

**9. E. Wedekind und Cl. Weinand: Zur Kenntnis der Keteniumverbindungen. (Studien über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden, 9. Mitteilung.<sup>1)</sup>)**

[Aus dem Chem. Institut der Forstlichen Hochschule Hann.-Münden.]

(Eingegangen am 7. November 1921.)

Vor längerer Zeit haben E. Wedekind und M. Miller<sup>2)</sup> außer dem bei der Einwirkung von Tertiärbasen auf Isobutyrylchlorid erhaltenen 1,3-Diketo-tetramethylcyclobutan<sup>3)</sup> eine Verbindung isoliert, die ihrer Zusammensetzung nach aus einem Mol. Keten und einem Mol. Base besteht. Ferner wurde bei der Anwendung der Tertiärbasen-Reaktion auf ein halogeniertes Säurechlorid (Phenyl-chlor-acetylchlorid) ein weiteres stickstoff-haltiges Produkt von der Zusammensetzung ein Mol. Base und ein Mol. Keten aufgefunden. Diese neue Körperklasse wurde zur Unterscheidung von Staudingers Ketenbasen einstweilen Keténiumverbindungen genannt, und zwar das Produkt aus Isobutyrylchlorid als Dimethylketen-triäthyl-lium,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , und dasjenige aus Phenyl-chlor-acetylchlorid als Phenyl-chlor-keten-triäthyl-lium,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{Cl}:\text{CO}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Sie unterscheiden sich von Staudingers Ketenbasen<sup>4)</sup>, welche die Zusammensetzung zwei Mol. Keten und ein Mol. Tertiärbase haben, nicht nur durch die stöchiometrische Zusammensetzung, sondern auch durch die Natur der beteiligten Tertiärbase; während sich erstere nämlich nur aus cyclischen Tertiärbasen, wie Pyridin, Kollidin, Chinolin usw. bilden, handelt es sich bei den Keténiumverbindungen um Produkte aus fetten Tertiärbasen, welche nach Staudingers Erfahrungen an sich auf freie Ketene nicht einwirken.

Man mußte sonach damals annehmen, daß die Ketene in statu nascendi — bei der Entziehung von Chlorwasserstoff aus Säurehaloiden mittels einer fetten Tertiärbase — noch reaktionsfähiger seien, als sie an sich schon sind. Besonders auffallend war schon s. Z. die hervorragende Beständigkeit der Keteniumverbindungen, welche nicht nur die Reaktionsfähigkeit der Ketene vermissen lassen, sondern so widerstandsfähig sind, daß sie selbst weder durch kochende verd. Säuren, noch durch Alkalien zersetzt werden; selbst Erhitzen mit Wasser unter Druck bewirkt keine merkliche Veränderung; erst Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck bewirkt glatte Spaltung in

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung: B. 44, 3285 ff. [1911].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 42, 1269 ff. [1909].

<sup>3)</sup> Vergl. Wedekind und Weißwange, B. 39, 1631 ff. [1906].

<sup>4)</sup> Vergl. B. 39, 971 [1906]; 40, 1150 [1907].

Triäthylamin-Hydrochlorid und die Umwandlungsprodukte der Keten-Bestandteile, in dem einen Falle Isobuttersäure, in dem anderen Falle Mandelsäure<sup>1)</sup>.

Dieses nicht allzu umfangreiche Tatsachenmaterial bedurfte der Erweiterung, um auf Grund neuer Versuche zu der seinerzeit nicht einwandfrei gelösten Frage der Konstitution der Keteniumverbindungen endgültig Stellung nehmen zu können. Die Tatsache, daß ein halogeniertes Säurechlorid besonders leicht zu einer Keteniumverbindung geführt hatte, gab zunächst Hrn. Dr. Miller<sup>2)</sup> Veranlassung, die Umsetzung des einfachsten gechlorten Säurechlorides, des Chlor-acetylchlorides, mit Triäthylamin zu untersuchen. Diese ist außerordentlich heftig: es bildet sich, neben der annähernd berechneten Menge Triäthylamin-Hydrochlorid, eine schwarze, amorphe Masse, mit der nichts anzufangen war; daneben fand sich in sehr geringer Menge eine chlor- und stickstoff-haltige Flüssigkeit, welche zwar nicht vollständig rein erhalten werden konnte (vermutlich infolge einer nicht zu entfernenden Verunreinigung durch Chloressigsäure-anhydrid), aber zweifellos das gesuchte Chlor-keten-triäthylum,  $\text{CHCl:CO, N(C}_2\text{H}_5)_3$ , darstellt.

Etwas bessere Resultate erhielten wir bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Monobrom-acetylchlorid mittels Triäthylamins: Die wiederum sehr heftige Reaktion ist dadurch charakterisiert, daß ca. 25% Base mehr verbraucht werden, als berechnet sind. Außer einem braunen, amorphen Körper, der sich in Alkali löst, mit Säuren wieder ausgefällt wird, aber wegen seiner unerquicklichen Eigenschaften nicht untersucht werden konnte, entsteht ein brom- und stickstoff-haltiges Öl, welches auf Grund der Analyse sich als das Brom-keten-triäthylum,  $\text{CHBr:CO, N(C}_2\text{H}_5)_3$ , erwies. Es ist ebenfalls außerordentlich beständig. Auch das Brom ist so fest gebunden, daß es selbst beim Behandeln mit warmen verd. Alkalien nicht herausgenommen wird. Beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck wird die Verbindung quantitativ in Triäthylamin und Bromessigsäure gespalten.

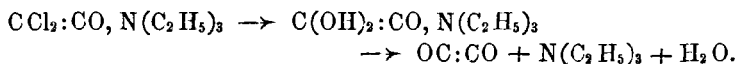
Die homologen  $\alpha$ -Brom-fettsäurehaloide liefern ebenfalls brom- und stickstoffhaltige Verbindungen, die als Brom-keteniumverbindungen anzusprechen sind, deren Reindarstellung aber, wie Hr. J. Mörlen u. a. bei Versuchen mit  $\alpha$ -Brom-propionylbromid noch im Straßburger Institut fand, infolge des gleichzeitigen Auftretens störender Nebenprodukte nicht gelingt.

<sup>1)</sup> Bei der Hydrolyse der Verbindung mit Phenyl-chlor-keten geht die zunächst gebildete Phenyl-chlor-essigsäure beim Abdestillieren der Base mit Kalilauge in Mandelsäure über.

<sup>2)</sup> Vergl. Moritz Miller, Inaugural-Dissertat. Tübingen 1912, S 54.

Wir untersuchten dann das Verhalten eines zweifach-halogenierten Säurechlorides gegen Triäthylamin. Besonders interessant erschien uns für diesen Zweck das Dichlor-acetylchlorid zu sein, weil hier die Triäthylamin-Verbindung des wasserstoff-freien Dichlor-ketens zu erwarten war. Die Reaktion verlief ungemein heftig und konnte nur durch starke Kühlung und Verdünnung einigermaßen in der gewünschten Richtung geleitet werden: Die Chlorwasserstoff-Abspaltung war quantitativ, der Mehrverbrauch an Base über die Theorie betrug auch hier ca. 25 %. In der Hauptsache entstand wiederum ein dunkles, amorphes Produkt neben einem leider nur in sehr geringer Ausbeute gebildeten Öle, welches das gesuchte Dichlor-keten-triäthylum,  $\text{CCl}_2\text{:CO, N(C}_2\text{H}_5)_3$ , ist. Bemerkenswert ist, daß nach Staudinger<sup>1)</sup> das freie Dichlor-keten auf diesem Wege nicht entsteht; Staudinger vermutete schon damals, daß hierbei eine Keteniumverbindung gebildet wird. Auch das Dichlor-keten-triäthylum ist im Grunde genommen ebenso beständig, wie die gewöhnlichen Keteniumverbindungen.

Es lag sehr nahe zu versuchen, die beiden Chloratome durch Sauerstoff zu ersetzen: Bei gleichzeitiger Abspaltung des Triäthylamins wäre ein bimolekulares Kohlenoxyd,  $[\text{CO}]_2$ , zu erwarten gewesen, welches zwar unbeständig sein würde, dessen Auftreten aber durch seinen spontanen Zerfall in Kohlenoxyd sich hätte verraten sollen:



Es gelang zwar, das Chlor quantitativ abzuspalten; es trat aber weder eine Gasentwicklung, noch der Geruch von Triäthylamin auf. Es entstand lediglich ein amorpher, stickstoffhaltiger Körper von saurem Charakter und eigenartigem Geruch, der sich nicht weiter reinigen ließ. Da auch beim Kochen mit Salzsäure kein Triäthylamin herausging, ist anzunehmen, daß kompliziertere Kondensationen vor sich gegangen sind, deren Aufklärung einer späteren Untersuchung vorbehalten wird.

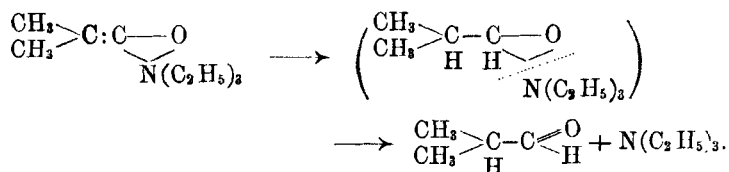
Was nun die Konstitution der Keteniumverbindungen betrifft, so haben Wedekind und Miller seinerzeit die folgenden zwei Formeln in Betracht gezogen:



Gegen Formel I. sprach damals schon die Schwierigkeit, fünfwertigen Stickstoff in einer derartigen Anordnung annehmen zu müssen,

<sup>1)</sup> Vergl. H. Staudinger, »Die Ketene«, Stuttgart 1912, S. 20.

ganz abgesehen davon, daß eine Addition von tertiärem Amin an eine Kohlenstoff-Doppelbindung ohne Analogie sein dürfte. Inzwischen wurde überdies das Vorhandensein der Kohlenstoff-Doppelbindung durch Verhalten der Keteniumverbindungen gegen Brom und Permanganat wahrscheinlich gemacht. Um sich für Formel II. entscheiden zu können, schien es geboten, den Nachweis der Kohlenstoff-Doppelbindung exakt durch katalytische Wasserstoff-Anlagerung zu führen. Die halogen-substituierten Keteniumverbindungen erwiesen sich hierfür als nicht geeignet, da sie das als Katalysator benutzte Palladium — hauptsächlich wohl durch abgespaltenen Halogenwasserstoff — schnell vergifteten. Wir wandten uns daher dem früher beschriebenen halogenfreien Ketenium, dem Dimethylketen-triäthylum zu. Dieses erwies sich zwar auch als Katalysatorgift für Palladium, ließ sich aber mittels Platinschwarz — nach der Methode von Willstätter und Löw<sup>1)</sup> — verhältnismäßig leicht unter Aufnahme von zwei Wasserstoff-Atomen hydrieren. Hierbei entsteht aber keine Dihydroverbindung, sondern das Dimethylketen-triäthylum zerfällt glatt in Isobutyraldehyd und Triäthylamin:

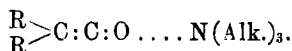


Hiermit scheidet zunächst Formel I. aus, und es bleibt nur noch zu erörtern, wie weit die Formel II. haltbar ist, bzw. jetzt durch ein anderes Formelbild zu ersetzen ist. Abgesehen von den schon früher erhobenen Bedenken, dürfte die Addition eines gesättigten tertiärenamins an die C:O Doppelbindung ohne Analogie sein. Die Nichtexistenz des oben angenommenen Zwischenproduktes bei der Hydrierung, welches die wahrscheinlichste Formulierung der bisher nicht beobachteten Verbindungen von Aldehyden und tertiären Aminen wäre, weist darauf hin, daß die Kohlenstoff-Doppelbindung für das Bestehen der Keteniumverbindungen ausschlaggebend ist: Man muß also annehmen, daß die durch die Nachbarstellung der beiden Doppelbindungen verstärkten Partialvalenzen und die supplementären Valenzen des Stickstoffs Keten und Base zu einem Komplexmolekül von hoher Beständigkeit vereinigen<sup>2)</sup>. Es dürfte demnach nur

<sup>1)</sup> B. 45, 1472 [1912].

<sup>2)</sup> Halogensubstitution im Ketenrest scheint die Tendenz zur Bildung von Keteniumverbindungen zu erhöhen.

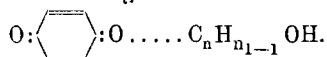
noch eine Nebenvalenz-Formel für die Keteniumverbindungen in Betracht kommen, welche nach dem Vorbilde der Wernerschen Koordinationsformeln folgendermaßen zu schreiben wäre:



Derartige Nebenvalenz-Formeln sind neuerdings in der organischen Chemie zur Erklärung der Konstitution von Verbindungen, deren Aufbau durch die üblichen Formelbilder mit Hauptvalenzen nicht dargestellt werden kann, herangezogen worden, z. B. durch P. Pfeiffer<sup>1)</sup> für die längst bekannten Chinhydrone.

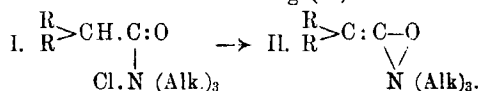
Es bleibt jetzt nur noch zu erklären, weshalb die isolierten Ketene nach Staudinger nicht mit den fetten Basen reagieren. Die früher von Wedekind und Miller vertretene Auffassung, daß die Ketene in *stata nascendi* noch reaktionsfähiger sein könnten, als sie an sich schon sind, ist ja nur eine Umschreibung der Tatsachen. Es erscheint daher zweckmäßiger, eine Erklärung darin zu suchen, daß die Moleküle der isolierten Ketene ihre Nebenvalenzen zum Teil ausgeglichen haben, ohne daß es zur Polymerisation käme, während bei der Tertiärbasen-Reaktion jedes entstehende Keten-Molekül die Möglichkeit hat, mit einem Basen-Molekül sich zu einem Komplex-Molekül zu vereinigen<sup>2)</sup>. In diesem Zusammenhange sei noch daran erinnert, daß die durch Einwirkung von cyclischen Basen (Pyridin, Chinolin usw.) auf isolierte Ketene nach Staudinger entstehenden Ketenbasen

<sup>1)</sup> Vergl. den Vortrag von Pfeiffer auf der diesjährigen Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker: »Der Aufbau der Verbindungen höherer Ordnung«, Z. Ang. 34, 352 [1921]. — Für die Chinhydrone wird hier folgendes allgemeines Formelbild aufgestellt:



Hingewiesen sei auch u. a. auf die von A. Windaus dargestellten Verbindungen von Digitonin mit Cholesterin und anderen Alkoholen der Cholesterin-Reihe, die als Komplexverbindungen aufgefaßt werden; vergl. B. 42, 240 [1909].

<sup>2)</sup> Die früher (vergl. Staudinger, l. c. S. 87, und Miller, Inaugural-Dissertat., S. 24) ferner zur Diskussion gestellte Möglichkeit, daß bei der Einwirkung einer Tertiärbase auf ein Säurechlorid zunächst ein quartäres Anlagerungsprodukt (I.) entsteht, welches sich weiterhin unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in die Keteniumverbindung (II.) umwandelt:



wird jetzt hinfällig, da sie zu der nicht mehr in Betracht kommenden Formulierung II., s. S. 62, führt.

heterocyclische Ringsysteme (Diketo-piperidin-Ringe, kondensiert mit Dihydro pyridin, chinolin usw.) enthalten. Sie bilden sich also durch Anlagerung von zwei Keten-Molekülen an die C:N-Doppelbindung dieser Basen, deren Fehlen bei den fetten tertiären Basen das Ausbleiben einer Kondensation mit isolierten Ketenen ohne weiteres erklärt <sup>1)</sup>.

## Versuche.

### Chlor-keten-triäthylum.

(Nach Versuchen von M. Miller.)

Unter Wahrung der üblichen Vorsichtsmaßregeln wurden zu 97 g Triäthylamin, verdünnt mit 200 g Ligroin, 63 g Chlor-acetylchlorid in Ligroinlösung <sup>2)</sup> tropfenweise hinzugegeben. Es fand schon bei Zusatz der ersten Tropfen Säurechlorid äußerst heftige Reaktion statt, so daß mit einer Kältemischung stark gekühlt werden mußte. Während sich anfangs farblose Krystalle abschieden, wird die Reaktionsmasse allmählich schwarz und ist nach Vollendung der Reaktion zu einer schwarzen, mit salzsaurem Triäthylamin durchsetzten Masse erstarrt. Das Salz wurde abgenutscht und im Soxhlet-Apparat mit Benzol extrahiert, bis das Filtrat farblos abtropfte. Darauf wurde dieses in Wasser gebracht, wobei ein Teil ungelöst blieb; von diesem wurde abfiltriert und die Lösung eingedampft. Das zur Gewichtskonstanz getrocknete Triäthylamin-Chlorhydrat wog 75.9 g (berechnet 77.6 g), d. s. 96% der Theorie. Das feste Kondensationsprodukt ließ sich auf keine Weise reinigen. Die Keteniumverbindung ist in dem Ligroin-Benzol-Extrakt enthalten. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck abdestilliert, wobei ein gefärbtes Öl zurückblieb, dessen Menge 1.5 g betrug. Im Vakuum bei 10 mm Druck destillierte dasselbe zwischen 120—125° als beinahe farblose Flüssigkeit über.

Wegen der geringen Ausbeute konnte nur eine Stickstoff- und Halogen-Bestimmung ausgeführt werden:

0.4540 g Sbst.: 0.3901 g AgCl. — 0.2100 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 740 mm). — 0.1565 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 740 mm).

$C_8H_{16}NOCl$ . Ber. Cl 20.00, N 7.90.

Gef. » 21.23, » 7.15, 7.46.

Der zu hohe Chlorgehalt dürfte sich erklären durch die Bildung von Chlor-essigsäure-anhydrid, das bei 10 mm Druck zwischen 108—110°

<sup>1)</sup> vergl. H. Staudinger, »Die Ketene«, Stuttgart 1912, S. 79.

<sup>2)</sup> Benzol und Schwefelkohlenstoff eignen sich weniger als Lösungsmittel, da hier schon beim ersten Tropfen Säurechlorid starke Schwärzung eintritt.

siedet, also bei einer dem Siedepunkt der Keteniumverbindung sehr nahe liegenden Temperatur übergeht und bei der geringen zur Verfügung stehenden Menge nicht entfernt werden konnte.

### Brom-keten-triäthylum.

16 g Triäthylamin, verdünnt mit gut getrocknetem hochsiedendem Ligroin, wurden in einer Kältemischung gekühlt und in bekannter Weise unter ständigem Durchleiten von getrocknetem Wasserstoff mit 25 g Brom-essigsäurechlorid tropfenweise versetzt. Es trat schon bei der Zugabe des ersten Tropfens heftige Reaktion unter sehr starker Wärmeentwicklung ein, so daß dauernd stark gekühlt werden mußte. Nachdem die berechnete Menge Triäthylamin langsam zugegeben worden war, was immerhin eine Stunde in Anspruch nahm, noch das Reaktionsgemisch immer noch nach Säurechlorid; es wurde daher solange Base zugesetzt, bis der Geruch des Säurechlorids vollständig verschwunden war, wozu ca. 25% der berechneten Menge Base erforderlich wurden. Nachdem der Geruch der Base deutlich wahrzunehmen war, wurde das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und bis zum anderen Tage stehen gelassen.

Das Reaktionsgemisch stellte eine schwarzbraune, schmierige Masse dar, die abgenutscht und im Soxhlet-Apparat mit einem Gemisch von Äther und Ligroin solange extrahiert wurde, bis das Extraktionsmittel farblos ablief. Das zurückgebliebene rohe Salz war noch immer dunkel gefärbt, es wurde in wenig Wasser gebracht, wobei ein brauner, amorpher Rückstand ungelöst blieb, der abfiltriert wurde. Nachdem die Lösung kurze Zeit mit Tierkohle gekocht worden war, wurde sie auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Erhalten wurden 21.3 g Triäthylamin-Hydrochlorid (berechnet 21.7 g), d. s. 98.2% der Theorie.

Die ziemlich dunkel gefärbten Äther-Ligroin-Filtrate und -Extrakte hinterlassen nach dem Verdampfen der Lösungsmittel eine zähflüssige braune Masse. Diese wurde im Vakuum destilliert. Außer einem geringen Vorlauf ging bei 18 mm Druck und 128—129½° ein hellgelb gefärbtes Öl über. Gegen Ende der Destillation stieg die Temperatur und es trat Verkohlung ein. Die Ausbeute betrug ungefähr 3.5 g. Das Produkt ist fast geruchlos.

Wie eine qualitative Untersuchung zeigte, enthält es sowohl Brom als auch Stickstoff.

0.1344 g Sbst.: 0.1148 g AgBr. — 0.1111 g Sbst.: 0.0952 g AgBr. —  
0.1473 g Sbst.: 8.1 ccm N (13°, 763 mm). — 0.2872 g Sbst.: 16.8 ccm N  
(24°, 763 mm).

$C_8H_{16}NOBr$ . Ber. Br 36.04, N 6.31.

Gef. » 36.35, 36.47, » 6.58, 6.79.

Das erwähnte feste, amorphe Kondensationsprodukt ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich dagegen in Alkalien und kann daraus wieder mit Säuren als amorpher, brauner, flockiger Niederschlag ausgeschieden werden. Trotz mehrfachem Umfällen behielt das Produkt seine braune Farbe. Eine qualitative Probe zeigte, daß es sowohl Stickstoff als auch Halogen enthält. Die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen ließen keinen Schluß auf die Konstitution dieses Körpers zu.

### Spaltung des Brom-keten-triäthyliums.

0.93 g Ketenium wurden mit 5 ccm Salzsäure im Bombenrohr eingeschmolzen und 3 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Bombeninhalt vorsichtig in Eiswasser gegossen und mehrmals ausgeäthert. Darauf wurde die Flüssigkeit alkalisch gemacht, das frei gewordene Triäthylamin mit Wasserdampf abgetrieben und in verd. Salz-säure aufgefangen. Nach dem Abdampfen der sauren Lösung hinterblieb eine weiße Krystallmasse von salzsaurem Triäthylamin, die bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde. Erhalten wurden 0.552 g Triäthylamin-Chlorhydrat (ber. 0.574 g), d. s. 96.2% der Theorie. Die ätherischen Auszüge wurden eingedampft; es hinterblieb eine Krystallmasse, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Brom-essigsäure erwies; erhalten 0.547 g (ber. 0.582 g), d. s. 93.94% der Theorie.

Versuche, das Brom-keten-triäthylum mit Palladium als Katalysator zu hydrieren, verliefen negativ. Es konnte lediglich eine saure Reaktion festgestellt werden. Um der ungünstigen Wirkung derselben zu begegnen, wurde zur Neutralisation des gebildeten Bromwasserstoffs eine organische Base (Diäthylamin) zugegeben, aber auch unter diesen Umständen fand keine Wasserstoff-Aufnahme statt.

### Dichlor-keten-triäthylum.

Unter denselben Vorsichtsmaßregeln wie bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Brom-essigsäurechlorid wurden 20 g Dichlor-essigsäurechlorid und 15 g Triäthylamin, beide mit hochsiedendem Ligroin verdünnt, langsam zusammengebracht. Auch bei dieser Reaktion verschluckte das Reaktionsgemisch über die berechnete Menge Base hinaus noch ca. 25% mehr. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch noch 1 Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das schwarz und schmierig aussehende Reaktionsprodukt wurde abgenutzt und mit einem Gemisch von Äther und Ligroin im Soxhlet-Apparat extrahiert, bis die Extraktionsmittel farblos abliefen. Das zurückbleibende Salz war noch immer dunkel gefärbt. Es wurde in der oben beschriebenen



Weise von den wasserunlöslichen Bestandteilen befreit. Es wurden erhalten 19.6 g Triäthylamin-Chlorhydrat (ber. 20.4 g), d. s. 96.2% der Theorie. Die Extrakte und Filtrate wurden eingeeengt und darauf im Vakuum fraktioniert. Außer einem geringen Vorlauf ging zwischen 142—145° und 18 mm Druck ein goldgelb gefärbtes Öl über, worauf das Thermometer schnell stieg und Verkohlungen des Inhaltes eintrat. Erhalten wurden von diesem Öle 2.9 g.

Wie eine qualitative Probe zeigte, enthält es sowohl Chlor als auch Stickstoff.

0.1292 g Sbst.: 0.1767 g AgCl. — 0.2198 g Sbst.: 0.2976 g AgCl. — 0.1343 g Sbst.: 7.1 ccm N (8°, 752 mm). — 0.1004 g Sbst.: 5.3 ccm N (10°, 756 mm).

$C_8H_{15}NOCl_2$ . Ber. Cl 33.45, N 6.61.

Gef. » 33.82, 33.48, » 6.36, 6.33.

Beim Kochen des Dichlor-keten-triäthyliums mit alkoholischem Kali schied sich quantitativ Chlorkalium ab; Gasentwicklung trat hierbei nicht ein. Nach dem Abfiltrieren des Chlorkaliums wurde das Filtrat angesäuert: es schied sich ein braunes, schmieriges Produkt ab, das nicht gereinigt werden konnte; dasselbe hatte einen eigentümlichen Geruch und war stickstoffhaltig.

Spaltung des Dimethyl-keten-triäthyliums durch Hydrierung mit Platin als Katalysator.

0.71 g Dimethyl-keten triäthylum, in Eisessig gelöst, wurden unter Verwendung von Platinschwarz<sup>1)</sup> in bekannter Weise mit Wasserstoff behandelt, nachdem wir uns durch einen Vorversuch überzeugt hatten, daß die katalytische Kraft des Platins, im Gegensatz zum Palladium, durch das halogenfreie Ketenium nicht beeinträchtigt wird. Die Wasserstoff-Aufnahme trat sofort ein. Innerhalb 4 Stdn. wurden 94 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für eine Doppelbindung 92.3 ccm). Zum Schluß erfolgte die Hydrierung nur noch außerordentlich langsam.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wurde die Flüssigkeit an der Luft destilliert, wobei der bis 100° übergehende Anteil besonders aufgefangen wurde. Derselbe roch deutlich nach Isobutyraldehyd, reduzierte Fehlingsche Lösung, gab mit ammoniakalischem Silbernitrat einen Silberspiegel und mit fuchsin schweflicher Säure die bekannte Aldehydreaktion. Darauf wurde der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Es verblieb im Destillationskolben eine farblose, trockene Krystallmasse von essigsauerm Triäthylamin. Nach Zugabe von Natronlauge wurde die Base abdestilliert und in verd. Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen und Trocknen bei 120° hinterließ die Lösung 0.564 g salzsaures Triäthylamin vom Schmp. 252—253° (ber. 0.571 g), d. s. 99% der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 45, 1472 [1912].