

207. F. P. Treadwell und E. Steiger: Ueber Nitrosoaceton und Ketin.

(Eingegangen am 26. April.)

Vor einiger Zeit¹⁾ machte der eine von uns gelegentlich die Mittheilung, dass das von V. Meyer und J. Züblin entdeckte Nitrosoaceton $\text{CH}_3\text{---CO---CH}_2(\text{NO})$ bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Uebersättigen mit Natronlauge unter Bildung von ziemlich viel Ammoniak eine ölige Base abscheide. Ueber diese können wir jetzt Näheres mittheilen.

Es wurde zuerst eine grössere Portion Nitrosoaceton dargestellt, wobei wir mit bestem Erfolg eine von Wleügel befolgte, demnächst genauer mitzutheilende Vorschrift benutzten.

Ueber die Eigenschaften des so erhaltenen Nitrosoacetons haben wir dem Bekannten nichts hinzuzufügen, als dass es sich leicht durch Sublimation in schneeweissen, silberglänzenden Nadeln erhalten lässt.

Einwirkung von Wasser auf Nitrosoaceton bei höherer Temperatur.

Lässt man verdünnte Salzsäure auf Nitrosoaceton bei höherer Temperatur (140^0 C.) einwirken, so findet die analoge Zersetzung statt, wie sie Gutknecht bei dem Homologen Nitromethylaceton gefunden hat²⁾. Es bildet sich, wie zu erwarten, Essigsäure, Ameisensäure und Ammoniak nach der folgenden Gleichung:



Die Essigsäure wurde mittelst der Eisenchloridreaktion, die Ameisensäure mittelst Silbernitrat und Quecksilberchlorid, und das Ammoniak durch Platinchlorid nachgewiesen.

Gutknecht hatte bekanntlich gefunden, dass das nächst höhere Homologe, das Nitrosomethylaceton, unter diesen Bedingungen glatt in Essigsäure und Ammoniak zerfiel.

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 $\text{CH}_3\text{---CO---CHAg}(\text{NO})$.

Die Analyse ergab:

| | Ber. für $\text{C}_3\text{H}_4\text{AgNO}_2$ | Gefunden |
|----|--|------------|
| Ag | 55.66 | 55.59 pCt. |

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1468.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Zürich, p. 15. Diese Berichte XII, 2291.

In Wasser und Alkohol ist das Silbersalz schwer löslich.

Löst man Nitrosoacetone 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 Benzylnitrosoacetone. Wir beabsichtigen, die Reaction näher zu studiren.

Reduktion des Nitrosoacetons. Ketin.

Während die Darstellung der früher beschriebenen Ketine aus dem Nitrosomethyl-, Aethyl- und Propylacetone keine Schwierigkeiten bietet, gelang uns die Bereitung des »Ketins« aus dem einfachsten Nitrosoacetone $\text{CH}_3\text{---CO---CH}(\text{NO})$, wegen der grösseren Zersetzbarkeit der Base, nur bei Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaassregeln.

Das Nitrosoacetone wurde in Portionen von ca. 10 g mit Zinn und Salzsäure reducirt. Am besten gelingt die Reduktion, wenn man das Keton nach und nach zu der Reduktionsmischung giebt. Die Umsetzung geht sehr rasch vor sich unter bedeutender Temperaturerhöhung, weshalb man stets gut abkühlt.

Die reducirte Masse wird mit Wasser stark verdünnt, entzinnt und nur soweit eingedampft, bis die klare Flüssigkeit eben anfängt, sich zu bräunen. Treibt man die Concentration noch weiter, so findet leicht Schwärzung und Zersetzung statt.

Die Lösung wird nun unter Abkühlung mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, wobei sich das Ketin in Form von braunen Oeltropfen abscheidet. Man extrahirt einige Male mit Aether, destillirt den Ueberschuss des Aethers ab und zwar so, dass sich das Oel noch in ätherischer Lösung befindet. (Verjagt man allen Aether und überhitzt, so bleibt ein braunes Oel zurück, das sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, und welches mit Salzsäure und Platinchlorid eine harzige Masse liefert.)

Das freie Ketin konnten wir nicht rein bekommen, da es sich bei der Destillation grösstentheils zersetzt. Es bildet ein Oel von intensivem Alkaloidgeruch und einem ungefähren Siedepunkt von 170 bis 180°.

Dagegen erhielten wir aus der verdampften ätherischen Lösung, auf Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid, ein gut krystallisirendes

Platindoppelsalz.

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

Die Platinbestimmung ergab:

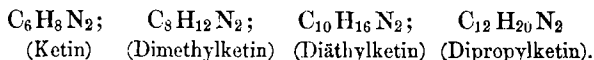
| | Berechnet | Gefunden |
|----|---|------------|
| | f. $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ | |
| Pt | 37.58 | 37.48 pCt. |

Das Ketin ist also, wie seine beiden höheren Homologen, Dimethylketin und Diäthylketin, eine zweisäurige Base.

Die Verbrennung des Platindoppelsalzes mit Bleichromat ergab:

| | Berechnet f. $C_6H_8N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$ | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 13.91 | 13.94 pCt. |
| H | 1.93 | 2.39 » |

Es sind nun also bis zur Propylverbindung hinauf die Ketine mit gerader Kohlenstoffzahl alle bekannt. Sie besitzen die Formeln:



Die drei ersten sind zweisäurige Basen, die letzte, das Dipropylketin, ist dagegen einsäurig.

Bemerkenswerth ist ferner, dass das erste und einfachste Glied der Reihe, das Ketin, das unbeständigste ist; gerade wie das Nitroso-aceton, aus dem es entsteht, weniger beständig ist, als seine höheren Homologen. Das Dimethylketin, welches 4 Methylgruppen im Molekül enthält, ist das einzige feste, gut krystallisirte Ketin [Schmp. $85^\circ C.$], während die Homologen flüssig sind. — Das Studium der Ketine wird fortgesetzt.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

208. Carl Langer: Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substitution aromatischer Amine.

(Eingegangen am 26. April.)

Aus den zahlreichen Untersuchungen, welche über die Substitution der aromatischen Amine ausgeführt sind, lässt sich eine Regelmässigkeit ableiten, welche, da bisher kein derselben widersprechender Fall beobachtet ist, wohl von manchen Chemikern bereits als bewiesen angesehen wird. Wegen des allgemeinen Interesses derselben, und weil die Zahl der beobachteten, übereinstimmenden Fälle immerhin noch der Vergrösserung bedarf, wenn die Regel als allgemein gültig angesehen werden soll, habe ich, auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer, eine Untersuchung unternommen, über deren erste Ergebnisse ich im Folgenden kurz berichten möchte.

Wird Anilin mit Chlor oder Brom behandelt, so entsteht Trichlor- resp. Tribromanilin, und man könnte daher a priori erwarten, dass Monochloranilin nur noch 2 Atome, Dichloranilin nur noch 1 Atom Chlor aufzunehmen im Stande sei. Dies ist indessen nur dann der Fall, wenn in den weiter zu substituierenden Chloranilinen