

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

**Über einige Derivate der Isonicotinsäure sowie über das
gamma-Aminopyridin und das gamma-Methylpyridylketon**

Bertelsmann, Heinrich Wilhelm

1895

Das γ -Methylpyridylketon

[urn:nbn:de:bsz:31-273744](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-273744)

Auf 100 Teile

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 63.8	63.57	63.10
H = 6.38	6.49	6.90
N = 29.82	29.65	29.71
100.00	99.71	99.71

Das Chloroplatinat des γ -Aminopyridins.

Beim Vermischen der salzsauren Lösung desamins mit Platinchlorid fällt das Doppelsalz als gelbbraunes Pulver aus, das aus Salzsäure in Blättchen anschießt. Es scheint keinen eigentlichen Schmelzpunkt zu haben und zersetzt sich bei ungefähr 200° (uncorr.).

Analyse des Chloroplatinats.

I. 0.105 g Substanz gaben

0.0340 g Platin.

II. 0.129 g Substanz gaben

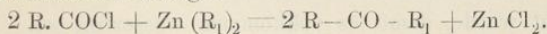
0.04175 g Platin.

Auf 100 Teile

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
Pt = 32.50	32.38	32.23.

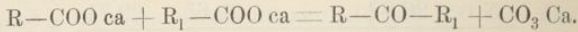
Das γ -Methylpyridylketon.

Zur Bereitung von Ketonen sind verschiedene Wege angegeben, von denen aber nur zwei im vorliegenden Fall besondere Beachtung verdienen. Es ist dies einerseits die von Freund 1861 aufgefundene Bildungsweise durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride, die folgendermassen erfolgt:



R und R₁ sind beliebige einwertige Alkoholradikale.

Die zweite, häufiger angewandte Methode ist die Destillation der gemischten Calciumsalze der um ein Kohlenstoffatom reicherer Säuren, wobei neben dem Keton kohlen-saures Calcium gebildet wird;



R und R₁ sind wiederum beliebige Alkoholradikale; ca is gleich $\frac{1}{2}$ Ca.

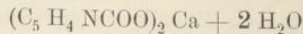
Im vorliegenden Fall kam die erste Methode nicht in Betracht, da die Chloride der Pyridinmonocarbonsäuren noch nicht bekannt sind und diesbezügliche Untersuchungen mich zu weit geführt hätten, daher beschränkte ich mich auf die Destillationsmethode, welche im Allgemeinen recht gute Resultate liefert.

I. Bereitung der Calciumsalze und Destillation.

Die Darstellung des γ -Methylpyridylketons erfordert, wie aus dem Vorerwähnten hervorgeht, ein Gemenge von isonicotinsaurem und essigsäurem Calcium.

Das essigsäure Calcium stellte ich dar durch Auflösen von Calciumcarbonat in Essigsäure, Filtrieren der Lösung, Eindampfen zur Trockne und zweistündiges Erhitzen des Salzes auf 150°.

Das isonicotinsaure Calcium erhielt ich, indem ich Isonicotinsäure mit überschüssigem Calciumcarbonat mischte, mit der fünffachen Menge Wassers übergoss und nun auf dem Wasserbade unter Rühren bis zur neutralen Reaction erwärmte. Dann filtrierte ich und dampfte das rötlich gefärbte Filtrat zur Trockne. Es schied sich das Salz von der Formel:

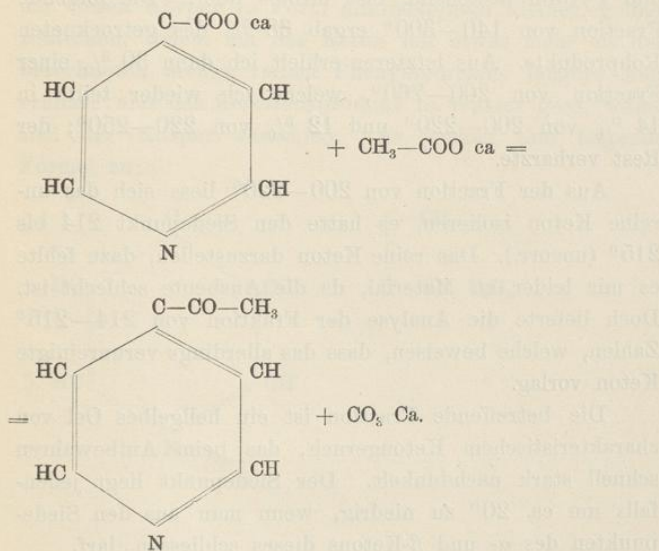


aus, welches dann 3—4 Stunden auf ca. 185—190° erwärmt wurde, damit es vollkommen wasserfrei sei.

Später fand ich, dass man auch aus der unreinen, nicotinsäurehaltigen Isonicotinsäure das reine Calciumsalz erhalten kann, wenn man nämlich das Filtrat vom überschüssigen Calciumcarbonat zur Trockne dampft und den Rückstand mehrere Male mit lauwarmem Wasser digeriert, wobei das nicotinsäure Calcium unlöslich zurückbleibt, denn sobald dasselbe einmal ausgeschieden ist, geht es selbst in siedendem Wasser nur schwierig in Lösung, während das isonicotinsäure Calcium leicht löslich ist.

Das isonicotinsäure und das essigsäure Calcium wurden nun im Verhältnis 1:4 sehr sorgfältig gemischt und in kleinen Portionen von 30—40 g der trockenen Destillation aus kleinen Glasretorten unterworfen, indem ich Wert darauf legte, möglichst schnell und vor Allem gleichmässig zu erhitzen.

Die sich vollziehende Reaction ist folgende:



Im Anfang gingen schwere weisse, dann braune Dämpfe über, während der Retorteninhalt sich schwärzte und sich aufzublähen begann, darauf liess die Dampfwicklung nach und es destillierte ein braunes, stark nach Pyridin riechendes Oel. Von diesem erhielt ich 55 g aus 40 g isonicotinsaurem Calcium.

Selbst beim schärfsten Trocknen des Salzgemenges war das Auftreten der Dämpfe nicht zu verhindern.

2. Verarbeitung des Rohdestillats.

Das Rohdestillat wurde mit Kaliumcarbonat versetzt, solange sich dieses noch auflöste, hierdurch trat eine Trennung ein in eine wässrige und eine leichtere ölige Schicht, so dass beide leicht getrennt werden konnten. Die ölige Schicht wurde dann getrocknet und darauf fractioniert. Bei 140° ging der grösste Teil, aus Aceton und Pyridin bestehend, fast farblos über. Die folgende Fraction von 140—300° ergab 38 % des getrockneten Rohprodukts. Aus letzterer erhielt ich dann 30 % einer Fraction von 200—260°, welche ich wieder teilte in 14 % von 200—220° und 12 % von 220—250°; der Rest verharzte.

Aus der Fraction von 200—220° liess sich das unreine Keton isolieren, es hatte den Siedepunkt 214 bis 215° (uncorr.). Das reine Keton darzustellen, dazu fehlte es mir leider an Material, da die Ausbeute schlecht ist. Doch lieferte die Analyse der Fraktion von 214—215° Zahlen, welche beweisen, dass das allerdings verunreinigte Keton vorlag.

Die betreffende Fraction ist ein hellgelbes Oel von charakteristischem Ketongeruch, das beim Aufbewahren schnell stark nachdunkelt. Der Siedepunkt liegt jedenfalls um ca. 20° zu niedrig, wenn man aus den Siedepunkten des α - und β -Ketons dieses schliessen darf.

Analyse der vorliegenden Fraction.

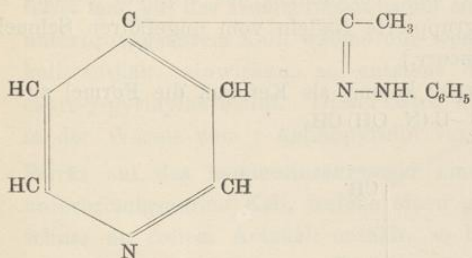
- I. 0.2065 g Substanz gaben
 0.5181 g CO₂ und
 0.1235 g H₂O.
 II. 0.1120 g Substanz gaben
 0.2818 g CO₂ und
 0.0648 g H₂O.

Auf 100 Teile

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 69.47	68.42	68.61
H = 5.79	6.63	6.43

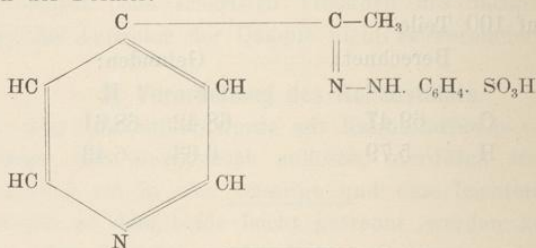
3. Das Phenylhydrazon.

Nach verschiedenen, verglichen Versuchen erhielt ich diesen Körper in Form mikroskopisch kleiner, gelber Blättchen, indem ich das Keton mit etwas mehr als der berechneten Menge reinen Phenylhydrazins längere Zeit erhitze und das Reactionsprodukt in Wasser goss, wobei sich der Körper ausschied. Es kommt ihm folgende Formel zu:



4. Die Phenylhydrazinsulfosäureverbindung.

Reine Phenylhydrazinsulfosäure wurde unter Zusatz einer Spur Ammoniak in siedendem Wasser gelöst und die schwach salzsaure Lösung des Ketons hinzugefügt. Nach viertelstündigem Kochen kühlte ich ab und die Verbindung schied sich in rotgelben, amorphen Flocken ab von der Formel:



5. Das Ketoxim.

Zur Darstellung dieses Derivats liess ich berechnete Mengen Hydroxylaminchlorhydrat, Kalihydrat und γ -Methylpyridylketon während zwölf Stunden in der Kälte aufeinander einwirken.

Es schied sich ein fester, weisser Körper aus, den ich durch Lösen in Aether von der Lauge trennte. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers erhielt ich feine, radial gruppierte Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkt 95° (uncorr.).

Dem Körper kommt als Ketoxim die Formel zu:

