

Man giesst in das Gemisch unter häufigem Umschütteln ca. 10 Theile 10procentiger Natronlauge. Schon nach einigem Stehen trübt sich die Flüssigkeit stark und durch gelindes Erwärmen bildet sich bald die charakteristische hellgelbe Emulsion. Man lässt die Flüssigkeit erkalten und mehrere Stunden stehen, worauf sich in derselben eine grosse Menge hellgelber, blättriger Krystalle ausgeschieden haben. Diese werden vermittelst eines Sternfilters von der Flüssigkeit getrennt, zur Entfernung der anhaftenden Natronlauge öfters mit Wasser gewaschen und dann aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt.

Man erhält so schwach gelb gefärbte Nadeln oder Blättchen, die bei 110° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen zersetzen sie sich. In Wasser sind sie unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht dagegen in kochendem Alkohol, Chloroform und Aether. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Die Lösung in Weingeist zeigt leicht Uebersättigung.

	Gefunden		Berechnet für $C_{41}H_{34}O_3$
C	85.65	86.17	85.71 pCt.
H	5.96	5.89	5.92 -

Aus dem in dieser, sowie in meinen beiden früheren Abhandlungen<sup>1)</sup> Mitgetheilten ergibt sich, dass die Natronlauge allgemein Ketone und Aldehyde mit einander zu condensiren im Stande ist. Dass sie dies so rasch und in äusserst verdünnter wässriger Lösung thut, macht den Vorgang besonders merkwürdig. Der glatte Verlauf der betreffenden Reactionen stellt noch ein weites Gebiet der Synthese in Aussicht.

Bezüglich der Formeln der heute beschriebenen Verbindungen muss darauf hingewiesen werden, dass dieselben nur der direkte Ausdruck der Elementaranalysen sind, dass sie indessen bei so complicirten Körpern, bei welchen die Zusammensetzung nicht durch weiteres Studium der Dampfdichten oder Reactionen controlirt werden kann, immerhin mit einigem Vorbehalt gegeben werden müssen.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

#### 274. F. P. Treadwell: Ueber eine neue Reihe flüchtiger organischer Basen.<sup>2)</sup>

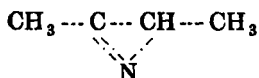
(Eingegangen am 27. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigäther und seine Homologen erhielten V. Meyer und Jul. Züblin eine Reihe von Nitrosokörpern, von denen einige, namentlich das Nitrosoäthyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2342 und XIV, 574.

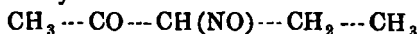
<sup>2)</sup> Vgl. die vorläufige Mittheilung von V. Meyer und F. P. Treadwell, in diesen Berichten XIV, 213.

methylketon:  $\text{CH}_3\text{---CO---CH(NO)---CH}_3$  und die  $\alpha$ -Nitroso-propionsäure  $\text{CH}_3\text{---CH(NO)---COOH}$  durch H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium eingehend untersucht wurden. Die Nitroso-propionsäure lieferte bei der Reduction glatt Alanin, wie dies zu erwarten war. Dagegen entstand aus dem Nitrosomethylaceton bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff eine Base, deren Platinsalz für die erwartete Formel



stimmende Zahlen gab, während die freie, prachtvoll krystallisirende Base stets weniger Wasserstoff, als diese Formel verlangt, ergab, übrigens wegen ihrer Neigung, wechselnde Mengen von Krystallwasser aufzunehmen und ebenso leicht wieder theilweise zu verlieren, nicht mit gutem Erfolge analysirt werden konnte. Hr. Gutknecht<sup>1)</sup> sprach daher schon die Vermuthung aus, die Base möchte um ein Atom Wasserstoff ärmer sein, also die Formel  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$  resp. ein Multiplum desselben, besitzen.

Da bei Untersuchung dieser Base keine entscheidenden Resultate gewonnen werden konnten, so unternahm ich auf Rath des Hrn. Professor V. Meyer das Studium einer Homologen derselben, welche aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem nächst höheren homologen Nitrosoketon, dem ebenfalls bereits von V. Meyer und J. Züblin dargestellten Nitrosoäthylaceton:



entstehen musste. Die Untersuchung dieser Base hat denn auch in der That entscheidende Resultate gegeben.

#### Darstellung des Nitrosoäthylacetons.

Die Darstellung des für die Versuche erforderlichen Aethylacetigester's geschah im Wesentlichen nach dem Verfahren von Conrad und Limpach, welches ich nur dadurch wesentlich billiger gestaltete, dass ich, anstatt Jodäthyl, Bromäthyl in Anwendung brachte. Die Ausbeute ist auch so eine vorzügliche. Die Umwandlung des Esters in das Nitrosoketon nach der Vorschrift von V. Meyer und Züblin geht gut von statten; ich erzielte eine Ausbeute von 110g reinem Nitrosoketon aus 300g Aethylacetessigäther; bei einer anderen Darstellung erhielt ich aus 500g Aethylacetessigäther, der in Portionen von 50g verarbeitet wurde, ca. 300g Nitrosoketon.

#### Reduction.

Zinn- und Salzsäure wirken mit grosser Lebhaftigkeit auf das Nitrosoketon ein, das sie rasch in Lösung bringen. Ich arbeitete

<sup>1)</sup> S. dessen Inauguraldissertation, Zürich 1880, p. 27.

in der Regel mit Portionen von ca. 30 g. Wird die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung mit Natronlange übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt, so geht die neue Base als blendend weisse Krystallmasse über; ein erheblicher Theil bleibt indessen im Destillationswasser gelöst, aus welchem er sich bei längerem Stehen nur allmählich abscheidet. Die abfiltrirte und abgepresste Base bildet weisse Krystalle und wird beim Sublimiren, namentlich in kleinen Proben, in Prismen von ausgezeinerter Schönheit erhalten. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in allen Säuern, und zeigt ausgesprochen den Charakter einer Base. Die salzsäure Lösung giebt mit Platinchlorid ein in grossen, morgenrothen, glänzen-Prismen krystallisirendes Platinsalz, welches in Wasser ziemlich löslich ist. Im Gegensatz zu dem von Gutknecht untersuchten Platinsalz wird es sofort krystallwasserfrei erhalten.

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

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	für $(C_5H_8N, HCl)_2PtCl_4$
Pt <sup>1)</sup>	33.81	33.78	33.9

Die freie, krystallisirte Base gab genau eben so ungünstige Resultate, wie die nicht minder schön krystallisirte niedrigere Homologe, welche Gutknecht untersucht hat. Sie enthält nämlich Krystallwasser und zwar giebt sie dies an der Luft mit so ungleicher Leichtigkeit mehr oder weniger vollständig ab, dass es mir nicht möglich war, bei den in grosser Zahl ausgeführten Verbrennungen übereinstimmende Resultate zu erzielen. Es schien mir daher rathsam, die Base wasserfrei zu machen und hierzu eignet sich sehr gut das in hohem Maasse eigenthümliche

Verhalten der krystallisirten Base gegen Chlorcalcium.

Legt man die staubig trockenen, abgepressten Krystalle der Base in einer Ubrschale in einen Exsiccator über Chlorcalcium, so werden sie nach wenigen Minuten weich und in einigen Stunden verwandeln sie sich in ein farbloses, dünnflüssiges Oel von stark basischem Charakter, welches die Base in vollkommen reinem Zustande darstellt. Da dieselbe ein Glied aus einer neuen Reihe von Basen ist, welche in analoger Weise aus Nitroso- Methyl-, Propyl- etc. Aceton zu erhalten sind, wie sie selbst aus dem Nitrosoäthylaceton, so scheint es angezeigt, für diese Basen einen gemeinsamen Namen vorzuschlagen. Als solcher dürfte die Bezeichnung derselben als

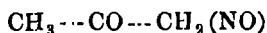
<sup>1)</sup> Pt = 194.5 (Seubert).

„Ketine“ zweckmässig sein, welche ihre Entstehung aus den Nitroso-derivaten der Ketone andeutet, und ich will demgemäss die von mir erhaltene Base:

### Diäthylketin

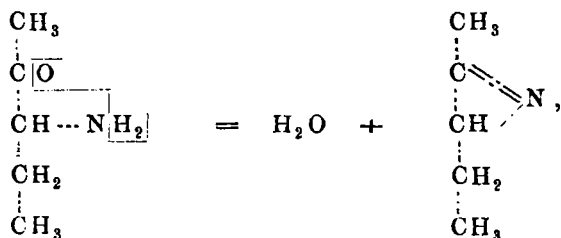
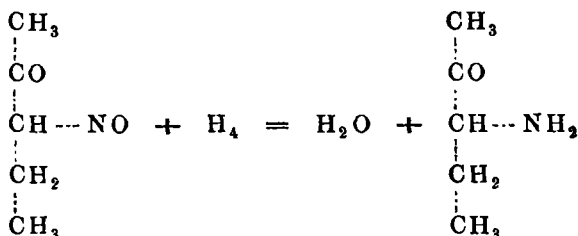
nennen, während die von Gutknecht dargestellte, freilich nur als Platinsalz rein erhaltene Base aus Nitrosomethylaceton als Dimethylketin zu bezeichnen wäre.

Die aus dem von V. Meyer und Züblin erhaltenen Nitroso-aceton:

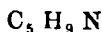


entstehende Base würde den Namen „Ketin“ erhalten.

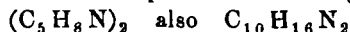
Ueber die Zusammensetzung des Diäthylketins schien anfangs nach seiner Entstehungsweise kaum ein Zweifel obzuwalten; es war anzunehmen, dass das Nitrosoketon in Amidoketon übergehe und dies analog der Entstehung von Städel's Isoindol und Baeyer's Methylketol, Wasser verlieren werde:



dass also der neuen Base die Formel:



zukommen werde. Dies ist indessen nicht der Fall. Die Base enthält unerwarteterweise 1 Atom Wasserstoff weniger, sie hat also die empirische Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}$ , welche allerdings auf ein höheres Molekulargewicht deutet und in der That nach den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmung in



verwandelt werden muss.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_5H_8N$	$C_5H_9N$
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 1 Wasserstoffatom differirenden Formeln so bedeutend ist (1.08 pCt.), dass an einen analytischen Fehler — also ein Zu-niedrigfinden des Wasserstoffs um mehr als 1 pCt. — 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 controlirt habe. Zu diesem Zwecke wurde in einem mit äusserster Sorgfalt unter Ausschluss jeder Spur Feuchtigkeit angestellten Versuche eine sehr grosse Menge, nämlich 0.8140 g der Substanz in einem sehr langen Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unter Vorlage von Kupferspiralen in einem langsamen Strome aufs peinlichste getrockneter Kohlensäure verbrannt und das gebildete Wasser gewogen. Vor und nach der Verbrennung liess man den Apparat eine Stunde bei gleichem Tempo des Kohlensäurestroms (2 Blasen per Secunde) im Gange und überzeugte sich durch das fast absolute Constantbleiben des Gewichtes eines vorgelegten Chlorcalciumrohrs, dass die Kohlensäure und der Apparat überhaupt wasserfrei waren. Die Zunahme des Controlchlorcalciumrohrs betrug nämlich während einer Stunde vor dem Versuch nur 1 Decimilligramm und während einer Stunde nach dem Versuch ebensoviel. Bei der Verbrennung wurde folgendes Resultat erhalten:

(0.8140 g).

Die angewandte Substanz lieferte:	0.7070 g Wasser
Nach der Formel $C_5H_8N$ berechnet sich:	0.7147 g -
Nach der Formel $C_5H_9N$	- - 0.7956 g - .

In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_5H_8N$	$C_5H_9N$
H	9.647	9.76	10.84.

Für die Formel  $C_5H_9N$  wäre bei diesem Versuch fast ein Decigramm (0.0809 g) Wasser zu wenig gefunden worden, was offenbar ganz unmöglich ist. Die empirische Zusammensetzung der Base:



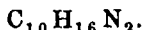
ist somit festgestellt und dadurch Gutknecht's Vermuthung, dass auch das „Dimethylketin“ nicht  $C_4H_7N$  sondern  $C_4H_6N$  sei, auf's Vollkommenste bestätigt. Da eine solche Formel nach dem Gesetz der paaren Valenzen nicht wohl denkbar ist, so war anzunehmen, dass die Base ein höheres Molekulargewicht habe. Dies bestätigten

3 Dampfdichtebestimmungen derselben, welche nach V. Meyer's<sup>1)</sup> Quecksilberverdrängungsmethode ausgeführt wurden, und von denen die 2 ersten im Amylbenzoat —, die dritte im Diphenylamindampfe, — also bei den respectiven Temperaturen 253° C. und 290° C. ausgeführt wurden:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2$
	bei 253° C. I	bei 290° C. II	III	
Dichte	5.67	5.71	5.51	5.68.

Dass die Base die Versuchstemperaturen ohne Zersetzung erträgt wurde durch besondere Versuche festgestellt.<sup>2)</sup>

Die Zusammensetzung der Base entspricht also der Formel:



#### Molekulargrösse des Methylketols.

Da die Ketine in völlig analoger Weise aus Nitrosoketonen entstehen, wie die Ketole Baeyer's und Jackson's aus Nitroketonen, so ist die abweichende Zusammensetzung und Molekulargrösse einigermassen befremdend, und es erschien daher interessant, auch mit einem Ketol die Dampfdichtebestimmung vorzunehmen. Dies wurde mir durch die Güte des Hrn. Professor Baeyer ermöglicht, welcher mir eine Probe seines Methylketols überliess. Diese Substanz siedet, wie ich fand, noch nicht im Dampfe des Amylbenzoats, sehr lebhaft aber in dem des Diphenylamins, in welchem sie dabei keinerlei Zersetzung erleidet. Eine im Diphenylamindampf ausgeführte Bestimmung ergab für das Methylketol die einfache, auch von Baeyer und Jackson vorausgesetzte Molekularformel  $C_9H_9N$ :

Dampfdichte	Gefunden	Berechnet für Methylketol $C_9H_9N$
		4.75

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2068.

<sup>2)</sup> Ob solches der Fall sei erprobt man zweckmässig stets vor Ausführung einer Dampfdichtebestimmung folgendermassen: einige Tropfen der Substanz werden in ein mit einer langen Capillarspitze versehenes Glaskügelchen (wie sie zur Aufnahme flüchtiger Flüssigkeiten bei der Elementalanalyse dienen) gebracht, das Kügelchen in ein grosses Becherglas mit kaltem Wasser von constanter Temperatur getaucht und die Spitze, welche allein aus dem Wasser hervorragt, zugeschmolzen. Nun wird das Kügelchen  $\frac{1}{4}$  Stunde lang in einem Reagensglas in der betreffenden Heizflüssigkeit (Amylbenzoat, Diphenylamin u. s. w.) gekocht. Das erkaltete Gläschen wird dann mit abwärts gerichteter Spitze wieder in das Becherglas gebracht, darin ganz untergetaucht und dann an der Spitze aufgebrochen. Haben sich, wie meist bei eintretender Zersetzung, Gase gebildet, so treten diese aus der Spitze aus, während bei unzersetzt gebliebener Substanz weder Gas aus- noch Wasser eindringt. Beim Öffnen des Kügelchens lässt sich dann noch leicht constatiren, ob Farbe, Aussehen, Geruch und sonstige Eigenschaften der Substanz unverändert geblieben sind.

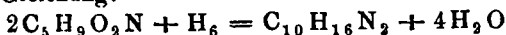
Das Diäthylketin bildet ein farbloses, durchsichtiges Oel von schwach narcotischem, charakteristischem Geruch und alkalischer Reaktion, welches bei 215—217° C. (corrig.) unzersetzt siedet. Destillirt man nur kleine Mengen, so bemerkt man keinen Rückstand. Als ich aber circa 50 g der Base destillirte, hinterblieb im Kolben ein wenig brauner Rückstand, der erst bei stärkerer Hitze verdampfte. Mit Säuren verbindet die Base sich leicht zu Salzen, von denen das Chlorhydrat leicht lösliche, grosse, farblose Krystalle bildet. Zusammensetzung und Eigenschaften des Platinsalzes wurden bereits oben mitgetheilt.

#### Hydrat des Diäthylketins.

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 derselben darstellen. Werden die Krystalle abgepresst, so bilden sie ein weisses Pulver vom Schmelzpunkte 42.5° C., das sich bei vorsichtigem Sublimiren in grosse, glasglänzende Prismen verwandelt. Legt man die Krystalle in den Exsiccator über Chlorcalcium, so werden sie rasch flüssig und verwandeln sich in reines, wasserfreies Diäthylketin.

In seinem chemischen Charakter gleicht das Diäthylketin sehr seinem von Gutknecht im hiesigen Laboratorium untersuchten niederen Homologen. Wie Gutknecht zeigte, wirkt dies auf Jodmethyl, Essigsäureanhydrid, Jodwasserstoff und Phosphor nicht ein. Auch das Diäthylketin verbindet sich, wie ich gefunden habe, selbst bei 130° nicht mit Jodäthyl; 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 essigsaurem Natron auf Diäthylketin ein.

Nach dem, was über die Zusammensetzung des Diäthylketins mitgetheilt worden, verläuft die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs bei den Nitrosoketonen durchaus anders, wie bei den aromatischen Nitrosokörpern und wie bei den sonst bekannten, spärlichen Nitrosokörpern (Baeyer's Nitrosomalonsäure, V. Meyer's  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure u. s. w.). Die Entstehungsweise des Ketins entspricht der Gleichung:



d. h. es kommen für je eine Nitrosogruppe 3 Wasserstoffatome in Reaktion, während sonst stets eine Nitrosogruppe 4 Wasserstoffatome zur Reduktion erfordert. Wie dies zu erklären sei, bleibt vor der Hand noch unentschieden. Die nächst liegende Vermuthung, dass die Salzsäure des Reduktionsgemisches 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 Diäthylketin angewendet.

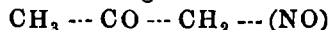
Die zweckmässigste Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des Ketins ist folgende: Das Nitrosoketon wird mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, filtrirt, eingedampft und unter Kühlung mit festem Natron versetzt. Das abgeschiedene dunkel gefärbte Oel wird abgehoben, der Rest desselben mit Aether ausgeschüttelt. Das Oel, mit dem Verdampfungsrückstände des Aetherausatzes vereinigt, wird in den Exsiccator über Chlorcalcium gelegt und rectificirt. Nach ein- bis zweimaligem Destilliren erhält man reines Diäthylketin.

#### Einwirkung von Brom auf Diäthylketin.

Diäthylketin 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 Additionsprodukt von der Formel  $C_{10}H_{16}N_2Br_2$ , welches sehr unbeständig ist. Es giebt beim Umkrystallisiren aus Alkohol Brom ab und geht in Diäthylketin über. Auch beim längeren Aufbewahren verliert es Brom, während die Verbindung zugleich langsam sublimirt. Die grosse Zersetzbarkeit der Substanz verhinderte eine absolute Reindarstellung derselben, stets fand ich den Bromgehalt etwas zu klein. Die Analyse ergab 48.77 und 48.08 pCt. Brom, während sich für die Formel  $C_{10}H_{16}N_2Br_2$  49.38 pCt. Brom berechnen.

#### Homologe Ketine.

Von sonstigen Ketinen hat, wie erwähnt, bereits Gutknecht im hiesigen Laboratorium das Dimethylketin aus Nitrosomethylaceton erhalten. Dipropylketin erhielt ich als ein narcotisch riechendes, destillirbares basisches Oel aus Nitrosopropylaceton<sup>1)</sup>. Das von V. Meyer und Jul. Züblin dargestellte Nitrosoaceton:



giebt, mit Zinn und Salzsäure reducirt, (übrigens neben ziemlich viel Ammoniak) ebenfalls eine ölige Base, vermuthlich „Ketin“,  $C_6H_8N_2$ , die Muttersubstanz der übrigen genannten Basen. Das eingehende Studium dieser Basen möchte ich mir vorbehalten.

<sup>1)</sup> Das Nitrosopropylaceton, welches von H. Gutknecht im hiesigen Laboratorium erhalten wurde, beschreibt dieser als nicht krystallisirbares Oel. Ich habe gefunden, dass dasselbe beim Aufbewahren oder Reiben mit einem scharfen Gegenstande zu schönen weissen Blättern erstarrt.



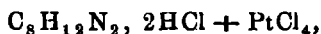
Für heut füge ich noch einige Worte über das Dimethylketin an. Diese schön krystallisirte Base, deren Platinsalz Gutknecht rein darstellte, habe ich im freien Zustande nicht völlig, aber doch sehr annähernd rein erhalten. Gutknecht versuchte die Reinigung durch fractionirte Destillation auszuführen. Dieses Verfahren, das auch ich anfangs anwandte, ist indessen zur Reindarstellung der Base ungeeignet, da das Rohprodukt 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 reinen 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 ausgepresst 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 Dimethylketin. Die Analyse der so erhaltenen Krystalle ergab:

	Gefunden				Berechnet für $C_8H_{12}N_2$
C	70.60	—	—	—	70.60 pCt.
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 pCt. 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 4 Molekülen Krystallwasser anschießt, hat im wasserfreien Zustande die normale Zusammensetzung:



wie folgende Zusammenstellung zeigt:

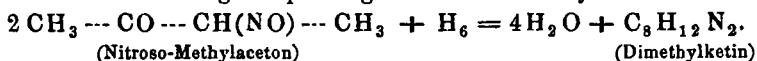
Gutknecht fand	Berechnet für $C_8H_{12}N_2, 2HCl + PtCl_4$	Berechnet für die von Gutknecht angenommene Formel $(C_8H_7N, HCl)_2 + PtCl_4$	
C	17.42	17.60	17.53 pCt
H	2.88	2.57	2.95 -
Pt <sup>1)</sup>	35.60	35.66	35.52 -

<sup>1)</sup> Pt = 194.5 (Seubert).

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.

Seine Entstehung entspricht ganz der des Diäthylketins:



Bemerkenswerth ist, dass das Dimethylketin fest ist, während sein höheres Homologes, das Diäthylketin, 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 Molekül Tendenz zur Krystallisation zu Folge hat, wie z. B. beim Methyloxalat u. a. m.

Das Diäthylketin differirt vom Nicotin<sup>1)</sup> in seiner Zusammensetzung nur um 2 Atome Wasserstoff:

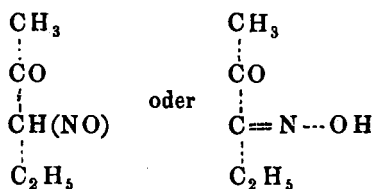


Ich beabsichtige, zu versuchen, ob es möglich ist, vom Diäthylketin aus zu einer Base von der Zusammensetzung des Nicotins zu gelangen. — Weiter ist zu bemerken, dass die Oxalalkyline Wallach's,  $\text{C}_n \text{H}_{2n-2} \text{N}_2$ , 2 Atome Wasserstoff mehr im Moleküle enthalten, als die Ketine von gleichem 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 Diäthylketins hat. Das Spartein,  $\text{C}_{15} \text{H}_{26} \text{N}_2$ , endlich hat die Zusammensetzung eines Ketins mit 15 Kohlenstoffatomen. — Was die Frage nach der

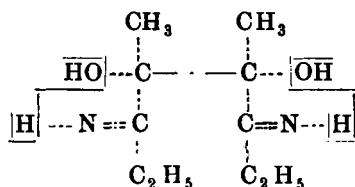
#### Constitution der Ketine

anbetrifft, so erscheint dieselbe zur Zeit noch nicht spruchreif, und ich beschränke mich daher vorläufig, so lange noch 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 J. Züblin entdeckten Nitrosoketone,  $\text{C}_n \text{H}_{2n-1} \text{O}_2 \text{N}$ , normale Nitrosoverbindungen mit der Gruppe  $\text{CH --- NO}$ , oder aber Oximidverbindungen mit der (gleich zusammengesetzten) Gruppe  $\text{C} = \text{N --- OH}$  seien, also ob z. B. das Nitrosoäthylaceton die Constitutionsformel

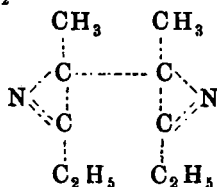
<sup>1)</sup> Herr Professor Hermann hatte die Güte, das Diäthylketin in seinem Laboratorium physiologisch untersuchen zu lassen. Dasselbe ist ein ziemlich schwaches Gift, dessen Wirkungen in einigen Punkten an die des Nicotins erinnern.



besitzt. Würde man die letztere vorziehen, so wäre die Entstehung der Ketine leichter verständlich. Wenn nämlich der nascirende Wasserstoff einerseits die Oximidogruppe  $\text{C}=\text{N} \cdots \text{OH}$  zu  $\text{C}=\text{N} \cdots \text{H}$  reducirt, andererseits auf die CO-Gruppen in bekannter Weise Pinakon bildend wirkt, so entsteht als direktes Produkt der Reduktion ein Imido-Pinakon von der Formel:



welches bei Abgabe von Wasser (im Sinne der in der Formel angebrachten Klammern) sogleich in eine Base der Zusammensetzung des Diäthylketins,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ :



übergehen würde. — Zu ganz derselben Formel gelangt man auch, wenn man die Nitrosoketone als normale Nitrosoverbindungen mit der Gruppe  $\text{CH} \cdots \text{NO}$  ansieht, und annimmt, dass der nascirende Wasserstoff auf die CO-Gruppen pinakonbildend wirkt, die Nitrosogruppen aber zu  $\text{NH}(\text{OH})$ -Gruppen reducirt. Die so entstehenden Produkte müssten bei Abgabe von 4 Molekülen Wasser, Basen von der gleichen Constitution liefern.

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 Reduktionsprodukte derselben ergeben. Zur Zeit untersuche ich eine organische Säure, welche ich aus Diäthylketin mit Kaliumpermanganat gewonnen habe.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.