $213 - 216^0$ einengen, so dass dies vorläufig als der Siedepunkt dieses Alkins zu bezeichnen ist.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$, wird durch Vermischen der salzsauren Lösung des Alkins mit Platinchlorid als krystallinischer Niederschlag erhalten.

	Gefunden	Berechnet
C	28.29	28.45 pCt.

Es bildet, aus Wasser umkrystallisirt, gelbe prismatische Krystalle.

Reduction des Ketons mit Natrium in alkoholischen Lösungen.

α -Aethyl-Piperylalkin (Pseudoconhydrin) und Coniin.

α -Aethyl-Piperylalkin, $C_8H_9NHCHOHCH_2CH_3$. Uebergiesst man Natriumdraht (40 g) in einem Kolben auf einmal mit einer Lösung von 20 g α -Aethylpyridylketon in 200 g Amylalkohol, so tritt heftige Reaction ein, die jedoch nach $\frac{1}{4}$ Stunde beendigt

ist, worauf man am Rückflusskühler noch so lange erhitzt, bis sich stärkere Ausscheidungen von Natriumalkoholat zeigen. Man zerstört das noch vorhandene Natrium mittelst wässerigen Alkohols, verdünnt dann weiter mit Wasser, säuert mit Schwefelsäure an, trennt im Scheidetrichter, vertreibt aus der wässrigsauren Flüssigkeit den gelösten Amylalkohol durch Kochen und macht mit Aetznatron alkalisch. Hierbei scheidet sich eine bräunlich gefärbte, ölige Flüssigkeit aus, die stark nach Coniin riecht und die durch Destillation in einzelne in den weiten Grenzen zwischen 180° und 300° siedende Fractionen geschieden wurde. Drei zwischen 212° und 229° siedende Fractionen erstarrten nach einigen Stunden krystallinisch und ebenso zeigten die darunter und darüber siedenden Fractionen nach mehrtägigem Stehen krystallinische Ausscheidungen.

Aus den theilweise oder ganz krystallinisch erstarrten Fractionen liessen sich die festen Ausscheidungen auf dem Thonteller von dem Oel trennen und dann aus Petroleumäther umkrystallisiren. Die erhaltenen Krystallnadeln schmolzen nach ihrer Sublimation zwischen 98° und 100° . Damit war unsere erste Muthmaassung, dass wir es vielleicht mit Conhydrin zu thun hätten, widerlegt.

Besser geht die Reduction, wie wir uns später überzeugten, vor sich, wenn man nach Ladenburg's Vorschrift die heisse Lösung des Ketons in absolutem Alkohol über Natrium giesst, wobei ebenfalls sofort eine heftige Reaction eintritt, sodass mit Rückflusskühler verbunden werden muss. Wenn die Reaction nachlässt, zerstört man das noch vorhandene Natrium mit heissem absolutem Alkohol, säuert mit Salzsäure an, vertreibt den Alkohol, macht alkalisch, schüttelt mit Aether aus, trocknet mit Kaliumcarbonat und destillirt nach Verjagen des Aethers den Rückstand im Kohlensäurestrom. Sämmtliche Fractionen zwischen 190° und 250° erstarren beim Abkühlen zu krystallinischen Massen, aus denen wie oben die feste Verbindung isolirt wurde. Aus 60 g Keton wurden jedoch nur $1\frac{1}{2}$ —2 g gereinigtes festes Product erhalten. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Petroleumäther ergab schliesslich Krystallnadeln, deren Schmelzpunkt bei 98 — 99° constant blieb und nur durch Sublimation bis auf 99 — 100° getrieben werden konnte. Die Analyse ergab:

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III. ¹⁾	IV.	für $C_8H_{17}NO$
C	67.03	66.80	—	—	67.09 pCt.
H	12.41	12.23	11.97	—	11.91 »
N	—	—	—	10.73	9.81 »

Nach seiner Zusammensetzung und nach seinem ganzen Verhalten halten wir dieses α -Aethyl-Piperylalkin für identisch mit dem

¹⁾ Die Kohlenstoff-Bestimmung missglückte.

Pseudoconhydrin, welches Merck in neuester Zeit in *Conium maculatum* aufgefunden und Ladenburg und Adam¹⁾ näher untersucht haben.

Es bildet, aus Petroleumäther krystallisirt, farblose Krystallnadeln, die unzersetzt sublimiren und nach der Sublimation bei 100° schmelzen.

Der Freundlichkeit des Hrn. E. Merck verdanken wir die Ueberlassung einer kleinen Probe des Pseudoconhydrins aus *Conium maculatum*, so dass wir dessen Eigenschaften mit denjenigen unseres α -Aethyl-Piperylalkins in Vergleich ziehen konnten. Dabei fanden wir, dass beide Basen den gleichen Geruch und Geschmack besitzen, in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, auch in Toluol sehr leicht löslich sind und mit Säuren Salze bilden. Beide Bromhydrate krystallisiren in luftbeständigen Krystallen und mit Platinchlorid kann keine krystallisirte Verbindung erhalten werden.

Die Lösungen beider Verbindungen in Wasser reagiren alkalisch. Wie schon oben bemerkt, zeigt jedoch der Schmelzpunkt noch eine geringe Differenz (99—100° statt 101—102°), was jedoch sehr wohl damit zusammenhängen kann, dass bei unserer Synthese zunächst optisch inactives Pseudoconhydrin erhalten wird, während das natürliche Pseudoconhydrin nach Ladenburg optisch activ ist. Leider sind wir noch nicht in Besitz genügender Mengen unseres Alkins gelangt, um Versuche über die optischen Eigenschaften bezw. die Ausscheidung optisch activen Pseudoconhydrins anstellen zu können. Auch für die Siedepunktsbestimmung reichte unser Material noch nicht aus, doch theilen beide Körper die Eigenschaft, bei sehr langsamem Erhitzen schon vor dem Schmelzen zu sublimiren und zwar bei den gleichen Temperaturen, sowie unter Bildung in der Form gleicher Sublimatkryställchen.

Bei der Reinigung der aus den Destillaten des Reductionsproductes erhaltenen krystallinischen Ausscheidungen durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther scheiden sich aus den Mutterlaugen unseres α -Aethyl-Piperylalkins Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 68—69° liegt. Wir behalten uns vor, über diesen Körper demnächst weiter zu berichten.

Coniin.

Bei einem Reductionsversuche mit Natrium in alkoholischer Lösung, wobei eine grössere Menge Natrium als sonst zur Anwendung gekommen war, fiel es auf, dass die Ausbeute an festem Reductionsproduct erheblich geringer war als bei den anderen Versuchen. Dabei hatte der Vorlauf des Destillates an Menge zugenommen und trat

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1671.

insbesondere in einzelnen Fractionen der Geruch des Coniins auffallend hervor. Der zwischen 163—170° siedende Theil wurde deshalb getrennt aufgefangen und einer näheren Untersuchung unterworfen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}N$
C	75.21	75.54 pCt.
H	13.64	13.40 »

Die Flüssigkeit zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften des inactiven Coniins: die wässrige Lösung reagirt alkalisch, die kalt gesättigte wässrige Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Ausscheidung von Oeltröpfchen, mit Fröhde's Reagenz tritt Gelbfärbung ein, desgleichen mit wässriger Jodlösung, letztere Gelbfärbung verschwindet nach einiger Zeit. Mit Salzsäure bildet die Base ein aus Alkohol in schönen seidenglänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt von uns bei 199—202° gefunden wurde (Ladenburg bestimmte den Schmelzpunkt des Chlorhydrates des inactiven Coniins zu 202—203°); auch das Verhalten des Salzes gegen Platinchlorid stimmt mit dem des natürlichen Coniins, so dass wir nicht daran zweifeln, dass bei der Reduction des α -Aethyl-Pyridylketons mit Natrium in Alkohol, besonders wenn ein grosser Ueberschuss von Natrium angewendet wird, nicht unbedeutliche Mengen Coniin entstehen.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

399. C. Engler und H. Majmon: Das α -Propylpyridylketon.

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

Entsprechend den vorgehend beschriebenen Ketonen durch Destillation von picolinsaurem mit buttersaurem Kalk gewonnen, erfolgte auch hierbei die Darstellung des reinen Ketons erstmals aus der Phenylhydrazonsulfosäureverbindung, später durch fractionirte Destillation aus dem Rohdestillat.

Das α -Propylpyridylketon, $NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$, bildet eine anfangs farblose Flüssigkeit, die sich aber an der Luft bald grünlich färbt, von sehr charakteristischem Geruch, zwischen 216—220° übergehend, bei -20° noch nicht fest werdend und in Säuren auflöslich. Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_{11}NO$
	I.	II.	III.	
C	72.24	72.26	—	72.49 pCt.
H	7.46	7.53	—	7.38 »
O	—	—	9.78	9.39 »