

$$\text{HSO}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}_2 \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{H}_2$$

$$= \text{HSO}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}_2\text{H}_2 \cdots \text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2,$$
 welches sich dann sogleich in das benzdinartige Isomere

$$\text{HSO}_3 \cdots \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2) \cdots \text{C}_2\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$$
 umlagert. — Der Schwefel- und Stickstoffgehalt der Substanz wurde qualitativ nachgewiesen. Bei der Verbrennung erhielt ich folgende Zahlen (welche von den, bei der Analyse der vorherbeschriebenen Substanz erhaltenen, nicht wesentlich abweichen):

	Gefunden	Berechnet	
		für die angenommene	für die 2 H ärmere Formel
C	41.6	41.6	41.9
H	5.2	5.6	4.8.

Wie man sieht, stimmt der Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt für beide Formeln und liegt der gefundene Wasserstoffgehalt zwischen beiden genau in der Mitte. Trotz des Minus von 0.4 pCt. Wasserstoff scheinen mir die angeführten Gründe indessen stichhaltig genug, um die aufgestellte Formel der Substanz gegenüber der um 2 H ärmeren wahrscheinlich zu machen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

578. H. Gutknecht: Ueber Nitrosoäthylmethylketon.

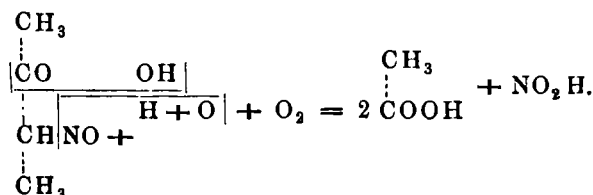
(Eingegangen am 5. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit haben V. Meyer u. Jul. Züblin gezeigt, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetessigester und dessen Homologe Nitrosoverbindungen der Fettreihe gewonnen werden können.

Sie haben auf diese Weise folgende Körper dargestellt: Nitrosoacetessigester, Nitrosopropionsäure, Nitrosopropionsäureäthylester; Nitrosoaceton, Nitrosomethylaceton und Nitrosoäthylaceton. Die nähere Untersuchung der gewonnenen Körper wurde mir von Hrn. Prof. V. Meyer gütigst übertragen, und ich begann dieselbe mit einem näheren Studium des Nitrosomethylacetons, $\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}(\text{NO}) \cdots \text{CH}_3$, da dasselbe am leichtesten in grössern Mengen rein erhalten wird. Zunächst versuchte ich, ob vielleicht durch gelinde

Oxydation

desselben ein Nitroketon zu erhalten wäre; allein es zeigte sich, dass selbst die mildesten Oxydationsmittel das Keton schon in der Kälte vollständig spalten. In wässrigem Kali gelöst und mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz versetzt, wurde es schon in der Kälte glatt in Essigsäure und salpetrige Säure verwandelt, gemäss der Gleichung:



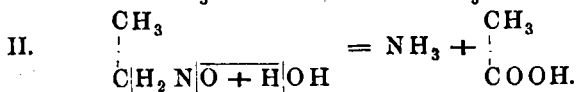
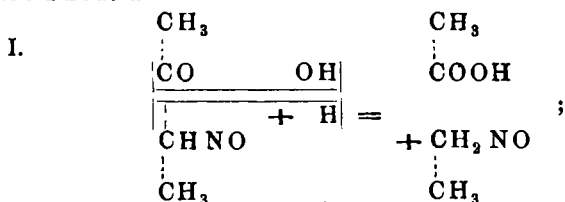
Ebensowenig war es möglich, mit Hilfe von übermangansaurem Kalium die Oxydation der Nitroso- zur Nitrogruppe zu bewirken.

Einwirkung von Wasser in höherer Temperatur.

Wird das Keton mit verdünnter Salzsäure auf 140° C. erhitzt, so zerfällt es ohne Nebenprodukte in Essigsäure und Ammoniak, entsprechend dem Schema

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNO} \cdot \text{CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{NH}_3$.
Das Ammoniak wurde als Platinsalz (Pt gef. 44.0 statt 44.2), die Essigsäure als Silbersalz (Ag gef. 64.59 statt 64.67) analysirt.

Diese Spaltung zeigt eine gewisse Analogie mit derjenigen des Nitroäthans durch Wasser, wenn man annimmt, dass sich zuerst ein Mol. Essigsäure abspalte und das übrigbleibende hypothetische Nitrosoäthan sich mit Wasser in Ammoniak und Essigsäure spalte, gerade wie das um ein Atom Sauerstoff reichere Nitroäthan durch verdünnte Säuren in Hydroxylamin und Essigsäure gespalten wird. Aller Wahrscheinlichkeit nach verläuft die Zersetzung in folgenden 2 Phasen:

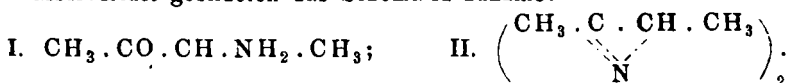


Einen Vertreter der Amidoketone in der Fettreihe, deren bis jetzt noch keine bekannt sind, schien die

Reduction

zu versprechen. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure, Entzinnen und Fällen mit Soda, oder auch Ausschütteln der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether gewinnt man eine feste Base, welche schon bei Zimmertemperatur in zolllangen Nadeln vom Aussehen des Phthalsäureanhydrids sublimirt, bei etwa 80° schmilzt und bei ca. 189° und unter Wasserabgabe destillirt. Sie lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und löst sich in Natronlauge zu einer Flüssig-

keit, aus der sie durch Kohlensäure wieder gefällt wird. Eine grosse Anzahl von Analysen und Dampfdichtebestimmungen gab keine befriedigenden Resultate, da die wasserhaltige Base sich mit der grössten Leichtigkeit in eine sauerstofffreie verwandelt. Die Resultate der Analysen und Dichtebestimmungen stimmen indessen am besten mit der Annahme, dass der sauerstoffhaltigen Base die Formel I, der durch Wasserverlust gebildeten das Schema II zukäme:



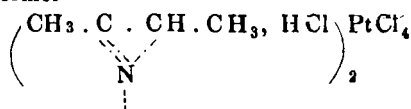
Konnte nun, wegen der äusserst leichten Veränderlichkeit, die freie Base, trotz ihrer eminenten Krystallisationstendenz bisher nicht analytisch rein erhalten werden, so gelang dies um so leichter mit dem Platindoppelsalz. Wird die mit Aether ausgeschüttelte Base in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid versetzt, so krystallisirt ein Salz in prachtvollen, goldfarbigen Nadeln, welches zwischen Filtrirpapier abgepresst wurde, und dessen Analyse auf die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3, \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ stimmt.

	Gefunden	Berechnet
C	15.85	15.43
H	3.96	3.86
N	4.34	4.50
Pt	31.50	31.67.

Wird dieses Salz erwärmt, oder besser 30—50 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen, so verliert es seinen ganzen Wassergehalt, (einschliesslich des im Molekül der Base angenommenen Wassers) und es hinterbleibt ein Salz der sauerstofffreien Base.

	Gefunden nach		Berechnet
	30 Stunden	48 Stunden	
Wasserverlust	11.30	11.44	11.59.

Das hinterbleibende, zum goldgelben Pulver zerfallene Platinsalz hat nun die Formel



	Gefunden	Berechnet
C	17.42	17.45
H	2.88	2.90
Pt	35.60	35.80.

Ich hoffe, dass es mir gelingen wird, auch die freien Basen, denen die analysirten Platinsalze entsprechen, in reinem Zustande zu gewinnen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.