

Schwefelsäure auf; die Lösung bleibt auch beim Verdünnen mit Wasser farblos.

0.1167 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2780 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₈H₂₇O₈N (349.33). Ber. C 65.30, H 7.79. Gef. C 65.00, H 7.78.

Eine Lösung von 0.1129 g Sbst. in 10 ccm verd. Essigsäure drehte im 1-dm-Rohr um 0.62° nach links, im 2.2-dm-Rohr um 1.50° nach links. $[\alpha]_D^{25} = -56.8^\circ$.

des-N-Methyl-7.8-dihydro-kodizonal-3-methylester.

3.5 g *des-N-Methyl-7.8-dihydro-kodizal-3-methylester* wurden in 20 ccm 5-proz. Essigsäure gelöst, mit einer Lösung von 2 g Natriumbichromat in 10 ccm Wasser versetzt und bei 100° erwärmt. Das anfangs in gelbroten Nadeln ausfallende Chromat der Ausgangsbasis ging dabei in Lösung. Auf Zusatz von 10 ccm heißer 20-proz. Schwefelsäure färbte sich die Lösung sehr schnell grün; sie wurde noch 10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterließ beim Verdunsten ein nahezu farbloses Öl, das beim Anreiben erstarrte. Ausbeute 1.8 g. Aus Methylalkohol kristallisierte die Verbindung auf Zusatz von Petroläther in langgestreckten Blättchen. Schmp. 172°. In konz. Schwefelsäure löst sich die Base mit der gleichen gelben Farbe auf, wie das Ausgangsmaterial. Auch hier verschwindet die Farbe auf Zusatz von Wasser. Mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert die Base keine Acetylverbindung.

0.1226 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2958 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₁₈H₂₅O₈N (345.29). Ber. C 66.06, H 6.71. Gef. C 65.82, H 6.70.

Eine Lösung von 0.1030 g Sbst. in 10 ccm verd. Essigsäure drehte im 1-dm-Rohr um 1.83°, im 2.2-dm-Rohr um 4.17° nach links: $[\alpha]_D^{25} = -181.0^\circ$.

Chlorhydrat: Die alkoholische Lösung der Base lieferte mit alkohol. Salzsäure ein in Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat. Nadeln aus verd. Alkohol, die sich von 268° ab langsam zersetzen.

0.1270 g Sbst. (bei 110° getr.): 0.2769 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₁₈H₂₈O₈N, HCl (381.76). Ber. C 59.75, H 6.34. Gef. C 59.48, H 6.54.

460. Fritz Feigl und Alfred Bondi: Zur Kenntnis der kupfer-spezifischen Atomgruppe im Salicylaldoxim.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1931.)

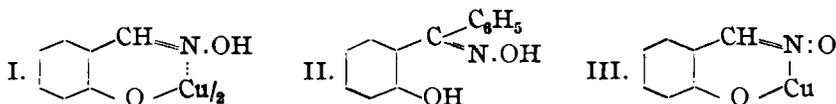
Über die analytische Verwertbarkeit von Salicylaldoxim als Reagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Kupfer hat F. Ephraim¹⁾ an dieser Stelle berichtet; die genannte Verbindung liefert in essigsaurer Lösung ein hellgelbgrünes, unlösliches Kupfersalz, dem Ephraim die Koordinationsformel (I) eines Innerkomplexsalzes zuschreibt. Die im Salicylaldoxim enthaltene Atomgruppe HO·C₆H₄·C(:N OH)— behält ihre Wirksamkeit gegenüber Cu-Salzen auch dann bei, wenn man im Salicylaldoxim Substituenten in die Phenylgruppe einführt oder den Aldehyd-Wasserstoff durch CH₃ ersetzt²⁾; wir fanden, daß auch

¹⁾ B. 68, 1928 [1930].

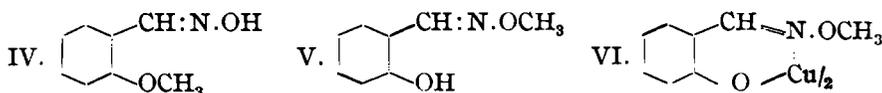
²⁾ F. Ephraim, B. 64, 1210 [1931].

o-Oxy-benzophenon-oxim³⁾ (II), in welchem das Aldehyd-Wasserstoffatom durch den Phenylrest substituiert ist, sich ebenso verhält.

Für die Frage der Wirksamkeit spezifischer Atomgruppen schien es uns wünschenswert, die Richtigkeit der von Ephraim angegebenen Koordinationsformel des Kupfer-salicylaldoxims (I) experimentell zu stützen. Ephraim nimmt die Salzbildung des Kupfers mit der phenolischen OH-Gruppe an, was bei dem sauren Charakter dieser Gruppe naheliegend ist. Andererseits besitzt aber die im Molekül enthaltene :N.OH-Gruppe gleichfalls sauren Charakter und läßt in vielen Fällen einen Ersatz des Wasserstoff-Atoms durch ein Kupfer-Äquivalent zu. Unter geeigneten Versuchsbedingungen vermag im Salicylaldoxim das Kupfer auch tatsächlich gleichzeitig beide H-Atome zu ersetzen. In seignette-alkalischer Lösung erhielten wir die Verbindung III⁴⁾ in Form eines grünen Niederschlages; der gleiche grüne Körper ist auch durch Digestion des Ephraimschen Salzes (I) mit Lauge erhältlich; Verbindung III kann durch Behandeln mit Essigsäure wieder in Verbindung I rückverwandelt werden.



Für die von Ephraim beschriebene Verbindung besteht jedoch Formulierung I zu Recht. Es gelang uns, dies wahrscheinlich zu machen durch die Untersuchung der beiden isomeren Methyläther IV und V. Während Verbindung IV mit Kupferacetat nicht reagiert, entsteht aus V durch Vereinigen mit Kupferacetat ein dunkelbrauner Körper (VI). Dieses unterschiedliche Verhalten der beiden isomeren Verbindungen glauben wir als Stütze für die Richtigkeit der Formel I ansehen zu dürfen.



Zwischen der kupfer-spezifischen Atomgruppe $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{:N.OH})$ — und der gleichfalls kupfer-spezifischen Atomgruppe $\text{R}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{:N.OH})$ · R' in den Acylloin-oximen⁵⁾ besteht eine formale Ähnlichkeit; die beiden

³⁾ Das von uns untersuchte *o*-Oxy-benzophenon-oxim wurde nach den Angaben von J. Meisenheimer u. H. Meis, B. 57, 296 [1924], bzw. von P. Cohn, Monatsh. Chem. 17, 109 [1896], dargestellt und zeigte den von J. Meisenheimer und H. Meis angegebenen Schmp. 133—134°. Nach kürzlich erschienenen Untersuchungen von E. P. Kohler u. F. W. Bruce, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1569 [1931], besteht das Meisenheimersche Oxim aus einem Gemisch der *syn*- und *anti*-Form. Wir beabsichtigen, das Salzbildungsvermögen der nach Angaben der amerikanischen Autoren nun rein zugänglichen *syn*- und *anti*-Form dieses Oxims zu untersuchen.

⁴⁾ Die Verbindung III ist nach P. Pfeiffer formuliert (P. Pfeiffer u. J. Richarz, B. 61, 103 [1928] und P. Pfeiffer u. H. Buchholz, Journ. prakt. Chem. [2] 124, 133 [1929]); die Annahme einer —O—Cu-Bindung würde zu einem Sieben-Ring führen, der unwahrscheinlich ist.

⁵⁾ F. Feigl, B. 56, 2083 [1923]; F. Feigl, G. Sicher u. O. Singer, B. 58, 2294 [1925].

Atomgruppen unterscheiden sich dadurch, daß sich im Salicylaldoxim im Gegensatz zu den Acyloin-oximen zwischen den beiden sauren Gruppen ein C-Atom befindet. Wir überprüften deshalb das Verhalten der Oxime des Chloral-acetophenons (VII) und des Methyl-acetyl-carbinols (VIII), in welchen die von Ephraim aufgefundene kupfer-spezifische Atomgruppe $\text{HO}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{O}}}-\text{C}=\text{N.OH}^6)$ im aliphatischen System vorliegt. Es zeigte sich, daß VII und VIII mit Kupferacetat weder Niederschläge liefern, noch eine Umfärbung hervorrufen, die für eine Salzbildung sprechen könnte. Wir schließen deshalb, daß die durch die aromatische Bindung bewirkten Unterschiede im sterischen Bau und in den Aciditäts-Verhältnissen für die Kupfer-Spezifität der Atomgruppe $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{C}(:\text{N.OH})-$ verantwortlich zu machen sind.



Beschreibung der Versuche.

Darstellung des zweibasischen, grünen Salzes III.

I. Aus dem Ephraimschen Salz (I) und Natronlauge: 0.5 g der fein gepulverten Verbindung I werden mit 20 ccm 15-proz. NaOH und 10 ccm Alkohol erwärmt und nachher einige Stunden bei Zimmer-Temperatur digeriert. Der grüne, schleimige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0.0799 g Sbst.: 0.0324 g CuO. — 0.1283 g Sbst.: 0.0520 g CuO.

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCu}$. Ber. Cu 32.01. Gef. Cu 32.40, 32.38.

(Die grüne Verbindung III kann auch durch Kochen des Ephraimschen Salzes I mit Sodalösung und etwas Alkohol erhalten werden.)

II. Aus Fehlingscher Lösung und Salicylaldoxim: 30 ccm der Lösung (enthaltend 0.25 g Cu) werden mit 100 ccm einer nach Ephraim bereiteten Salicylaldoxim-Lösung (enthaltend 1 g Oxim) versetzt. Die Hauptmenge des hierbei ausgefallenen, saftgrünen, schleimigen Niederschlages wird nach 24 Stdn. abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0.2197 g Sbst.: 0.0872 g CuO. — $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NCu}$. Ber. Cu 32.01. Gef. Cu 31.71.

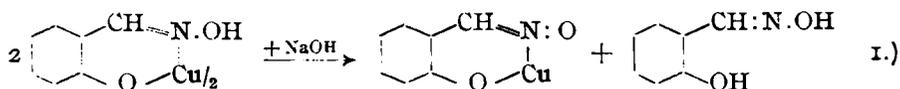
Der im Kolben verbliebene Anteil (fester Niederschlag und überstehende Lösung) wird mit verd. Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt; hierbei fällt ein gelbgrüner Niederschlag aus, dessen Cu-Gehalt die Identität mit I erwies.

0.1515 g Sbst.: 0.0355 g CuO. — $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$. Ber. Cu 18.95. Gef. Cu 18.72.

Das grüne zweibasische Salz ist in organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Äther, Aceton, mit grüner Farbe wenig löslich. Dasselbe ist, ebenso wie das Ephraimsche Salz, in Ammoniak, besonders in der Hitze, recht gut löslich; aus der ammoniakalischen Lösung wird in beiden Fällen beim Ansäuern mit Essigsäure das Ephraimsche Salz ausgefällt.

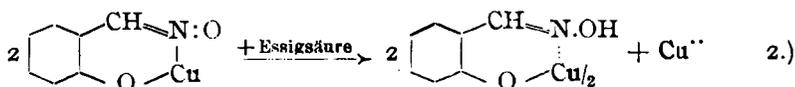
⁶⁾ Im Hinblick auf die Notwendigkeit des Einbaues dieser Gruppe in ein aromatisches System (siehe später) erscheint die von uns gewählte Formulierung $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{C}(:\text{N.OH})-$ zweckmäßiger.

Quantitative Untersuchung der Umwandlung des Ephraimschen Salzes (I) in das zweibasische grüne Salz (III) gemäß:



0.3055 g Salz I wurden mit 50 ccm 15-proz. NaOH und 10 ccm Alkohol erwärmt und nachher einige Stunden bei Zimmer-Temperatur digeriert. Der hierbei entstehende grüne Körper (III) wurde durch einen Filtertiegel abgesaugt, gewaschen und gewogen: 0.1814 g; ber. nach 1) 0.1808 g. -- Das im Filtrat befindliche Salicylaldoxim wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit CuSO_4 -Lösung als Cu-Salicylaldoxim ausgefällt und zur Wägung gebracht: 0.1520 g; ber. nach 1) 0.1527 g.

Quantitative Untersuchung der Umwandlung des zweibasischen grünen Salzes (III) in das Ephraimsche Salz (I) gemäß:



0.2261 g grünes, aus Fehlingscher Lösung und Salicylaldoxim dargestelltes Salz (III) wurden bei Zimmer-Temperatur mehrere Stunden mit 100 ccm 2-n. Essigsäure digeriert; es trat hierbei Rückverwandlung in das Ephraimsche Salz (I) ein, das abgesaugt, gewaschen und gewogen wurde: 0.1900 g; ber. nach 2) 0.1911 g. -- Das im Filtrat befindliche Cu^{++} wurde als Cu-Salicylaldoxim bestimmt; Auswaage: 0.1897 g Cu-Salicylaldoxim; ber. nach 2) 0.1911 g.

Die Darstellung des Äthers V

erfolgt durch Einwirkung von überschüssigem *O*-Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat⁷⁾ auf Salicylaldehyd in alkalischer Lösung: Zur Lösung von 6 g *O*-Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat in 80 ccm 1-n. KOH werden 6 g Salicylaldehyd hinzugefügt. Nach 24 Stdn. wird die alkalische Lösung ausgeäthert; die ätherische Lösung wird zur Entfernung von mit in den Äther übergegangenem $\text{NH}_2\text{.OCH}_3$ mit salzsaurem Wasser gewaschen und schließlich über Na_2SO_4 getrocknet. Das nach dem Abdunsten des Äthers hinterbliebene dickflüssige Öl wird im Vakuum destilliert; Sdp.₁₄ 107°. Das Destillat erstarrt bald zu langgestreckten Prismen vom Schmp. 28°. Ausbeute: 7 g.

4.756 mg Sbst.: 0.0392 ccm N (19°, 744 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.43.

Cu-Verbindung (VI): Zur Lösung von 1.5 g des Äthers V in 10 ccm Alkohol wird eine Lösung von 0.8 g Kupferacetat in 40 ccm Alkohol langsam hinzufießen gelassen; die Lösung färbt sich sogleich tiefbraun, und nach kurzer Zeit fällt das Kupfersalz als brauner Niederschlag aus, wobei sich die überstehende Lösung aufhellt. Das braune Salz wird abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und getrocknet.

0.1237 g Sbst.: 0.2390 g CO_2 , 0.0511 g H_2O . — 5.414 mg Sbst.: 0.382 ccm N (18°, 738 mm). — 0.2153 g Sbst.: 0.0467 g CuO.

$(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N})_2\text{Cu}$. Ber. C 52.79, H 4.43, N 7.70, Cu 17.48.

Gef. „ 52.71, „ 4.62, „ 8.04, „ 17.33.

⁷⁾ Dargestellt nach W. Traube, H. Ohlendorf u. H. Zander, B. 53, 1477 [1920].

Das Cu-Salz ist sehr leicht löslich in organischen Solvenzien wie Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform. Durch Lauge wird es unter Abscheidung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zersetzt. Mit NH_3 entsteht eine blaue Lösung, die beim Ansäuern mit Essigsäure klar bleibt. Durch Säuren wird das braune Kupfersalz leicht zersetzt, nur gegenüber kalter verd. Essigsäure ist es einigermaßen beständig.

Das Salzbildungs-Vermögen des Äthers V gegenüber Kupfer läßt sich auch dadurch zeigen, daß beim Ausschütteln einer neutralen wäßrigen Kupfersalz-Lösung mit einer ätherischen Lösung von V die ätherische Schicht sich braun färbt. Diese Braunfärbung gestattet auch bei Gegenwart anderer Metalle einen empfindlichen Nachweis für Kupfer, erscheint aber für praktische Zwecke deshalb ungeeignet, weil sie auch gegenüber verd. Säuren und Basen unbeständig ist.

Gegenüber Kupfersalzen unwirksame Verbindungen.

Die Darstellung von Verbindung IV erfolgte aus *o*-Methoxy-benzaldehyd und Hydroxylamin-Chlorhydrat nach H. Goldschmidt und H. N. Ernst⁹⁾, die des Chloral-acetophenon-Oxims nach W. Königs¹⁰⁾.

Oxim des Methyl-acetonyl-carbinols (VIII): Zu einer Lösung von 5.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 40 ccm 10-proz. Sodalösung werden 5 g Methyl-acetonyl-carbinol¹⁰⁾ hinzugefügt. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsgemisch ausgeäthert; das nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers als dickflüssiges Öl hinterbliebene Oxim wird durch Vakuum-Destillation gereinigt. Ausbeute: 4 g vom Sdp.₁₃ 123–124°.

4.436 mg Sbst.: 0.449 ccm N (751 mm, 18°).

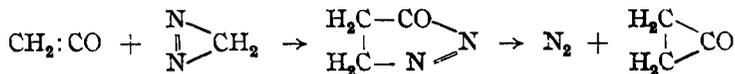
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 11.96. Gef. N 11.73.

461. P. Lipp und R. Köster: Ein neuer Weg zum Cyclobutanon.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen¹⁾.]

(Eingegangen am 2. November 1931.)

Im Verlauf unserer seit Jahren betriebenen Studien über die Bildungsbedingungen des Cyclopropanons²⁾ haben wir, außer vielen anderen Möglichkeiten, auch die Einwirkung von Diazo-methan auf Keten experimentell geprüft in der Erwartung, daß diese so reaktionsfähigen Moleküle sich wenigstens zum Teil im Sinne der Formeln:



umsetzen würden, und zwar unter so milden Bedingungen, daß die Isolierung des sicherlich recht empfindlichen Cyclopropanons möglich sei. Wir leiteten zu diesem Zweck Keten bei Raum-Temperatur in eine absolut-ätherische Diazo-methan-Lösung, arbeiteten also im Gegensatz zu Reber³⁾ mit über-

⁹⁾ B. 23, 2741 [1890].

⁹⁾ B. 25, 795 [1892], 26, 556 [1893].

¹⁰⁾ Dargestellt nach L. Claisen, B. 25, 3165 [1892] u. A. 306, 324 [1899].

¹⁾ Vorläufige Mitteilung.

²⁾ vergl. z. B. P. Lipp und H. Seeles, B. 62, 2456 [1929].

³⁾ Dissertation Techn. Hochschule Zürich 1921, S. 30; vergl. auch Staudinger u. Reber, Helv. chim. Acta 4, 3 [1921].