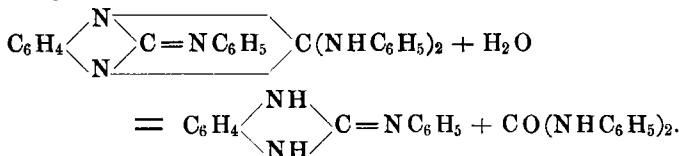


Beispiel:



Von Salzen der Pentazoverbindungen sind nur die sehr unbeständigen Chlorhydrate und zwar auf trockenem Wege bereitet worden. Andernfalls können eben erwähnte Spaltungen nicht vermieden werden.

Vorläufige Versuche über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff bei erhöhter Temperatur auf die Imidodiamine, welche zu den Monothioureiden der Orthodiamine und zu Senfölen führen sollten, scheinen zu bestätigen, dass solche Körper entstehen, aber ich war in Folge veränderter Lebenslage leider nicht in der Lage, die Untersuchung fortsetzen zu können.

Sie soll von anderer Seite aufgenommen und durchgeführt werden.

Universität Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

396. C. Engler: Ueber die Pyridylketone.

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

Die Ketone des Pyridins sind bis jetzt noch wenig studirt worden. Der Grund dürfte in der Schwierigkeit ihrer Darstellung zu suchen sein, denn da die Versuche der Ketonisirung des Pyridins mit Säurechloriden nach der Friedel-Crafts'schen Methode, sowie die verwandten Verfahren, negative Resultate ergeben, ist man auf das ältere Verfahren der trockenen Destillation der Calciumsalze der Carbonsäuren des Pyridins und der entsprechenden Säuren angewiesen, wobei jedoch nur schlechte Ausbeuten erzielt werden.

Von gewöhnlichen Ketonen des Pyridins konnte ich in der Literatur nur die folgenden auffinden: das β -Methylpyridylketon, welches der Eine von uns in Gemeinschaft mit Kiby¹⁾ dargestellt hat; das α -Phenylpyridylketon von Skraub und Cobenzl²⁾ und das β -Phenylpyridylketon von Bernthsen und Mettegang³⁾. Die Pyridone gehören einer anderen Körperklasse an.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 597.

²⁾ Wiener Monatshefte 4, 436 und 479.

³⁾ Diese Berichte XX, 1209.

Auch über die Chinolinketone ist noch sehr wenig bekannt. Es finden sich nur aufgeführt: ein Methyl- und ein Phenyl-Oxy-chinolinketon von Friedländer und Gohring¹⁾, das Phenyl-Chinaldylketon von Geigy und Königs²⁾ und das neuerdings von Friedländer und Eliasberg³⁾ gewonnene Methyl-Acetyl-chinolin.

Ich habe im hiesigen Laboratorium das Studium der Ketone, zunächst des Pyridins, aufgenommen in Rücksicht auf die nahen Beziehungen dieser Verbindungen zu gewissen Alkaloiden, indem sie Combinationen darbieten, von denen aus man verhältnismässig leicht gerade zu denjenigen Pyridylalkinen (Pyridylcarbinole) und deren hydrirten Abkömmlingen, den Piperylkalkinen (Piperylcabbinole) etc. gelangen kann, welche die Hydroxylgruppe an das dem Pyridinkern benachbarte Kohlenstoffatom der Seitenkette gebunden enthalten.

Insoweit die Kenntnisse der Alkaloidconstitution, insbesondere auf Grund der Untersuchungen A. W. Hofmann's, Ladenburg's, Liebermann's, Einhorn's u. A. gediehen sind, stehen zunächst einige Repräsentanten der Gruppe der Coniumbasen, ferner auch des Cocains und des Atropins in naher Beziehung zu gewissen Pyridinketon-Derivaten, deren Studium wir im hiesigen Laboratorium gelegentlich unserer Untersuchungen über die Pyridylketone mit aufgegriffen haben, weil es nach der von Ladenburg gebrauchten Condensationsmethode (mittelst Aldehyden) nicht möglich ist, Alkine zu erhalten, deren Hydroxylgruppe dem Pyridin- bzw. Piperidinkern benachbart steht. Speciell aber ist es uns neuerdings gelungen, durch Reduction des α -Aethylpyridylketons zu einem Körper



zu gelangen, der nach unseren bis jetzt angestellten Versuchen identisch mit dem von E. Merck neustens im Schierling (Conium maculatum) entdeckten und von Ladenburg und Adam näher untersuchten Pseudoconhydrin zu sein scheint. Durch noch weitere Reduction desselben Ketons erhielten wir Coniin.

Schon seit geraumer Zeit sind ferner im hiesigen Laboratorium auch Versuche im Gange, welche bezwecken, vom α -Methyl-Pyridylketon ausgehend, das Tropin synthetisch darzustellen, von welchem ja noch nicht sicher feststeht, dass es in der That die Verbindung



und nicht vielleicht der Körper



ist. Die Schwierigkeit jedoch, uns in Besitz etwas grösserer Mengen

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1838.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2406.

³⁾ siehe J. Eliasberg, Inaugural-Dissertation 1890.

jenes Ketons zu setzen, stand einer gründlicheren Durchführung der einschlägigen Versuche bisher hindernd im Wege und erst neuerdings, da es uns gelungen ist, grössere Mengen des Ausgangsmaterials zu erhalten, sind wir in die Lage versetzt worden, auch diese Versuche in grösserem Umfange als bisher wieder aufzunehmen.

Ebenso erscheint es angezeigt, entweder vom α -Methyl- oder α -Aethylpyridylketon, vielleicht auch vom α -Propylpyridylketon aus die Synthese des Cocaïns zu versuchen.

Ich wäre deshalb auch mit den folgenden Publikationen noch nicht hervorgetreten, wenn nicht durch die neueste interessante Mittheilung Ladenburg's und Adam's in No. 10 dieser Berichte über das Pseudoconhydrin und deren Versuche der Synthese des Conhydrins ein direchter Anlass dazu geboten gewesen wäre, um mir das beschrittene Arbeitsgebiet soweit als angängig zu reserviren.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.

397. C. Engler und P. Rosumoff: Das α -Methylpyridylketon.

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

Die Gewinnung von Ketonen des Pyridins bietet ganz besondere Schwierigkeiten. Nach vielen vergeblichen Versuchen, Methylpyridylketone durch Einwirkung des Acetylchlorides auf Pyridin nach der Friedel-Craffts'schen Reaction oder auch durch Einwirkung von Essigsäure zu erhalten, sahen wir uns genötigt, auch zur Darstellung des α -Methylpyridylketons, ebenso wie früher bei der Darstellung des β -Methylpyridylketons, auf die Methode der trockenen Destillation des entsprechenden pyridincarbonsauren Calciums mit essigsaurem Calcium zurückzugreifen.

Picolinsaures und essigsaurer Calcium, letzteres zu ca. $1/3$ mehr als der molekularen Menge entspricht, wurden in Portionen von circa 30 g der trockenen Destillation unterworfen, worauf aus dem erhaltenen Rohdestillat die Ketonportion abgeschieden und aus dieser so viel in die Phenylhydrazinverbindung und daraus wieder in das reine Keton übergeführt wurde, dass mit diesem reinen Product der Siedepunkt festgestellt werden konnte. Aus der Hauptmenge des Rohdestillates wurde alsdann das Keton durch fractionirte Destillation in reinem Zustande gewonnen. Besser als die Phenylhydrazinverbindung eignet sich, wie wir später gefunden, diejenige der Phenylhydrazinsulfosäure zur Reingewinnung des Ketons aus dem Rohdestillat.