©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über das β-Acetacetylpyridyl

Andor Ferenczy.

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

Die Ester der Cinchoninsäure und Pikolinsäure lassen sich mit Aceton durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumäthylat in glatter Weise condensiren und liefern β-Diketone, die als γ-Acetacetylchinonyl[1] und α-Acetacetylpyridyl[2] beschrieben worden sind. Diese Diketone sind sehr reactionsfähig, und es erschien deshalb nicht ohne Interesse zu sein, andere Pyridincarbonsäureester in dieser Richtung zu untersuchen, und ich will über die Ergebnisse von Versuchen, die ich mit dem Nicotinsäureäthylester durchgeführt habe, in den nachfolgenden Blättern berichten.

Die Nicotinsäure, die ich zu meiner Untersuchung verwendet habe, wurde aus reinem Nicotin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat dargestellt. Die gereinigte Säure wurde endlich nach dem von F. Pollák beschriebenen Verfahren esterificirt,[3] und erhielt ich den Nicotinsäureäthylester in reichlichen Quantitäten und mit all den von Pollák angegebenen Eigenschaften.

Die Condensation des Nicotinsäureäthylesters mit Aceton wurde im Grossen und Ganzen in derselben Weise vorgenommen, wie dies Micko beschrieben hat. Während aber die Entstehung des α-Acetacetylpyridyls in ausserordentlich glatter

---

[1] Weidel, Monatshefte für Chemie, Bd. 17, 401.

[2] Micko, Monatshefte für Chemie, Bd. 17, 442.

[3] Pollák, Monatshefte für Chemie, Bd. 16, 45.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Weise eintritt, fand ich, dass beim Nicotinsäureäthylester die Condensation nur schwierig und unvollkommen herbeizuführen ist. Trotz der mannigfachsten Variationen der Versuchsbedingungen konnte ich niemals so gute Ausbeuten wie Micko beim Picolinsäureester erzielen. Das zweckmässigste Verfahren, welches die relativ günstigste Ausbeute liefert, will ich nun kurz beschreiben.

Je 10 *g* des frisch destillirten Nicotinsäureäthylesters (1 Mol.) werden mit 3 *g* absolutem Aceton (1 Mol.) vermischt; diese Lösung wird mit circa 10 *g* Äther, auf dessen Trocknung und Reinheit man besonders bedacht sein muss, verdünnt. Von dieser Lösung wurden kleine Partien unter sorgfältiger Kühlung auf Natriumäthylat aufgegossen, welches aus 1·5 *g* Na dargestellt worden war und durch anhaltendes Erhitzen im Vacuum von Alkohol möglichst vollständig befreit war. Da hiebei eine bedeutende Wärmeentwicklung eintritt, so muss namentlich anfänglich gut gekühlt und das weitere Zutropfen der Lösung so regulirt werden, dass die Temperatur der Masse niemals über circa 40° steigt. Nachdem Alles eingetragen ist, muss die Masse so lange geschüttelt werden, bis sie ein gleichförmiges Magma darstellt. Dasselbe ist zumeist von röthlichbrauner Farbe. Von Vortheil erscheint es, die Masse nun circa 12 Stunden stehen zu lassen, in welcher Zeit sich die Condensation zu vollenden scheint; die Masse ist dann zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Derselbe wird mit Benzol überschichtet, hierauf mit Wasser (20—30 cm^3) versetzt, wodurch Lösung eintritt. Da auch das β-Acetacetylpyridyl eine Natriumverbindung liefert, so muss nun so lange Kohlensäure eingeleitet werden, bis nach dem Schütteln sowohl die Benzol-, als auch die wässerige Lösung klar erscheint.[1] Durch wiederholtes Ausschütteln mit Benzol kann die gesammte Menge des Condensationsproductes der Flüssigkeit *(a)* entzogen werden. Nach dem Abdestilliren der vereinten Extracte am Wasserbade hinterbleibt ein schwach gelblichroth gefärbtes Öl, welches beim Abkühlen sofort zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieses Rohproduct reinigt man

---

Statt Kohlensäure einzuleiten, kann auch die Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure neutralisirt werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zweckmässig durch wiederholtes Destilliren im Vacuum. Bei dem Drucke von 15 *mm* siedet das β-Acetacetylpyridyl bei der Temperatur von 171° C.

Das schwach gelb gefärbte Destillat bildet nach dem Erkalten eine porzellanartige, aus kleinen feinen Krystallen bestehende Masse, die in der Siedehitze von Ligroin allmälig aufgenommen wird und sich aus dieser Lösung in Form von zarten, glanzlosen, feinen, weissen Nadeln beim Erkalten abscheidet.

Dieselben zeigen den constanten, bei 85° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt. Die Verbindung ist in Benzol, Äther, Alkohol, Aceton leicht löslich. Wasser nimmt das β-Acetacetylpyridyl in der Hitze in geringen Mengen auf.

Sowohl die wässerige, als auch die alkoholische Lösung des Condensationsproductes gibt mit Eisenchlorid nach Art der β-Diketone eine intensiv rothe Reaction, die ähnlich in ihrem Farbenton der Rhodanreaction ist. Die Substanz hat einen schwach aromatischen Geruch und ist bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich im Vacuum, flüchtig. Die Analysen, die ich mit der im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten Substanz vorgenommen habe, ergaben Zahlen, welche zu der erwarteten Formel $C_5H_4NCOCH_2COCH_3$ führten.

I. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·4973 *g* Kohlensäure und 0·1013 *g* Wasser.
II. 0·2062 *g* Substanz gaben 0·5012 *g* Kohlensäure und 0·1039 *g* Wasser.
III. 0·2698 *g* Substanz gaben 20 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16° C. und 751 *mm* Druck.
IV. 0·2987 *g* Substanz gaben 23 cm^3 feuchten Stickstoff bei 20° C. und 748·8 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet
C	66·11	66·24	—	—	66·25
H	5·46	5.59	—	—	5·52
N	—	—	8·67	8·98	8·58

Die Ausbeute an β-Acetacetylpyridyl nach dem angegebenen Verfahren beträgt im günstigsten Falle 55% der theoretischen. Zumeist aber werden geringere Ergebnisse erzielt. Durch kleine Abweichungen von der gegebenen Vorschrift ist es möglich, dass die Ausbeute bis unter 20% sinkt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das β-Acetacetylpyridyl unterscheidet sich von der entsprechenden α-Verbindung nicht nur durch seinen differenten Schmelzpunkt, sondern auch durch seine äusseren Eigenschaften. Während die α-Verbindung ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen besitzt und fast in beliebig grossen Krystallen erhalten werden kann, gelingt es bei der β-Verbindung niemals, grössere Krystallindividuen zu gewinnen. Ich habe, um eine krystallographische Untersuchung vorzunehmen, grosse Mühe auf das Krystallisiren meiner Substanz verwendet, konnte aber trotz Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel das β-Acetacetylpyridyl nur in haarfeinen Nadeln erhalten. Auch scheint die β-Verbindung wesentlich leichter durch Alkalien (in Säure und Aceton) zerlegt zu werden als die α-Verbindung, und dies ist auch wahrscheinlich der Grund, warum diese Substanz in minder guter Ausbeute gewonnen wird. Zur Charakterisirung des β-Acetacetylpyridyls habe ich eine Reihe von salzartigen Verbindungen dargestellt und untersucht.

Salzsäureverbindung. Dieselbe ist ausserordentlich zerfliesslich, und deswegen fand beim Concentriren der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure im Vacuum eine Abscheidung erst statt, als das Lösungsmittel fast vollständig verdunstet war. Die Krystallmasse zieht begierig Wasser an und eignet sich in diesem Zustande nicht für die Analyse. Man erhält aber die Verbindung in feinen, schwach glänzenden Nadeln, wenn man die alkoholische Lösung der vorher im Vacuum getrockneten Substanz mit absolutem Äther fällt, das Ausfallende auf einem Saugfilter rasch filtrirt und mit trockenem Äther nachwäscht. Das so gewonnene Product färbt sich beim Erhitzen schwach gelblich, weiterhin bräunlich und schmilzt unter Entwicklung von Dämpfen bei circa 92° C. Die Chlorbestimmung der krystallwasserfreien, im Vacuum getrockneten Substanz ergab einen mit der Formel $[C_5H_4N.COCH_2COCH_3]+HCl$ übereinstimmenden Werth.

0·2915 *g* Substanz gaben 0·2121 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Cl....	17·80	17·79

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Chloroplatinat. Beim Abdunsten einer Lösung der Base in mässig concentrirter Salzsäure, die mit Platinchlorid versetzt worden war, scheiden sich helle, röthlichgelb gefärbte, lebhaft glänzende, kleine Krystalle aus, die zumeist zu Drusen verwachsen sind. Nach der Entfernung der Mutterlauge wurde das Doppelsalz aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Die im Vacuum getrocknete Substanz schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung zwischen 173—175° C. (uncorr.), die Chlor- und Platinbestimmung zeigt, dass die Verbindung nach der Formel $2[C_9H_9NO_2+HCl]+PtCl_4$ zusammengesetzt ist.

I. 0·1922 *g* Substanz gaben 0·0508 *g* Platin.
II. 0·2074 *g* Substanz gaben 0·2411 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Pt	26.42	—	26·39
Cl..	—	28·44	28·48

Gleich dem α-Acetacetylpyridyl liefert meine Substanz mit Goldchlorid eine Doppelverbindung, die jedoch nicht isolirt werden kann, zumal sich dieselbe schon während des Abdampfens im Vacuum unter Abscheidung von Gold total zersetzt. Wie die α-Verbindung liefert auch das in der Rede stehende Product mit Quecksilberchlorid zwei Doppelverbindungen.

Erste Quecksilberverbindung. Wird eine mässig concentrirte chlorwasserstoffsaure Lösung des β-Acetacetylpyridyls mit einer gesättigten Sublimatsolution versetzt, so scheidet sich fast augenblicklich ein schweres Krystallpulver ab. Dasselbe ist in heissem Wasser, dem Salzsäure zugefügt war, löslich und scheidet sich beim Abkühlen in kleinen, lebhaft glänzenden Krystalldrusen wieder aus. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 123—125° C. (uncorr.). Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz ergab mit der Formel $C_9H_9NO_2+HCl+HgCl_2$ völlig übereinstimmende Werthe.

0·3621 *g* Substanz gaben 0·1528 *g* Quecksilber und 0·3381 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Hg	42·17	42·51
Cl..	22·83	22·64

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Zweite Quecksilberverbindung. Die früher beschriebene Quecksilberverbindung löst sich in der Hitze ziemlich leicht in verdünntem Alkohol auf, beim Abkühlen dieser Lösung scheiden sich jedoch feine seidenglänzende Nadeln ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol endlich rein gewonnen werden können, einen Schmelzpunkt von 107 bis 110° C. (uncorr.) zeigen (dabei tritt Zersetzung ein) und nach der Formel $C_9H_9NO_2 + HgCl_2$ zusammengesetzt sind. Die Analyse gab folgende Werthe:

0·3915 *g* Substanz gaben 0·1791 *g* Quecksilber und 0·2592 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Hg	45·74	46·08
Cl	16·19	16·36

Das β-Acetacetylpyridyl gibt auch Metallverbindungen, von welchen ich die Natriumverbindung näher untersucht habe. Dieselbe entsteht, wenn man der concentrirten alkoholischen Lösung der Base die berechnete Menge von Natriumäthylat zusetzt und die Lösung hierauf längere Zeit in einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) stehen lässt. Die Natriumverbindung scheidet sich in feinen weissen Krystallnadeln ab, die nach dem Absaugen und Trocknen eine glanzlose Masse darstellen.

Die Verbindung ist in Wasser sehr leicht löslich und gibt mit Eisenchlorid eine intensive Farbenreaction. Beim Erhitzen färbt sie sich bei circa 240° C. dunkel und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Die Natriumbestimmung zeigt, dass dieselbe nach der Formel $C_5H_4NCOCHNaCOCH_3$ zusammengesetzt ist. Für die Analyse habe ich die Verbindung im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·3298 *g* Substanz gaben 0·1318 *g* Natriumsulfat.

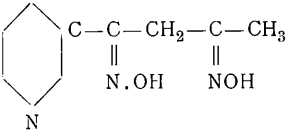
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Na	12·91	12·43

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einwirkung von Hydroxylamin.

Lässt man eine Lösung des β-Acetacetylpyridyls (1 Mol.) in verdünnter Natronlauge (2 Mol.), die mit der berechneten Menge einer Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) vermischt worden war, stehen, so scheidet sich selbst nach langer Zeit nichts Krystallinisches aus. Wird nach einigen Tagen die Lösung mit Äther extrahirt, so nimmt derselbe die gesammte Menge der organischen Substanz auf. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein hellgelb gefärbter Syrup, der beim Stehen zunächst etwas unverändertes β-Acetacetylpyridyl abscheidet. Als eine Vermehrung dieser Ausscheidung nicht mehr zu beobachten war, habe ich die Krystalle abgesaugt und die Mutterlauge längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach etwa acht Tagen war das Ganze zu einem festen Krystallkuchen erstarrt, aus welchem endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol eine Substanz gewonnen wurde, die völlig frei von unverändertem Keton war. Dieselbe ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 79° C. (uncorr.). Die Analyse zeigt, dass diese aus dem β-Acetacetylpyridyl durch Hydroxylamin gebildete Verbindung ein nach der Formel



zusammengesetztes Dioxim darstellt, da die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz Zahlen gab, welche mit der obigen Formel in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2125 *g* Substanz gaben 0·4369 *g* Kohlensäure und 0·1131 *g* Wasser.
II. 0·2446 *g* Substanz gaben 46·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18° C. und 740·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	56·04	—	55·96
H	5·58	—	5·69
N	—	21·82	21·76

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Das Verhalten des β-Acetacetylpyridyls gegen Hydroxylamin ist wesentlich verschieden von jenem der α-Verbindung, denn Micko hat bei der Einwirkung dieses Reagens auf sein Diketon in neutraler Lösung nur das Monoxim erhalten, während ich unter allen Verhältnissen aus der β-Verbindung ein Dioxim erhielt, auch als die Menge des Hydroxylamins entsprechend vermindert wurde, wobei der Überschuss der Base unverändert blieb.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

In der Erwartung, zu einem Pyrazolderivat zu gelangen, habe ich in derselben Weise wie Micko die Einwirkung von Phenylhydrazin auf mein β-Diketon vorgenommen. Bei Einhaltung der in der citirten Abhandlung gegebenen Vorschrift scheidet sich ein öliges, dunkelgelb gefärbtes Reactionsproduct ab, welches weder in Wasser, noch in Petroläther löslich ist, von Äther und Alkalien aber leicht aufgenommen wird. Dasselbe ist bei hoher Temperatur im Vacuum unzersetzt destillirbar. Bei Behandlung mit Jodäthyl bei 110—120° C. im Einschmelzrohr liefert dieses Pyrazolderivat ein Additionsproduct, welches nach entsprechender Reinigung in lichtgelb gefärbten Krystallblättchen gewonnen wird, die den Schmelzpunkt von 198 bis 199° C. (uncorr.) zeigen.

Da der Verlauf der Einwirkung von Phenylhydrazin ganz analog jenem war, der beim α-Acetacetylpyridyl beobachtet wurde, und die enstandenen Producte ähnliche Eigenschaften besitzen, so ist wohl anzunehmen, dass hier wie dort die Bildung eines Pyrazolderivates stattgefunden hat, und ich bin deshalb auf eine nähere Untersuchung des Additionsproductes nicht eingegangen.

Einwirkung von Alkalien.

Das β-Acetacetylpyridyl ist in alkalisch wässeriger Lösung ziemlich zersetzlich; schon bei mässigem Erwärmen verflüchtigt sich Aceton und im Rückstande finden sich reichliche Quantitäten von Nicotinsäure vor, die mit Hilfe des Kupfersalzes abgeschieden werden konnten. Die Neigung, in seine Componenten zu zerfallen, scheint bei meiner Verbindung jedenfalls grösser

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

als bei der α-Verbindung zu sein, da diese nur durch längeres Erhitzen mit sehr concentrirten Alkalien zerlegt werden kann.

Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande.

Das β-Acetacetylpyridyl liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig im Sinne folgender Gleichung

$$C_5H_4NCOCH_2COCH_3 + 2\,H = C_5H_4N{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$$

einen Ketoalkohol, der ein ähnliches Verhalten zeigt, wie der durch Reduction des α-Acetacetylpyridyls von Micko erhaltene. 5 *g* meiner Base wurden in circa 30 *g* 20%igem Eisessig gelöst, in die Lösung wurde allmälig eine Quantität von 15 *g* Zinkstaub eingetragen. Anfänglich war die Einwirkung ziemlich lebhaft; späterhin wird durch mässiges Erwärmen am Wasserbade die Reaction zu Ende geführt. Sowie alles Zink aufgelöst ist, wird die Flüssigkeit etwa auf 2 *l* verdünnt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das vom Schwefelzink ablaufende, fast farblose Filtrat wird nun im Vacuum abdestillirt. Es hinterbleibt ein öliger, gelbbraun gefärbter Rückstand, der jedoch nicht krystallinisch erstarrt. Ich habe denselben direct mit Petroleumäther, dem etwas Benzol zugefügt war, wiederholt ausgekocht.

Die durch theilweises Abdestilliren concentrirte Lösung schied beim Abdunsten farblose haarförmige Krystallnadeln aus, die nach dem Absaugen und Umkrystallisiren einen Schmelzpunkt von 115—117° (uncorr.) zeigen. Da die Menge dieses Productes nicht ausreichte, um eine Analyse vorzunehmen, habe ich davon eine Goldverbindung dargestellt.

Aurichlorat. Auf Zugabe einer Goldchloridlösung findet sofort die Abscheidung von hellgelb gefärbten Krystallnadeln statt. Als eine Vermehrung derselben nicht mehr beobachtet wurde, habe ich durch Absaugen die Mutterlauge entfernt und durch anhaltendes Waschen mit salzsäurehältigem Wasser die Doppelverbindung in reinem Zustande erhalten. Nach Trocknung auf einer Thonplatte stellt diese Verbindung ein hellgelbes Krystallpulver dar, welches in Wasser und Salzsäure sehr schwer löslich ist und den Schmelzpunkt 143—145° C. (uncorr.)

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

zeigt. Dabei findet keine Zersetzung statt. Die Gold- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche dafür beweisend erscheinen, dass die Doppelverbindung nach der Formel

$$C_5H_4N—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2CO—CH_3 + HCl + AuCl_3$$

zusammengesetzt ist.

I. 0·2282 *g* Substanz gaben 0·0896 *g* Gold.
II. 0·2942 *g* Substanz gaben 0·3323 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Au	39·26	—	39·16
Cl	—	27·62	27·77

Um weitere Anhaltspunkte über das Verhalten der Diketone der Pyridinreihe zu gewinnen, habe ich versucht durch

Destillation über Zinkstaub

das β-Acetacetylpyridyl zu einer sauerstofffreien, nach der Formel $C_5H_4NC_4H_9$ zusammengesetzten basischen Substanz zu reduciren. Die Reaction ist jedoch nicht in der erwarteten Weise eingetreten, sondern verläuft in ziemlich complexer Art. Unter Bildung von Cyanwasserstoff, Ammoniak und pyrrolartigen Substanzen wird das Diketon zersetzt und bildet nur eine kleine Menge einer constant siedenden Base, deren Darstellung ich noch kurz beschreiben will.

Je 3 *g* des β-Acetacetylpyridyl wurden mit 90 *g* Zinkstaub innig verrieben und hierauf im Wasserstoffstrom allmälig erhitzt. Schon unter Rothgluth entwickelt sich eine reichliche Quantität eines nicht condensirbaren Dampfes; weiterhin beginnt die Destillation einer, theils aus Wasser, theils aus öligen, gelb gefärbten Tropfen bestehenden Masse, die sich in der kalt gehaltenen Vorlage ansammelt. Zum Schlusse entweichen wieder Dämpfe, die trotz des vorgelegten Kühlers nicht zu verdichten waren. Das Destillat, welches einen Geruch besass, der gleichzeitig an Cyanwasserstoff und Pyridin erinnerte, wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und eingedampft, wodurch die pyrrolartigen Zersetzungsproducte entfernt werden konnten. Dabei verfärbt sich die anfänglich rothgelbgefärbte Lösung

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dunkel und scheidet braune humöse Flocken ab. Die wässerige, von dieser Ausscheidung filtrirte Lösung lieferte beim Stehen ein äusserst zerfliessliches Chlorhydrat, aus welchem die Base durch Zugabe von Aetakali abgeschieden und durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen wurde.

Die stark alkalisch reagirenden Destillate habe ich zur weiteren Reinigung neuerdings mit verdünnter Salzsäure neutralisirt und eingedampft, wobei eine Verfärbung nicht mehr eintrat. Die Lösung des so gereinigten Chlorhydrates wurde schliesslich mit Kali zerlegt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten ein schwach gelb gefärbtes, coniinartig riechendes Öl, das ich im Vacuum durch anhaltendes Durchleiten von Wasserstoff bei 100° C. getrocknet habe und hierauf der Destillation unterwarf. Bei der Temperatur von 210—220° C., unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, siedet die Base unzersetzt und bildet ein fast farbloses oder schwach gelblich gefärbtes, in Wasser kaum lösliches Öl, welches bei der Analyse Zahlen ergab, die mit der Formel C_8H_9NO in befriedigender Übereinstimmung stehen.

0·2286 *g* Substanz gaben 0·5964 *g* Kohlensäure und 0·1316 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	71·15	71·11
H	6·39	6·66

Die Lösung der Base in verdünnter Salzsäure liefert auf Zugabe von Platinchlorid eine ölige, gelb gefärbte Ausscheidung einer Platindoppelverbindung, welche selbst nach langer Zeit nicht krystallisirt. Da eine Reinigung dieser sehr zersetzlichen Substanz nicht durchgeführt werden konnte, habe ich auf eine nähere Untersuchung derselben verzichtet.

Die gegebene Formel konnte aber mit Hilfe des Aurichlorates bestätigt werden. Das Goldsalz scheidet sich auf Zugabe von Goldchlorid zu der wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Base zunächst auch in Form öliger Tropfen ab, welche sich aber beim gelinden Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure auflösen. Beim langsamen Abdunsten dieser Lösung im Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure bilden sich nun zarte

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Krystallbüschel, die aus feinen Nadeln bestehen und eine hellgelbe Farbe besitzen. Zur weiteren Reinigung wurde die Doppelverbindung nach dem Absaugen aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das endlich rein gewonnene Product ist krystallwasserfrei und zersetzt sich bei der Temperatur von 190° C. ohne zu schmelzen, und färbt sich dabei tief dunkelbraun. Die Gold- und Chlorbestimmung ergab Werthe, welche mit der Formel $C_8H_9NO + HCl + AuCl_3$ in Übereinstimmung stehen.

I. 0·2712 *g* Substanz gaben 0·1134 *g* Gold.
II. 0·2822 *g* Substanz gaben 0·3447 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
Au	41·81	—	41·43
Cl	—	29·37	29·91

Das durch Zinkstaubdestillation aus β-Acetacetylpyridyl gewonnene Product bildet sich nicht in so reichlichen Quantitäten, dass ich in eine nähere Untersuchung desselben eingehen hätte können, doch scheint es, dass dasselbe ketonartige Natur besitzt und demnach aus dem Ausgangsmaterial durch Abspaltung von Methan und partieller Reduction (Wasserstoffaufnahme) entstanden ist.

Aus den mitgetheilten Thatsachen ergibt sich, dass das β-Acetacetylpyridyl in seinem Verhalten und in seinen Eigenschaften dem α-Acetacetylpyridyl äusserst ähnlich ist, sich jedoch durch seine wesentlich leichtere Zersetzlichkeit von letzterem unterscheidet.

Ich will zum Schlusse durch die folgende Tabelle die Unterschiede in den Eigenschaften der beiden Körper besonders hervorheben.

	α-Acetacetylpyridyl	β-Acetacetylpyridyl
Krystallform.	Grosse monokline Prismen.	Feine zarte Nadeln.
Schmelzpunkt.	49—50°	85° C.
Siedepunkt.	137—143° C. bei 15 *mm* Druck.	171° C. bei 15 *mm* Druck.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

	α-Acetacetylpyridyl	β-Acetacetylpyridyl
Löslichkeit.	In Wasser kaum, Solventien leicht, Alkalien nehmen leicht auf.	In den meisten löslich, Verdünnte beide Substanzen.
Eisenreaction.	Roth.	Roth.
Verhalten gegen $AuCl_3$.	Reducirt.	Reducirt.
Salzsäureverbindung.	Zersetzt sich unter 100° C. ohne zu schmelzen.	Schmilzt bei 92° C. unter totaler Zersetzung.
Platindoppelsalze.	Zersetzt sich über 100° C.	Schmilzt unter Zersetzung zwischen 173—175° C.
Quecksilberverbindungen:		
$C_9H_9NO_2+HCl+HgCl_2$.		Schmilzt unter Zersetzung zwischen 107—110° C.
$C_9H_9NO_2+HgCl_2$.	—	Schmilzt unter Zersetzung zwischen 123—125° C.
Dioxim.	Schmilzt bei 146 bis 147° C.	Schmilzt bei 174° C.

Es erübrigt noch, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für seine Beihilfe, welche er mir bei meinen Arbeiten auf das liebenswürdigste zu Theil werden liess, meinen besten Dank abzustatten.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: 106_2b

Autor(en)/Author(s): Ferenczy Andor

Artikel/Article: Über das ß-Acetacetylpyridyl. 677-689