

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 ₈ H ₁₇ N
C 75.21	75.54 pCt.
H 13.64	13.40 »

Die Flüssigkeit zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften des inaktiven Coniins: die wässerige Lösung reagirt alkalisch, die kalt gesättigte wässerige 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 inaktiven 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 unbeträchtliche Mengen Conin 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 gewonnenen, erfolgte auch hierbei die Darstellung des reinen Ketons erstmals aus der Phenylhydrazonsulfosäureverbindung, später durch fractionirte Destillation aus dem Rohdestillat.

Das α -Propylpyridylketon, NC₅H₄. CO . CH₂ . CH₂ . CH₃, 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 ₉ H 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 »

Die Salze sind meist zerfliesslich.

Das Platindoppelsalz erhält man leicht durch Vermischen der salzauren Lösung der Ketonbase mit Platinchlorid in Form schön gelber krystallinischer Blättchen, die in Wasser und in Alkohol unlöslich sind.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.66	27.49 pCt.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz schmilzt bei ca. 78°.

Das Jodmethylat, wie die entsprechende Verbindung des Ethylketons dargestellt (siehe diese), scheidet sich aus absolutem Alkohol bei allmählichem Zusatz von wasserfreiem Aether in schönen gelben Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 79° (uncorr.) schmelzen.

Die Chlorjodverbindung bildet schöne gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 85°.

Das Oxim des α -Propylpyridylketons wird am besten durch Vermischen des Ketons mit einer alkoholischen Lösung von salzaurem Hydroxylamin, Zersetzen des Verdampfungsrückstandes mit Natronlauge, Extrahiren des noch unzersetzten Ketons mit Aether, Neutralisieren mit Salzsäure, Aufnehmen des ausgeschiedenen dunkelen Oeles mit Aether und Verdunsten des letzteren gewonnen. Es resultiert dabei als ein Oel, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildet es lange weisse Nadeln, die bei 48° (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₂ N ₂ O
C	66.14	65.85 pCt.
H	7.44	7.31 »

Das Benzoyl- α -Propylpyridylketoxim bildet, aus Benzol umkrystallisiert, gelbliche Blättchen, die bei 56—57° (uncorr.) schmelzen, in heissem Wasser, Aether, Alkohol und in Säuren leicht löslich sind.

	Gefunden	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂
C	71.31	71.64 pCt.
H	6.20	5.97 »

Das Phenylhydrazon des Ketons stellt, aus Alkohol umkrystallisiert, gelblichweisse glänzende Nadeln dar vom Schmp. 82°. Es eignet sich seiner Unbeständigkeit halber nicht zur Reindarstellung des Ketons.

Die Phenylhydrazonsulfosäure entsteht durch Kochen des Ketons mit wässriger Phenylhydrazinsulfosäure als gelber Niederschlag, der nach Waschen mit Wasser, Lösen in natronhaltigem Wasser und Ausscheiden mit verdünnter Salzsäure aus der heißen

Lösung in schöne gelbe Nadeln übergeht, die auch in Alkohol und in Aether löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 251° (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
	I.	II.
C	56.24	56.21
H	5.59	5.60

für $C_{15}H_{17}N_3O_3S$

56.42 pCt.
5.33 »

Die Verbindung eignet sich besonders zur Reindarstellung des Ketons. Sie wird zu dem Zwecke in conc. Salzsäure suspendirt, mit gasförmiger Salzsäure behandelt, mit Natronlauge zersetzt und das freie Keton mit Aether extrahirt.

Das Pinakon des α -Propylpyridylketons wurde durch Behandlung der mit möglichst viel Wasser verdünnten jedoch noch klaren alkoholischen Lösung des Ketons mit Natriumamalgam gewonnen. Das sich bald von selbst ausscheidende floekigkristallinische Pinakon wird nach Umkristallisiren aus heissem Alkohol in schönen weissen, glänzenden Nadeln erhalten, die löslich sind in heissem Alkohol und in Säuren, in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz bilden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 146° (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
	I.	II.
C	71.75	71.70
H	8.14	8.20

für $C_{18}H_{24}N_2O_2$

72.00 pCt.
8.00 »

Das α -Pyridylpropylalkin (Propyl- α -Pyridylcarbinol), $C_5H_4N \cdot CHO \cdot C_3H_7$, findet sich in der Mutterlauge bei obiger Darstellung des Pinakons aus dem Keton mittelst Natriumamalgam. Durch Verdünnen der vorher noch längere Zeit mit Natriumamalgam behandelten Flüssigkeit mit viel Wasser scheidet er sich in Oeltropfen aus, die man mit Aether aufnimmt und nach Verjagen des letzteren durch Destillation reinigt. Leider war die Menge zu gering, um eine genaue Siedepunktsbestimmung ausführen zu können, doch muss er zwischen 212° und 224° liegen. Die Analyse dieser Fraction ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}NO$
C	71.66	71.51 pCt.
H	9.00	8.61 »

Die Reductionsversuche mit Natrium haben noch keine fassbaren Producte ergeben, werden jedoch fortgesetzt.

Chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.