

genten, oder auch diejenigen mit nur einem gemeinsamen Punkte oder einer gemeinsamen Tangente (die zwei letzteren durch die vierfach unendlich vielen Strahlen des Raumes) durch analoge Mittel der Behandlung zu unterziehen. Endlich werden durch die Collineation und Reciprocität zweier Räume die projectivischen Beziehungen zweier solcher Kegelschnittsysteme eröffnet.

Ueber Ketine, eine neue Reihe organischer Basen

von

Dr. F. P. Treadwell,

I. Assistenten am chemisch-analytischen Laboratorium des Eidg. Polytechnikum.

Nach den Untersuchungen von V. Meyer und seinen Schülern entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Acetessigäther drei Classen von Nitrosokörpern:

1) Nitrosoacetessigäther $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}(\text{NO}) - \text{COO C}_2 \text{H}_5$.

2) Nitrosoaceton $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2(\text{NO})$ und seine Homologen.

3) Nitrosopropionsäure $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NO}) - \text{COOH}$ und deren Homologen.

Von diesen Substanzen zeigen nur die letzteren, beziehungsweise die Nitrosopropionsäure, bei der Reduction ein Verhalten, welches dem der sonst bekannten Nitrosokörper gleicht; sie geht in Alanin $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{NH}_2) - \text{COOH}$ über.

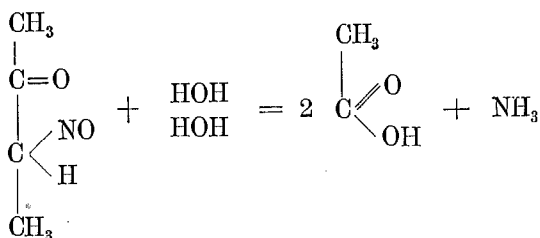
Resultate, welche hiermit wenig in Uebereinstimmung waren, erhielt H. Gutknecht bei der Untersuchung der

oben erwähnten Nitrosoacetone, welche er im hiesigen Laboratorium unternahm.

Bei dieser Arbeit erhielt er im Wesentlichen folgende Resultate:

Zunächst untersuchte er das Verhalten des Nitrosomethylacetons gegen Oxydationsmittel. Er hoffte ein Nitroketon zu erhalten, fand aber, dass das Nitrosoketon durch die schwächsten Oxydationsmittel, sogar durch Ferridcyankalium in einer alkalischen Lösung, glatt in Essigsäure und salpetrige Säure gespalten wurde.

Diese sehr leichte Spaltung liess ihn vermuthen, dass Wasser in höherer Temperatur ebenfalls eine Spaltung herbeiführen werde und in der That fand er, dass sich das Nitrosomethylaceton mit verdünnter Salzsäure von 140° in Essigsäure und Ammoniak verwandelt:



Er unterwarf hierauf das Nitrosomethylaceton der Reduction, um vielleicht einen Vertreter der Amidoketone zu erhalten. Auch hier war das Resultat ein anderes als das erwartete. Er bekam bei dieser Operation eine unbekannte Base, welche nicht wasserfrei erhalten werden konnte. Aus der Analyse des Platindoppelsalzes indessen zog er den Schluss, der Base möchte die Formel $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ zukommen. Bei der Analyse der freien Base erhielt indessen Gutknecht stets weniger Wasserstoff als obiger

Formel entspricht, und er hielt es daher für möglich, dass die Base um ein Atom Wasserstoff ärmer sei, und die Formel C_4H_6N , resp. ein Multiplum derselben besitze.

Da kein bestimmtes Resultat erhalten wurde, so nahm ich die Untersuchung, auf Rath des Herrn Prof. V. Meyer, wieder auf und untersuchte zunächst die nächst höheren Homologen, das Nitrosoaethylaceton und Nitroso-propylaceton.

Darauf wiederholte ich die Arbeit mit dem Nitroso-methylaceton und untersuchte endlich in Gemeinschaft mit Herrn Steiger das Nitrosoaceton selbst.

Das Resultat dieser Arbeiten war die Auffindung einer neuen Reihe von Körpern, welche ich als »Ketine« bezeichne, und die ich im Folgenden beschreiben möchte.

Versuche mit Nitrosoaethylaceton.

Darstellung des Aethylacetessigäthers.

Nach Conrad und Limpach's Verfahren werden 5,7 Gr. Natrium in 70 Gr. käuflichen Alkohol gelöst, dazu 82,5 Gr. Acetessigäther und nach und nach 40 Gr. Jodaethyl gesetzt. Die Mischung wird im Kolben mit aufgesetztem Kühler so lange erhitzt, bis sie nicht mehr alkalisch reagirt.

Ich arbeitete im Wesentlichen nach dieser Methode; nur gebrauchte ich statt Jodaethyl Bromäethyl, welches ohne die Ausbeute zu vermindern, die Arbeit bedeutend billiger gestaltet.

70,15 Gr. Natrium wurden in 861,5 Gr. fast absolutem Alkohol (99,5 %) gelöst. Nach dem Erkalten wurden 400 Gr. Acetessigäther auf einmal und darauf in kleinen Mengen 343,4 Gr. Bromäethyl zugesetzt und mit aufge-

setztem Kühler vier Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch.

Der grösste Theil des Alkohols wurde auf dem Wasserbad verjagt und darauf mit Wasser versetzt, bis das abgeschiedene Bromnatrium sich gelöst hatte. Hierbei scheidet sich der Aethylacetessigäther als Oelschicht ab und kann leicht abgehoben und fractionirt werden.

Bei der Fractionirung gingen 50 Gr. Acetessigäther über (S. P. 180 °) und es wurden 300 Gr. Aethylacetessigäther gewonnen. (S. P. 198 °)

Die Darstellung des Nitrosoaethylacetons

nach der Methode von V. Meyer und J. Züblin geht leicht und gut von Statten.

300 Gr. Aethylacetessigäther wurden in Portionen zu je 10 Gr. mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat versetzt und umgeschüttelt. Die Masse erwärmt sich hierbei sehr stark und erstarrt bald zu einem krystallinischen Brei, dem Kalisalz des Aethylacetessigäthers. Dazu wurden ca. 500 CC. Wasser gesetzt, so lange geschüttelt bis alles in Lösung ging, dann mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure, unter Vermeidung von Erwärmung, angesäuert; wiederum mit Natronlauge alkalisch gemacht und ein Mal mit Aether extrahirt, um den unangriffenen Aethylacetessigäther wieder zu gewinnen; abermals mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether zwei Mal extrahirt. Der ätherische Auszug wurde soweit wie möglich auf dem Wasserbad vom Aether befreit und der Rückstand auf Uherschalen ins Vacuum über Schwefelsäure gebracht.

Am folgenden Tag war die Flüssigkeit zu prächtigen Krystallblättern erstarrt, welche einen Schmelzpunkt von 54° zeigten. Es wurden aus 300 Gr. Aethylacetessigäther 110 Gr. Nitrosoaethylacetone, also 52% der Theorie erhalten.

Reduction.

Zu diesen Versuchen wurden anfangs immer nur kleine Mengen des Nitrosokörpers verwandt. Später jedoch zeigte sich, dass man sehr bequem und leicht 40—50 Gr. auf einmal reduciren kann.

Zinn und Salzsäure wirken mit grosser Lebhaftigkeit auf das Nitrosoketon ein. Nach dem Entzinnen der Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Die neue Base geht hierbei in langen weissen seideglänzenden Nadeln über; eine beträchtliche Menge bleibt jedoch in dem Destillationswasser gelöst, aus welchem es sich nur langsam bei längerem Stehen abscheidet. Am raschesten gewinnt man die Base daraus, indem man die Destillationsmasse wiederum mit Natronlauge übersättigt und abermals mit Wasserdämpfen destillirt. Abfiltrirt und abgepresst, bildet die Base schöne weisse Nadeln, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam sublimiren.

Sucht man die Base zu destilliren, so spaltet sie, ähnlich der von Gutknecht erhaltenen Base, Wasser ab und es destillirt ein Oel über, welches an der Luft rasch zu denselben weissen Nadeln erstarrt, indem es wieder Wasser aufnimmt.

Führt man die Destillation in einem grossen Gefäss aus und verschliesst dasselbe nach der Operation, so erhält man nach einigen Tagen zolllange Prismen von ausgezeichneter Schönheit. Die Prismenflächen sind gestreift und

besitzen starken Glasglanz. Es wäre kaum möglich gewesen, sie zu messen, wegen ihrer grossen Veränderlichkeit an der Luft.

In kaltem Wasser löst sich die Substanz sehr schwer, in warmem dagegen bedeutend leichter.

In allen Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit und zeigt ausgesprochen den Charakter einer Base. Das salzsaure Salz bildet kurze dicke Prismen, welche leicht an der Luft zerfliessen und in jedem Verhältniss in Wasser löslich sind. Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid ein in grossen, morgenrothen, stark glänzenden Prismen krystallisirendes Doppelsalz, welches ziemlich leicht in Wasser löslich ist.

Im Gegensatz zu dem von Gutknecht untersuchten Platindoppelsalz wird es sofort krystallwasserfrei erhalten.

Beim mehrwöchentlichen Stehen im Vacuum über Schwefelsäure verlor es nicht an Gewicht.

Die Analyse ergab:

I.	0,2846 Gr. Substanz	gaben	0,0962 Gr. Platin
II.	0,2893 »	»	0,0978 »
	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C ₅ H ₈ N . HCl) ₂ + Pt Cl ₄
Pt =	33,81	33,78	33,9

Ich versuchte die Zusammensetzung der festen Base zu ermitteln, jedoch ohne Erfolg. Keine der zahlreichen Verbrennungen lieferte einigermassen befriedigende Zahlen und zwar desshalb, weil die Base Krystallwasser enthält, welches sie an der Luft mit Leichtigkeit, mehr oder weniger vollständig abgibt.

Es schien mir daher rathsam, die Base wasserfrei zu machen und hierzu eignet sich sehr gut das höchst eigenthümliche

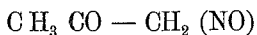
Verhalten der krystallisirten Base gegen Chlorcalcium.

Legt man die staubig trockenen, abgepressten Krystalle der Base auf einer Uherschale in den Exsiccator über Chlorcalcium, so werden sie nach wenigen Minuten weich und verwandeln sich in ein farbloses, dünnflüssiges Oel von stark basischem Charakter, welches die wasserfreie Base in vollkommen reinem Zustande darstellt. Da dieselbe ein Glied aus einer neuen Reihe von Basen ist, welche in analoger Weise aus Nitrosomethyl-, Propyl- etc. Aceton zu erhalten ist, wie sie selbst aus dem Nitrosoaethylaceton, so scheint es angezeigt, für diese Basen einen gemeinsamen Namen vorzuschlagen. Als solcher dürfte die Bezeichnung »Ketine« zweckmässig sein, welche ihre Entstehung aus den Nitrosoderivaten der Ketone andeutet, und ich will demgemäss die von mir erhaltene Base:

Diaethylketin

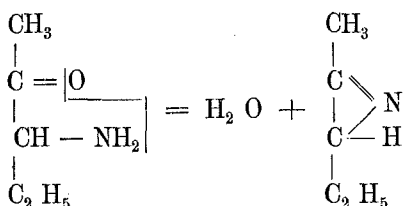
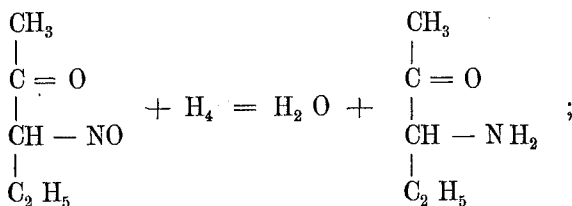
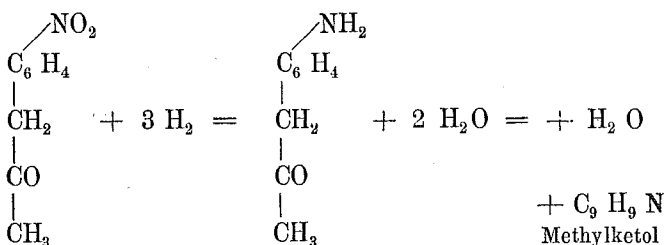
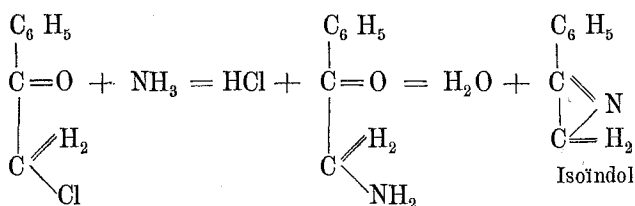
nennen, während die von Gutknecht dargestellte, freilich nur als Platinsalz rein erhaltene Base aus Nitrosomethylaceton als Dimethylketin zu bezeichnen wäre.

Die aus dem von V. Meyer und J. Züblin erhaltenen Nitrosoaceton



entstehende Base würde den Namen »Ketin« erhalten.

Ueber die Zusammensetzung des Diaethylketins schien anfangs nach seiner Entstehungsweise kaum ein Zweifel obzuwalten. Es war anzunehmen, dass das Nitrosoketon in Amidoketon übergehe und dies, analog der Entstehung von Städels Isoindol und Baeyer's Methylketol Wasser verlieren würde:



so dass also der neuen Base die Formel:



zukommen würde. Dies ist indessen nicht der Fall. Die Base enthält unerwarteter Weise ein Atom Wasserstoff

weniger, sie hat also die empirische Zusammensetzung $C_5 H_8 N$, welche allerdings auf ein höheres Moleculargewicht deutet und in der That nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmung zu



verdoppelt werden muss.

Die Analyse ergab:

0,1055 Gr. Substanz gaben	0,2834 Gr. CO_2 und	0,0923 Gr. H_2O
0,3014 » » »	0,8050 » » »	0,2655 » »
0,1043 » » »	15,8 ^{cc} Stickstoff	$t = 12^\circ C.$; $B = 722,2$
0,3693 » » »	56,85 ^{cc} »	$t = 11^\circ C.$; $B = 709,8$

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_5 H_8 N$	$C_5 H_9 N$
C	72,85	73,23	73,17	72,29
H	9,79	9,69	9,76	10,84
N	17,12	17,03	17,07	16,87

Obwohl der Unterschied in der procentischen Wasserstoffmenge der beiden, nur um ein Wasserstoffatom differirenden Formeln so bedeutend ist (1,08 Procent), dass an einen analytischen Fehler — also ein Zuniedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als ein Procent — kaum gedacht werden konnte, so erschien mir das räthselhafte Verschwinden jenes einen Wasserstoffatoms doch so auffallend, dass ich die Zusammensetzung noch auf einem besonderen Wege controlirte. Zu diesem Zwecke wurde eine Controlverbrennung eines Körpers von bekannter Zusammensetzung in der Art ausgeführt, dass eine grosse Menge, nämlich 0,8724 Gr. Acetanilid in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage

von Kupferspiralen in einem äusserst trockenen Kohlen- säurestrom verbrannt und das gebildete Wasser gewogen wurde. Vor und nach der Verbrennung liess ich den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlen- säurestroms (zwei Blasen per Secunde) im Gange und überzeugte mich durch das fast absolute Constantbleiben des Gewichtes eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, dass die Kohlensäure und alle Theile des Apparats überhaupt wasserfrei waren. Die Zunahme betrug während einer Stunde vor dem Versuche nur ein Decimilligramm und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel. Bei der Verbrennung des Acetanilids wurde folgendes Resultat erhalten:

Die angewandte Substanz, 0,8724 Gr. lieferte: 0,51845 Gr. Wasser.

Gefunden	Berechnet für
	$C_8 H_9 NO$
H 6,52	6,66

Es wurden nun in demselben Apparat 0,8140 Gr. der wasserfreien Base genau wie beim Acetanilid verbrannt und folgendes Resultat dabei erhalten:

Die angewandte Substanz, 0,8140 Gr. lieferte: 0,7070 Gr. Wasser.

Nach der Formel $C_5 H_8 N$ berechnet sich: 0,7147 » »
 Nach der Formel $C_5 H_9 N$ » » 0,7956 » »

In Procenten:

Gefunden	Berechnet für	
	$C_5 H_8 N$	$C_5 H_9 N$
H 9,647	9,76	10,84

Für die Formel $C_5 H_9 N$ wäre bei diesem Versuch fast ein Decigramm (0,0809 Gr.) Wasser zu wenig gefunden

worden, was offenbar ganz unmöglich ist. Die empirische Zusammensetzung der Base:



ist somit festgestellt und dadurch Gutknecht's Vermuthung, dass auch das »Dimethylketin« nicht $C_4 H_7 N$, sondern $C_4 H_6 N$ sei, aufs Vollkommenste bestätigt. Da eine solche Formel nach dem Gesetze der paaren Valenzen nicht wohl denkbar ist, so war anzunehmen, dass die Base ein höheres Moleculargewicht habe. Dies bestätigten drei Dampfdichtebestimmungen derselben, welche nach V. Meyer's*) Quecksilberverdrängungsmethode ausgeführt wurden; die zwei ersten im Amylbenzoat — die dritte im Diphenylamin-dampfe —, also bei den respectiven Temperaturen $253^\circ C.$ und $290^\circ C.$:

- I. Angewandt: 0,0497 Gr. Oel; $t = 19^\circ$; $B = 723,4^{mm}$;
 $p = 56^{mm}$; $a = 486,1$ Gr.; $r = 288,0$
 II. Angewandt: 0,0534 Gr. Oel; $t = 19^\circ$; $B = 713,2^{mm}$;
 $p = 60,8^{mm}$; $a = 481,2$ Gr.; $r = 269,7$
 III. Angewandt: 0,0500 Gr. Oel; $t = 16^\circ$; $B = 720,^{mm}$;
 $p = 68,5^{mm}$; $a = 481,75$ Gr.; $r = 234,5$

	Gefunden			Berechnet für
	bei $253^\circ C.$	bei $290^\circ C.$		$C_{10} H_{16} N_2$
	I.	II.	III.	
Dichte	5,67	5,71	5,51	5,68

Dass die Base die Versuchstemperatur ohne Zersetzung erträgt, wurde durch besondere Versuche festgestellt.

Prof. V. Meyer hat hierzu folgende Methode vorgeschlagen welche sehr schnell auszuführen ist und gute Dienste leistet.

*) Berl. Ber. X. 2068.

Man bringt einige Tropfen der zu untersuchenden Substanz in ein mit einer langen Capillarspitze versehenes Glaskügelchen, taucht dasselbe unter Wasser von constanter Temperatur und schmilzt nach 1—2 Minuten die hervorragende Spitze ab. Hierauf erhitzt man das Kügelchen $\frac{1}{4}$ Stunde lang in dem Dampf der Heizflüssigkeit, indem man es einfach in ein Reagensglas bringt, das die kochende Heizflüssigkeit enthält.

Nach dem Erwärmen bringt man das Gläschen wieder in das Wasser, bricht, so bald es die Temperatur desselben angenommen hat, die Spitze ab, welche man unter ein Glasröhrchen bringt, um Gase aufzufangen, die sich möglicherweise in Folge einer Zersetzung gebildet haben können. Tritt dabei weder Gas aus noch Wasser ein, und ist das Aussehen der Substanz unverändert geblieben, so kann man sicher sein, dass keine Zersetzung stattgefunden hat.

Moleculargrösse von Baeyer's Methylketol.

Da die Ketine in völlig analoger Weise aus den Nitrosoketonen entstehen, wie die Ketole Baeyer's und Jackson's aus Nitroketonen, so ist die abweichende Zusammensetzung und Moleculargrösse einigermassen befremdend, und es schien daher interessant, auch die Dampfdichte eines Ketols zu bestimmen. Dies wurde mir durch die Güte des Herrn Prof. Baeyer ermöglicht, welcher mir eine Probe seines Methylketols überliess. Diese Substanz siedet, wie ich fand, noch nicht im Dampfe des Amylbenzoates, sehr lebhaft aber in dem des Diphenylamins, wobei sie keinerlei Zersetzung erleidet. Eine im Diphenyldampf ausgeführte Bestimmung ergab für das

Methylketol die einfache, auch von Baeyer und Jackson vorausgesetzte Molecularformel $C_9 H_9 N$:

Angewandt: 0,0742 Gr. Methylketol;

$a = 480,45$; $r = 89,45$; $t = 15,5^\circ C.$; $B = 723,7$.

Wirksame Quecksilbersäule $99,2^{mm}$.

Gefunden	Berechnet für
	Methylketol $C_9 H_9 N$
Dampfdichte 4,75	4,54

Ketole und Ketine sind also, trotz ihrer ganz analogen Bildungsart, Körper von durchaus verschiedener Natur.

Das Diaethylketin bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel von schwach narcotischem Geruch und alkalischer Reaction, welches bei $215-217^\circ C.$ (corr.) unzer setzt siedet. Destillirt man nur kleine Mengen, so bemerkt man keinen Rückstand. Als ich aber ca. 50 Gr. der Base destillirte, hinterblieb im Kolben ein unbedeutender brauner Rückstand, der erst bei stärkerer Hitze verdampfte. Mit Säuren verbindet sich die Base leicht zu Salzen, von denen das Chlorhydrat leicht lösliche, farblose Krystalle bildet.

Zusammensetzung und Eigenschaften des Platinsalzes wurden bereits oben mitgetheilt.

Hydrat des Diaethylketins.

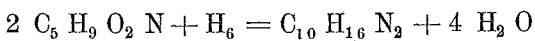
Höchst charakteristisch ist das Verhalten der Base gegen Wasser. Bringt man sie damit in Berührung, so sondert sie sich anfangs als Oel von dem Wasser, aber nach wenigen Minuten erstarrt sie plötzlich zu einem Magma glänzender, weisser Nadeln, welche das oben erwähnte Hydrat darstellen. Werden die Krystalle abgepresst, so bilden sie ein weisses Pulver vom Schmelz-

punkte 42,5°C., das sich bei vorsichtigem Sublimiren in grosse glänzende Prismen verwandelt. Legt man diese Krystalle in den Exsiccator über Chlorcalcium, so werden sie rasch flüssig und verwandeln sich in reines, wasserfreies Diaethylketin.

In seinem chemischen Charakter gleicht das Diaethylketin sehr seinem von Gutknecht im hiesigen Laboratorium untersuchten niederen Homologen. Wie Gutknecht zeigte, wirken Jodmethyl, Essigsäureanhydrid, sowie Jodwasserstoff und Phosphor nicht auf dasselbe ein.

Auch das Diaethylketin verbindet sich, wie ich gefunden habe, selbst bei 130° nicht mit Jodaethyl; der grösste Theil desselben bleibt unverändert, während ein kleiner Antheil sich in eine braune Schmiere verwandelt. Auch Essigsäureanhydrid wirkt weder allein, noch bei Gegenwart von essigsauerm Natron auf Diaethylketin ein.

Nach dem, was über die Zusammensetzung des Diaethylketins mitgetheilt worden, verläuft die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs bei den Nitrosoketonen durchaus anders, als bei den aromatischen Nitrosokörpern und den sonst bekannten, spärlichen Nitrosofettkörpern (Baeyer's Nitrosomalonsäure, V. Meyer's α -Nitrosopropionsäure). Die Entstehungsweise des Ketins entspricht der Gleichung:



d. h. es kommen für je eine Nitrosogruppe drei Wasserstoffatome in Reaction, während sonst stets eine Nitrosogruppe vier Wasserstoffatome zur Reduction erfordert. Wie dies zu erklären sei, bleibt vor der Hand noch unentschieden. Die nächst liegende Vermuthung, dass die Salzsäure des Reductionsgemisches eine Rolle spiele — man denke an die Umwandlung des Nitrosophenols in

Bichloramidophenol durch Salzsäure — hat sich als unbegründet erwiesen. Reducirt man nämlich das Nitrosoketon anstatt mit Zinn und Salzsäure mit Natriumamalgam und Wasser, so wird es ebenfalls glatt in Diaethylketin umgewandelt.

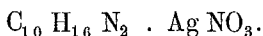
Die zweckmässigste Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des Ketins ist folgende:

Das Nitrosoketon wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, eingedampft und unter Kühlung mit festem Natron versetzt. Das abgeschiedene dunkel gefärbte Oel wird abgehoben, der Rest desselben mit Aether ausgeschüttelt. Das Oel, mit dem Verdampfungsrückstande des Aetherauszugs vereinigt, wird in den Exsiccator über Chlorcalcium gelegt und rectificirt. Nach ein- bis zweimaligem Destilliren erhält man reines Diaethylketin.

Silbersalz des Diaethylketins.

Uebergiesst man das Diaethylketin mit einer Lösung von Silbernitrat, so verbinden sich beide zu einer schweren, krystallinischen, in kaltem Wasser unlöslichen Verbindung; in kochendem Wasser tritt bald Zersetzung ein, indem das Diaethylketin mit den Wasserdämpfen weggeht und Silbernitrat in der Lösung bleibt.

Die Analyse dieses Salzes führt zu der Formel:

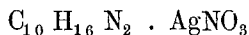


Angewandt: 0,6155 Gr. Substanz.

Gefunden: 0,2629 » Chlorsilber.

Berechnet für

Gefunden



Ag = 32,33 %

Ag = 32,15 %

Auch mit Quecksilberchlorid liefert das Diaethylketin eine krystallisirte Verbindung, welche aber sehr unbeständig ist und nicht rein erhalten wurde.

Einwirkung von Brom auf Diaethylketin.

Diaethylketin wurde in Essigsäure gelöst und mit Bromwasser versetzt. Es fiel ein intensiv gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und zwischen Filtrirpapier gepresst wurde.

Es ist dies ein Additionsproduct von der Formel $C_{10}H_{16}N_2Br_2$, welches sehr unbeständig ist. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol gibt es Brom ab und geht in Diaethylketin über. Auch beim längeren Aufbewahren verliert es Brom, während die Verbindung zugleich langsam sublimirt. Die grosse Zersetzbarkeit der Substanz verhinderte eine absolute Reindarstellung, stets fand ich den Bromgehalt etwas zu klein.

Die Analyse ergab:

Angewandt:	0,2930	Gr. Substanz.
Gefunden:	0,3061	» Bromsilber.
Angewandt:	0,1399	» Substanz.
Gefunden:	0,1581	» Bromsilber.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{16}N_2Br_2$	I.	II.
Br = 49,38 %	Br 48,08 %	48,77 %

Homologe Ketine.

I. Dimethylketin.

Diese schön krystallisirte Base, deren Platinsalz Gutknecht rein darstellte, habe ich im freien Zustande

sehr annähernd rein erhalten. Gutknecht versuchte die Reinigung durch fractionirte Destillation auszuführen. Dieses Verfahren, das auch ich anfangs anwandte, ist indessen zur Reindarstellung der Base ungeeignet, da das Rohproduct beim Ueberdestilliren stets eine partielle Zersetzung erleidet. Die destillirte Krystallmasse färbt sich sehr rasch roth und verharzt theilweise.

Sehr leicht gelingt indessen die Isolirung der Base, wenn man Nitrosomethylaceton mit Zinn und Salzsäure reducirt, die verdünnte Lösung entzinnt, alkalisch macht und mit Wasserdampf destillirt.

Alsdann geht die krystallwasserhaltige Base in schönen weissen Nadeln über, welche abfiltrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und abgepresst werden. So gewinnt man zunächst das Hydrat der Base, welches nun, genau wie es in der Aethylreihe geschah, durch Liegenlassen im Exsiccator über Chlorcalcium wasserfrei gemacht wird.

Während das krystallisirte Hydrat der Aethylbase sich hierbei in ein wasserhelles Oel, die wasserfreie Base, verwandelt, erleidet die hydratische Methylbase dabei eine kaum minder auffällige Veränderung. Die weichen, seidenglänzenden Nadeln des Hydrats zerfallen zu kleinen, harten, glasglänzenden Prismen von wasserfreiem Dimethylketine.

Die Analyse der erhaltenen Krystalle ergab:

Angewandt: 0,2840 Gr. Dimethylketin.

Gefunden: 0,7350 Kohlensäure.

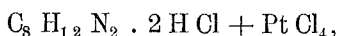
» 0,2339 Wasser.

Angewandt: 0,1407; V = 25,2 Stickst.; t = 16°; B = 723,6
 0,1325; V = 23,6 » t = 16°; B = 723,8
 0,1812; V = 32,6 » t = 19,5°; B = 712,4
 0,1318; V = 23,4 » t = 17°; B = 722,2

Gefunden				Berechnet für
				$C_8 H_{12} N_2$
C = 70,60	—	—	—	70,60
H = 9,15	—	—	—	8,82
N = 19,87	19,78	19,33	19,54	20,58

Wie man sieht, enthält die Base noch ca. 0,7 % Sauerstoff. Es war also auch so nicht gelungen, ihr die letzte Spur Wasser zu entziehen.

Das Platinsalz, welches Gutknecht aus der wasserhaltigen Base erhielt, und das, wie er fand, mit vier Moleculen Krystallwasser anschießt, hat im wasserfreien Zustande die normale Zusammensetzung:



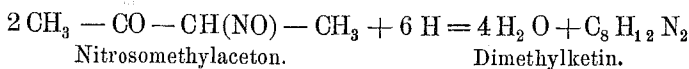
wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Gutknecht fand	Berechnet für	Berechnet für die von Gutknecht angenommene Formel
		$C_8 H_{12} N_2 \cdot 2 H Cl + Pt Cl_4$
		$(C_4 H_7 N \cdot H Cl)_2 + Pt Cl_4$
C = 17,42	17,60	C 17,53 %
H = 2,88	2,57	H 2,95 »
Pt = 35,60	35,66	Pt 45,52 »

Das Dimethylketin bildet farblose, glasglänzende Krystalle, welche bei 87 ° C. schmelzen.

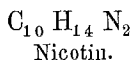
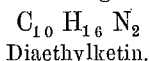
Es verbindet sich leicht mit Wasser zu dem nadelförmig krystallisirenden Hydrate, löst sich in Säuren und wird aus der Lösung durch Alkalien als Hydrat in weissen Nadeln gefällt.

Seiner Entstehung entspricht ganz der des Diaethylketins:



Bemerkenswerth ist, dass das Dimethylketin fest ist, während sein höheres Homologes, das Diaethylketin, eine ölige Base bildet, die nur in Verbindung mit Krystallwasser erstarrt; es bestätigt dies die oft gemachte Beobachtung, dass der Eintritt mehrerer Methylgruppen in ein Molecül Neigung zur Krystallisation zur Folge hat, wie z. B. beim Methyloxalat u. a. m.

Das Diaethylketin differirt vom Nicotin in seiner Zusammensetzung nur um zwei Atome Wasserstoff:



Weiter ist zu bemerken, dass die Oxalalkyline Wallach's, $\text{C}_n \text{H}_{2n-2} \text{N}$, zwei Atome Wasserstoff mehr im Molecüle enthalten, als die Ketine vom gleichen Kohlenstoffgehalt, und dass die von E. v. Meyer aus Kyanäthin erhaltene Base $\text{C}_9 \text{H}_{14} \text{N}_2$ die gleiche Zusammensetzung, wie das (unbekannte) nächst niedrige Homologe des Diaethylketins hat. Das Spartein $\text{C}_{15} \text{H}_{26} \text{N}_2$, endlich hat die Zusammensetzung eines Ketins mit 15 Kohlenstoffatomen.

Nitrosopropylaceton.

Um diesen Körper zu erhalten, wurde zuerst nach Conrad's und Limpach's Verfahren Propylacetessigäther dargestellt. Auch hier wurde statt Alkyljodid das Bromid gebraucht. Die Ausbeute an Propylacetessigäther nach dieser Methode ist gut, aber doch nicht so günstig, wie bei der Methyl- und Aethylverbindung. Das zwischen 200—210° übergehende Oel wurde zu der weiteren Behandlung verwendet.

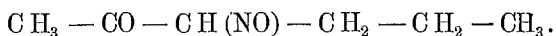
173 Gramm Propylacetessigäther wurden in vier gleiche Portionen getheilt und jede Portion für sich nach V. Meyer's und Jul. Züblin's Angabe behandelt. Zu jedem Theil wurden unter starkem Umschütteln 15 Gr. Kalihydrat in möglichst concentrirter Lösung gebracht, wobei lebhaftere Erwärmung eintrat und die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrte, indem sich das Kaliumsalz des Propylacetessigäthers bildete. Zu diesem Krystallbrei fügt man ca. ein Liter Wasser und schüttelt, so lange noch etwas ungelöst bleibt. Alsdann setzt man 14,3 Gr. Natriumnitrit in Lösung hinzu und säuert unter Abkühlung sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure an, macht dann mittelst Natronlauge alkalisch und entfernt den nicht angegriffenen Propylacetessigäther durch Ausschütteln mit Aether. Nun wird wieder mit Schwefelsäure angesäuert, das gebildete Nitrosopropylacetone mit Aether ausgezogen und der Ueberschuss des Aethers auf dem Wasserbade abgedampft. Das zurückbleibende Oel stellt man ins Vacuum über Schwefelsäure.

Nach zwei Tagen war das ganze Oel in grosse, glasglänzende Blätter vom Schmelzpunkt $49,5^{\circ}$ verwandelt, wie es Prof. V. Meyer (Berliner Berichte XIV. 1468) erhalten hat. Die Verbrennung dieses bisher noch nicht analysirten Körpers lieferte folgende Zahlen:

Angewandt:	0,2206	Gr.	Substanz.
Gefunden:	0,4510	»	Kohlensäure.
	0,01768	»	Wasser.
Angewandt:	0,1460	»	Substanz.
Gefunden:	V = 15,4	cc	Stickstoff.
	t = 24	°;	B = 721 mm.

Berechnet für	Gefunden
$C_6 H_{11} NO_2$	
C 55,81	55,76
H 8,52	8,90
N 10,82	11,20

Die Constitution dieses Körpers entspricht der Formel:



Die Substanz wurde nun der Reduction mit Zinn und Salzsäure unterworfen.

Nach dem Entzinnen und Eindampfen bis zur Syrupconsistenz wurde die Lösung des salzsauren Salzes der gebildeten Propylbase unter Abkühlung mit Kalilauge übersättigt, wobei sich ein Oel abschied.

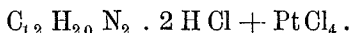
Ohne dasselbe abzuheben, wurde die Flüssigkeit einige Male mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Das zurückbleibende braune Oel wurde in den Exsiccator über Chlorcalcium gelegt und darauf fractionirt. Zuerst ging etwas Wasser und Aether über, dann stieg die Temperatur rasch auf 235—240° C., bei welcher die Hauptmasse des Oels als wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit über destillirt. Allmähig stieg die Temperatur höher und die letzten Antheile verharzten.

Dipropylketin.

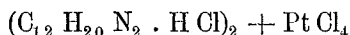
Das so erhaltene Oel riecht stark narcotisch und zersetzt sich etwas bei der Destillation. An der Luft färbt es sich nach kurzer Zeit braun und löst sich sehr schwer in Wasser auf. Mit wenig Wasser zusammengebracht, erstarrt es nicht wie das Diaethylketin. Die Analyse des Oels ergab keine befriedigenden Zahlen, da dasselbe, wie erwähnt, bei der Destillation eine geringe Zersetzung

erlitten hatte. Ich stellte daher das Platindoppelsalz dar, welches in prächtig rothen Oktaëdern krystallisirt und ziemlich schwer in Wasser löslich ist.

Zu erwarten war bei der Platinbestimmung ein Resultat entsprechend der Formel:



Ich erhielt jedoch Zahlen, welche für die Formel

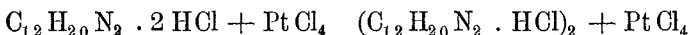


sprachen.

Angewandt: 0,2550 Gr. Substanz gaben 0,0626 Gr. Platin.

0,2121 » » » 0,0520 » »

Berechnet für



Pt = 32,32

24,51

Gefunden

I.

II.

24,56

24,53 %

Es ist daraus ersichtlich, dass das Dipropylketin nicht wie seine beiden niederen Homologen zweisäurig, sondern einsäurig ist.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes mit Kupferoxyd und Bleichromat ergab folgende Zahlen:

Angewandt: 0,2257 Gr. Substanz gaben 0,2999 Gr. CO₂ und 0,1140 Gr. H₂O

0,1964 » » » 0,2615 » » » 0,0976 » »

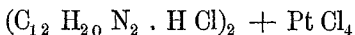
0,2219 » » » 0,2950 » » » 0,1080 » »

0,1094 » » » V = 6,8^{cc} Stickstoff.

t = 22°C; B = 720^{mm}.

Berechnet für

Gefunden



I. II. III. IV.

C = 36,18

36,24 36,31 36,24 —

H = 5,29

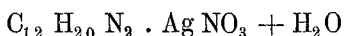
5,61 5,51 5,41 —

N = 7,06

— — — 6,83

Verhalten des Dipropylketins gegen Silbernitrat.

Das Dipropylketin liefert, mit Silbernitrat zusammengebracht, eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche das nämliche Verhalten zeigt wie die entsprechende Verbindung des Diaethylketins, und der auch die analoge Formel



zukommt.

0,4380 Gr. Substanz gaben 0,1648 Gr. Chlorsilber.

0,6347 » » » 0,2231 » »

Berechnet für	Gefunden	
$C_{12} H_{20} N_2 \cdot Ag NO_3 + H_2 O$	I.	II.
Ag = 28,42	28,31	28,34 %

Dieser Körper färbt sich sehr rasch, ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem dagegen unter Zersetzung sehr leicht löslich.

Das Dipropylketin liefert wie das Diaethylketin eine charakteristische Bromverbindung. Löst man dasselbe in Essigsäure auf und versetzt mit Bromwasser, so fällt ein schwerer, gelber krystallinischer Niederschlag, der getrocknet, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt. Die Verbindung ist eben so unbeständig, wie die des Diaethylketins.

Die Untersuchung des Nitrosoacetons und des daraus entstehenden Ketins führte ich in Gemeinschaft mit Herrn E. Steiger aus.

Nitrosoaceton.

Dasselbe wird am besten erhalten, indem man 21 Gr. KOH in 800 cc. Wasser löst, dazu 45 Gr. Acetessigäther bringt und solange schüttelt, bis vollkommene Lösung des Aethers eintritt. Zu dieser Lösung fügt man

später 25 Gr. NaNO_2 , gelöst in 200 cc. Wasser, säuert mit Schwefelsäure unter Abkühlung schwach an, macht mit Natron alkalisch und extrahirt den nicht angegriffenen Acetessigäther mittelst Aether. Dann säuert man abermals mit verdünnter Schwefelsäure an, zieht 4—5 Mal mit je 200 cc. Aether aus, destillirt die ätherische Lösung bis auf 40 cc. ab und lässt den Rückstand im Vacuo über Schwefelsäure krystallisiren. Diese Art der Darstellung hatte Herr Wleugel, der sich im hiesigen Laboratorium mit diesem Körper beschäftigte, die Güte mir mitzutheilen.

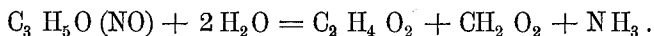
Das so erhaltene Nitrosoacetone zeigt alle von V. Meyer*) angegebenen Eigenschaften.

Es schmilzt genau bei 65°C ., löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, destillirt unter geringer Zersetzung, lässt sich aber sehr leicht zu schneeweissen Nadeln sublimiren.

Einwirkung von H_2O bei höherer Temperatur.

Lässt man verdünnte Salzsäure auf Nitrosoacetone bei höherer Temperatur (140°C) einwirken, so findet die analoge Zersetzung statt, wie sie Gutknecht bei dem homologen Nitrosomethylacetone gefunden hat.**)

Es bildete sich, wie zu erwarten, Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak nach folgender Gleichung:



Die Essigsäure wurde mittelst der Eisenchlorid-Reaction, die Ameisensäure mittelst AgNO_3 und HgCl_2 und das Ammoniak durch Platinchlorid nachgewiesen.

*) Berl. Ber. XI. 696.

**) Inauguraldissertation p. 15.

Gutknecht hatte bekanntlich gefunden, dass das Nitrosomethylaceton unter diesen Bedingungen glatt in Essigsäure und Ammoniak zerfalle.

Silbersalz des Nitrosoacetons.

Löst man Nitrosoaceton in Wasser auf, neutralisirt mit Ammoniak und fällt mit der berechneten Menge Silbernitrat, so entsteht ein goldgelber Niederschlag, der sich am Lichte rasch dunkel färbt. Seine Formel ist:



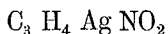
Die Analyse ergab:

Angewandt: 0,18653 Gr. Substanz.

Gefunden: 0,10370 » Silber.

Berechnet für

Gefunden



Ag = 55,66 %

Ag = 55,59 %

In Wasser und Alkohol ist das Silbersalz schwer löslich.

Löst man Nitrosoaceton in der äquivalenten Menge Natriumalkoholat auf und fügt das berechnete Quantum Benzylchlorid hinzu, erhitzt mit aufgesetztem Kühler, bis die Masse nicht mehr alkalisch reagirt, vertreibt den Ueberschuss des Alkohols und extrahirt mit Aether, so krystallisiren lange Nadeln, vermuthlich Benzylnitrosoaceton.

Ich beabsichtige die Reaction weiter zu studiren.

Reduction des Nitrosoacetons.

Das Nitrosoaceton wurde in Portionen von ca. 10 Gr. mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Am besten gelingt die Reduction, indem man das Keton nach und nach zu der Reductionsmischung gibt. Die Reduction geht sehr lebhaft vor sich unter bedeutender Temperaturerhöhung, wesshalb man stets gut abkühlen muss.

Die reducirte Masse wird mit Wasser stark verdünnt, entzinnt, und nur solange eingedampft, bis die klare Flüssigkeit eben anfängt sich zu bräunen.

Die so concentrirte Lösung wird, unter Abkühlung mit concentrirter Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaction versetzt, wobei sich das Ketin in Form von braunen Oeltropfen abscheidet. Um dasselbe aus diesem Gemisch zu erhalten, extrahirt man 5—6 Mal mit Aether, destillirt den Ueberschuss des Aethers ab, so aber, dass sich das Oel noch in ätherischer Lösung befindet. (Verjagt man allen Aether und überhitzt, so bleibt ein braunes Oel zurück, welches sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, und welches mit Salzsäure und Platinchlorid eine harzige Masse liefert.) Das freie Ketin konnten wir nicht rein erhalten, da es sich bei der Destillation grossentheils zersetzt. Es bildet ein Oel von intensivem Alkaloidgeruch und einem ungefähren Siedepunkt von 173° C. Dagegen erhält man aus der concentrirten ätherischen Lösung, auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid ein schönes, gut krystallisirendes

Platindoppelsalz.

Dasselbe bildet goldgelbe Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind.

Die Platinbestimmung ergab:

Angewandt: 0,4229 Gr. Salz gaben 0,1585 Gr. Platin.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6 H_8 N_2 \cdot 2 H Cl) Pt Cl_4$	
Pt = 37,58 %	Pt = 37,48 %

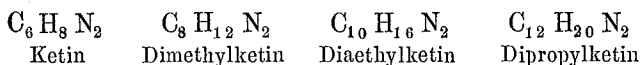
Das Ketin ist demnach, wie seine beiden höheren Homologen, das Dimethyl- und Diaethylketin, eine zweisäurige Base.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes mit Bleichromat ergab:

Angewandt:	0,1757 Gr. Substanz.
Gefunden:	0,0899 » Kohlensäure.
»	0,0385 » Wasser.

Berechnet für	Gefunden
$(C_6 H_8 N_2 \cdot 2 H Cl) Pt Cl_4$	
C = 13,91 %	C = 13,94 %
H = 1,93 »	H = 2,39 »

Es sind also die Ketine bis zur Propylverbindung alle bekannt. Sie besitzen die Formeln:



Die drei ersten sind zweisäurige Basen, die letzte, das Dipropylketin, ist eine einsäurige Base.

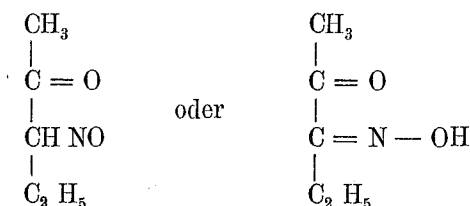
Bemerkenswerth ist ferner, dass das erste und einfachste Glied der Reihe, das Ketin, das unbeständigste ist; gerade wie das Nitrosoaceton, aus dem es entsteht, weniger beständig ist, als seine Homologen. Das Dimethylketin, welches vier Methylgruppen im Molecul enthält, ist das einzige feste und gut krystallisirte Ketin (F. P. 75°).

Constitution der Ketine.

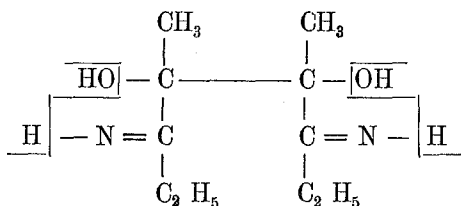
Was die Fragenach der Constitution der Ketine betrifft, so erscheint dieselbe zur Zeit noch nicht spruchreif, und

ich beschränke mich daher vorläufig, so lange kein weiteres Versuchsmaterial vorliegt, auf die folgenden Bemerkungen:

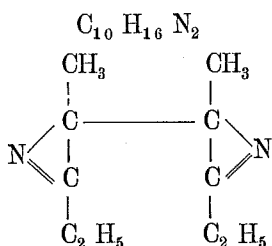
Nach der Ansicht V. Meyer's ist es bisher noch nicht sicher entschieden, ob die von ihm und Jul. Züblin entdeckten Nitrosoketone, $C_n H_{2n-1} O_2 N$ normale Nitrosoverbindungen mit der Gruppe $CH-NO$ oder Oximidoverbindungen mit der (gleich zusammengesetzten) Gruppe $C=N-OH$ seien, also, ob z. B. das Nitrosoethylacetone die Constitutionsformel



besitze. Würde man die letztere vorziehen, so wäre die Entstehung der Ketine leichter verständlich. Wenn nämlich der nascirende Wasserstoff einerseits die Oximidogruppe $=N-OH$ zu $=N-H$ reducirt, andererseits auf die CO -Gruppen in bekannter Weise Pinakon bildend wirkt, so entsteht als directes Product der Reduction ein Imido-Pinakon von der Formel:



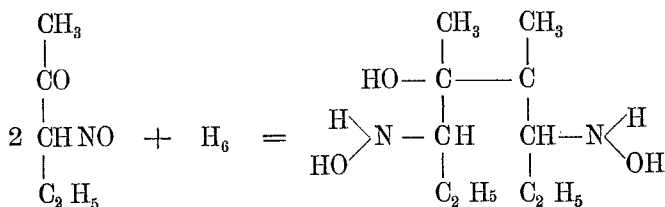
welches bei Abgabe von Wasser (im Sinne der in der Formel angebrachten Klammern) sogleich in eine Base von der Zusammensetzung des Diaethylketins,



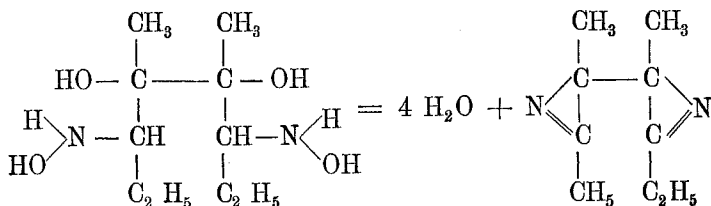
übergehen würde. — Zu ganz der gleichen Formel gelangt man auch, wenn man die Nitrosoketone als normale Nitrosoverbindungen mit der Gruppe CH — NO ansieht, und annimmt, dass der nascirende Wasserstoff auf die CO-Gruppen Pinakon bildend wirkt, die Nitrosogruppen aber zu NH(OH)-Gruppen reducirt.

Die so entstandenen Producte müssen bei Abgabe von vier Moleculen Wasser, Basen von der gleichen Constitution liefern, wie die folgenden Formeln zeigen:

I.



II.



Ob diese Constitutionsformel, welche wenigstens die Entstehung der Ketine in einigermaßen befriedigender Weise erklärt, auch dem weiteren Verhalten dieser Basen entspricht, wird sich hoffentlich durch das Studium der Oxydations- und Reductionsproducte derselben ergeben.

Die Ketine, soweit sie bis jetzt bekannt sind, würden nach dem eben Gesagten die Formel haben:

