

1908. Schmid, Jacob. Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes. Inaug.-Diss. Zürich 1886.
1909. Thoms, G. Die Ergebnisse der Düngercontrole 1885/86. — Die Prüfung der Hefe nach der Methode des Hrn. Dr. Meissl.
1910. Schmidt, Karl. Ackererde und Untergrund von Franzenshütte.
1911. Bizio e Gabba. Sui processi d'indagine dei grassi e in particolare sull' assaggio del' olio d'oliva.
1912. Gabba, L. Il lecito e l'illecito nella vinificazione.

Der Vorsitzende:
A. Pinner.

Der Schriftführer:
I. V.
S. Gabriel.

Mittheilungen.

532. L. Oeconomides: Beitrag zu den Ketinen.

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Anlass des Hrn. Prof. Dr. Treadwell unternahm ich im verflossenen Semester eine kleine Untersuchung dieser Körperklasse, deren Resultate die folgenden sind.

Wleügel¹⁾ fand, dass beim Reduciren des Isonitrosoäthylacetesters eine Ketindicarbonsäure entsteht und äusserte dabei die Vermuthung, diese sowie die Ketine selbst könnten aufgefasst werden als Pyridinderivate, in welchen eine CH-Gruppe des Pyridins durch Stickstoff ersetzt ist. Durch die Arbeiten Hinsberg's über die Chin-oxaline²⁾ schien diese Vermuthung eine Bestätigung zu finden. Aus der Unbeständigkeit der Wleügel'schen Säure geht hervor, dass die beiden Carboxyle nicht in der benachbarten Stellung sind, denn wäre dies der Fall, so würde man beim Erhitzen ein Anhydrid der Säure erhalten. Es wäre nun denkbar, dass durch Oxydation der Ketine andere Säuren wie die Wleügel'schen entstehen könnten. Um dies zu prüfen, unterwarf ich das Diäthylketin der Oxydation und erhielt eine Säure, die sich als identisch mit derselben herausstellte.

Die sehr verdünnte wässrige Lösung des Diäthylketins $C_{10}H_{16}N_2$ wurde mit der theoretisch erforderlichen Permanganatlösung übergossen

¹⁾ Diese Berichte XV, 1056.

²⁾ Diese Berichte XVII, 318.

und bis zur vollständigen Entfernung stehen gelassen. Die abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Säure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und untersucht. Sie ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und zersetzt sich bei ca. 195° unter Entwicklung von Kohlensäure und Auftreten von Ketingeruch. Die Verbrennung der nicht getrockneten Krystalle ergab:

C 41.59 pCt. H 5.24 pCt.,

während die Theorie für die Säure $C_8H_8N_2O_4$, $2H_2O$ die Zahlen

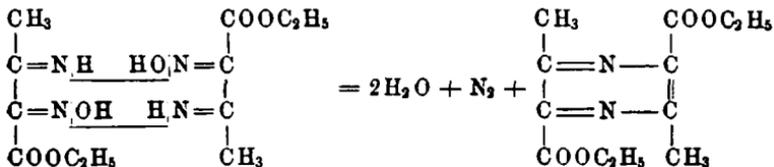
C 41.38 pCt. H 5.16 pCt.

verlangt.

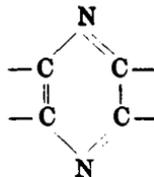
Die Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes ergab 52.67 pCt. Silber, während die Theorie 52.66 pCt. verlangt.

Es ist nicht gleich, ob man in der Kälte oder in der Wärme die Oxydation des Ketins ausführt. Im letzten Fall entstehen Säuren, die mit der Wleügel'schen nicht identisch sind, indem sie sehr unbeständig sind. Ihre Verbrennungen ergaben keine constanten Resultate.

Da es nun von Interesse wäre, die Ketine oder Derivate derselben auf anderem Wege, als bisher der Fall war, darzustellen, versuchte ich sie durch Condensation der Knorre'schen¹⁾ Imidoisonitrosobuttersäureester zu erhalten. Wenn aus dieser Verbindung Diäthylketin entstände, so würde dies sehr wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung entstehen:



woraus hervorgehen würde, dass die Ketine eher chinoxalin- als pina-konähnliche Verbindungen sind. Es würden nämlich alle den Kern



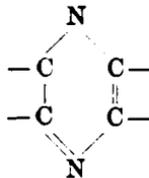
enthalten.

An die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure war nicht zu denken, da obiger Ester an und für sich zu unbeständig ist. Ich probirte daher die Condensation mittelst Chlorzink. Für jeden Versuch

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1640.

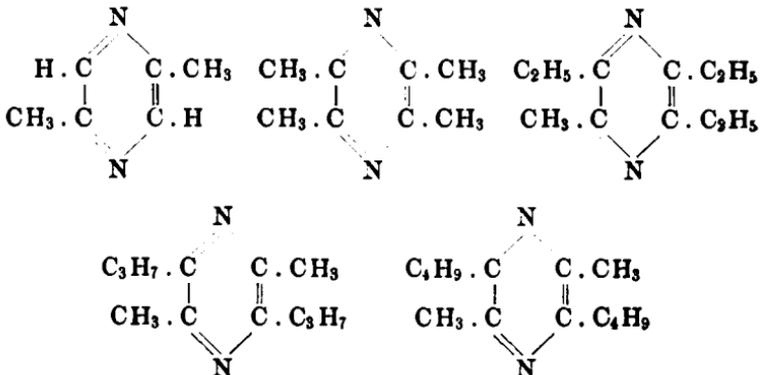
wurden ca. 5 g des Imidoisonitrosoesters mit gepulvertem Chlorzink in einem Kölbchen erwärmt. Dabei trat regelmässig nach kurzer Zeit (selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade) eine sehr lebhaft Reaction ein, begleitet von einer stürmischen Gasentwicklung und dem sehr charakteristischen Ketingerruch. Aus der zurückbleibenden Masse konnte ich auf keine Weise den Ketinsäureester oder die Ketinsäure selbst isoliren, da sie bei der zu heftigen Reaction zersetzt wurden. Nur schwer gelang es mir schliesslich, durch längeres vorsichtiges Erwärmen der beiden Körper auf 60—70° und Verseifen des Rückstandes mit alkoholischer Natronlauge kleine Mengen einer Säure zu erhalten, welche, so weit ich es feststellen konnte, mit der Wleügel'schen identisch war. Der Körper war unlöslich in Aether und zersetzte sich bei 190—195°, den charakteristischen Ketingerruch verbreitend. Eine Verbrennung des Körpers konnte ich mit der geringen Menge Säure nicht ausführen.

Wegen anderweitiger Beschäftigung habe ich bis zur Stunde die Einwirkung der übrigen Condensationsmittel nicht studiren können. Aus obigem Factum jedoch und aus der Thatsache, dass die Ketinsäure kein Anhydrid giebt, kann man ziemlich sicher schliessen, dass die Ketinsäure ein Parakörper ist, dem die Ringschliessung

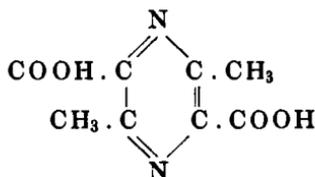


zugrunde liegt.

Darnach wäre die Constitution des einfachen, des Dimethyl-, des Diäthyl-, Dipropyl- und Diisobutyketons die folgende:



Die Constitution der Ketindicarbonsäure wäre diese:



Zürich, den 11. August 1886. Polytechnisches Laboratorium.

533. E. Paternò und B. Nasini: Bestimmung des Moleculargewichtes organischer Körper mittelst des Gefrierpunktes ihrer Lösungen.

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu erforschen, wie weit die von Raoult¹⁾ gefundenen Regeln zur Bestimmung der Moleculargewichte sich eignen würden zur Lösung gewisser Fragen aus der organischen Chemie. Wir haben die Haupt-Regel Raoult's folgenden Prüfungen unterworfen: Erstens haben wir untersucht, ob ihre Giltigkeit fortbesteht, wenn man polymere Verbindungen, wie Aldehyd und Paraldehyd, Acetonitril und Kyanmethin, Cyanamid und Dicyandiamid vergleicht; zweitens haben wir bei Verbindungen, deren Formel noch nicht ganz sicher festgestellt ist, versucht, ob man durch Anwendung von Raoult's Regel zu Schlussfolgerungen gelangen kann, die sich mit den Resultaten der rein chemischen Untersuchung gut vertragen. In dieser Hinsicht wurden einige von dem einen von uns studirte Verbindungen verwendet, von welchen einige Gegenstand lebhafter Discussion gewesen sind: Lapacho-Säure und Lapachon, Pikrotoxin und Pikrotoxihydrat²⁾; ferner kam auch das Santonid (Schmelzpunkt 127°), eines der vielen von Prof. Cannizzaro entdeckten Isomeren des Santonins, zur Untersuchung, da dieser Körper in Folge seines ungewöhnlich starken optischen Drehungsvermögens möglicherweise ein Polymeres des Santonins hätte sein können.

Die von uns befolgte Methode der Untersuchung war genau die von Raoult angegebene. Die Thermometer waren in $\frac{1}{50}$ Grade

¹⁾ Compt. rend. 94, 1517; 95, 188; 96, 1030; 97, 941; 99.

²⁾ Gazz. Chim. ital. VI, 351; VII, 193; IX, 57; XI, 36; XII, 336.