

Hingegen fand ich das unter analogen Bedingungen entstehende Baryumoxyjodid abweichend und entsprechend der Formel $\text{Ba} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \vdots \\ \text{J} \end{smallmatrix} + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Der höhere Wassergehalt ist aber hier nicht besonders auffällig, da auch Jodbaryum sich gegenüber dem Chlor- und Brombaryum durch einen solchen auszeichnet.

Es dürfte noch erwähnenswerth sein, dass bei 120° Baryumoxybromid 2 Moleküle Wasser und Baryumoxyjodid 4 Moleküle Wasser rasch abgeben, während Brombaryum das letzte Molekül Wasser bei dieser Temperatur nur äusserst langsam verliert und Jodbaryum selbst bei 150° 1 Molekül Wasser zurückhält. Bekanntlich sind auch im Chlorbaryum die beiden Moleküle Wasser nicht gleich fest gebunden.

In kurzer Zeit werde ich ausführlich an anderer Stelle über meine vorstehend nur skizzierte Untersuchung berichten.

411. F. P. Treadwell: Ueber das Dipropylketin.

(Eingegangen am 25. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Mittheilung über das Dimethyl- und Diäthylketin gemacht¹⁾. Dieser möchte ich zunächst hinzufügen, dass das Diäthylketin mit Leichtigkeit sich mit Silbernitrat zu einer schön krystallinischen Verbindung vereinigt, welcher, wie aus der Analyse ersichtlich,

Berechnet für	Gefunden
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$	
Ag 32.33	32.15 pCt.

die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ zukommt; sie besteht also aus gleichen Molekülen Ketin und Silbernitrat. Dieselbe färbt sich am Lichte bald dunkel, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in verdünnter Salpetersäure sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt nach kurzer Zeit eine Zersetzung ein, indem sich das Diäthylketin vom Silbernitrat trennt und mit den Wasserdämpfen weggeht, während das anorganische Salz in der Lösung bleibt; aus dieser lässt sich das Silber durch Fällen mit Salzsäure sehr bequem bestimmen.

Auch mit Quecksilberchlorid liefert das Diäthylketin eine krystallisirte Verbindung, welche aber sehr unbeständig und auch nicht leicht rein zu erhalten ist.

Von Interesse schien es mir zu sein, auch die Dipropylverbindung zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde nach Conrad's und Limpach's Verfahren Propylacetessigäther dargestellt.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1461.

Es wurde hier, wie bei den früheren Versuchen, 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.

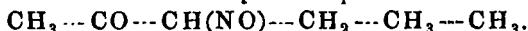
Das zwischen 200—210° übergehende Oel wurde zu der weiteren Behandlung verwendet.

Nitrosopropylaceton.

173 gr Propylacetessigäther wurden in vier gleiche Portionen getheilt und jede Portion für sich behandelt nach V. Meyer's und Julius Züblin's Angabe. Zu jedem Theil wurden 15 g Kalihydrat in möglichst concentrirter Lösung gebracht und tüchtig umgeschüttelt. Es trat lebhafte Erwärmung ein und die ganze Masse erstarrte zu einem Krystallbrei, indem sich das Kaliumsalz des Propylacetessigäthers bildete. Zu diesem Krystallbrei fügt man circa 1 L Wasser und schüttelt, so lange noch etwas ungelöst bleibt. Alsdann setzt man 14.3 g Natriumnitrit in Lösung hinzu und säuert sorgfältig unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure an, macht dann mittelst Natronlauge alkalisch, entfernt den nicht angegriffenen Propylacetessigäther durch Ausschütteln mit Aether, säuert wieder mit Schwefelsäure an, zieht das gebildete Nitrosopropylaceton mit Aether aus, dampft den Ueberschuss des Aethers auf dem Wasserbade ab und stellt das zurückbleibende Oel ins Vacuum über Schwefelsäure. Nach zwei Tagen war das ganze Oel in grosse, glasglänzende Blätter vom Schmelzpunkt 49.5° C. verwandelt, genau wie es Prof. V. Meyer¹⁾ erhalten hat. Die Verbrennung dieses bisher noch nicht analysirten Körpers lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_6H_{11}NO_2$	Gefunden
C	55.81	55.76 pCt.
H	8.52	8.90 -
N	10.85	11.20 -

Die Constitution dieses Körpers entspricht der Formel:



Die Substanz wurde nun der Reduktion 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 das Oel abzuheben, wurde die Flüssigkeit einige Male mit Aether extrahirt und der Aetherauszug auf dem Wasserbade vom Aether befreit. Das zurückbleibende braune Oel wurde in den Exsiccator über Chlorcalcium gelegt und darauf fraktionirt. Zuerst

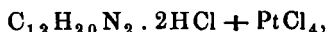
¹⁾ Diese Berichte XIV, 1468.

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 überdestillirt. Allmählich stieg die Temperatur höher und die letzten Antheile verharzten.

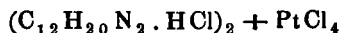
Dipropylketin.

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 Diäthylketin. 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:



aber ganz gegen die Erwartung erhielt ich Zahlen, welche für die Formel



sprachen.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$	$(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$	I.	II.
Pt 32.32	24.51	24.56	24.53 pCt.

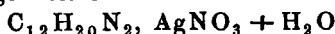
Es ist daraus ersichtlich, dass das Dipropylketin nicht wie seine beiden niederen Homologen zweisäurig, sondern einsäurig ist.

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

Berechnet für		Gefunden			
$(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2 + \text{PtCl}_4$		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 Diäthylketins und der auch die analoge Formel



zukommt.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot \text{AgNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$		I.	II.
Ag 28.42	28.31	28.34 pCt.	

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

Auch liefert das Dipropylketin wie das Diäthylketin eine charakteristische Bromverbindung. Löst man dasselbe in Essigsäure auf und versetzt mit Bromwasser, so fällt ein schwerer, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der getrocknet, schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sublimirt. Die Verbindung ist ebenso unbeständig wie die des Diäthylketins.

Das weitere Studium der „Ketine“ möchte ich mir vorbehalten.

Zürich, Laboratorium des Professor V. Meyer.

412. W. Michler und S. Pattinson: Zur Kenntniss der Diphenyl- und Ditolylverbindungen.

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

In Bd. XII, 1171 dieser Berichte hat der eine von uns die Mittheilung gemacht, dass man durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Dimethylanilin eine krystallisirbare Verbindung erhält. Die Darstellung dieses Körpers hat indessen Hr. Salathé¹⁾ in seiner Dissertation beschrieben. Diese Verbindung lässt sich am leichtesten dadurch erhalten, dass man Dimethylanilin mit dem 3 bis 4fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure im Oelbad auf eine Temperatur von 180—210° erhitzt. Während des Erhitzens entweichen Wasser und schweflige Säure. Nach etwa 6—8stündigem Erhitzen bildet das Reaktionsprodukt eine syrupdicke Masse, dieselbe wird in Wasser gegossen und mit Natronhydrat gefällt. Durch Destillation wird das noch unangegriffene Dimethylanilin entfernt und der neue Körper hinterbleibt in braunen Flocken. Zur weiteren Reinigung desselben bedient man sich am besten seines salzsauren Salzes, welches in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Man löst die rohe Base in Salzsäure und dampft bis zur beginnenden Krystallisation ab, alsdann filtrirt man die Krystalle ab und wäscht mit absolutem Alkohol nach. Wiederholt man die Operation einigemal, so erhält man das Chlorhydrat hübsch weiss, es wird alsdann in wässriger Lösung mit Ammoniak niedergeschlagen und das Präcipitat aus Alkohol umkrystallisirt. Auch durch Destillation des Rohprodukts kann die Verbindung gereinigt werden.

Die Verbindung bildet aus Alkohol umkrystallisirt farblose Krystalle, welche in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind, leichter

¹⁾ Inauguraldissertation, Zürich 1879.