

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  $\text{NH}_3$  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. Ernst<sup>9)</sup>, die des Chloral-acetophenon-Oxims nach W. Königs<sup>10)</sup>.

Oxim des Methyl-acetyl-carbinols (VIII): Zu einer Lösung von 5.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 40 ccm 10-proz. Sodalösung werden 5 g Methyl-acetyl-carbinol<sup>10)</sup> 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.<sub>13</sub> 123–124°.

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

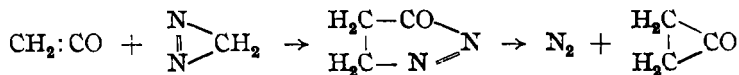
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. N 11.96. Gef. N 11.73.

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

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Aachen<sup>1)</sup>.]

(Eingegangen am 2. November 1931.)

Im Verlauf unserer seit Jahren betriebenen Studien über die Bildungsbedingungen des Cyclopropanons<sup>2)</sup> 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 Reber<sup>3)</sup> mit über-

<sup>9)</sup> B. 23, 2741 [1890].

<sup>9)</sup> B. 25, 795 [1892], 26, 556 [1893].

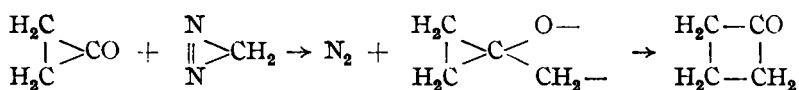
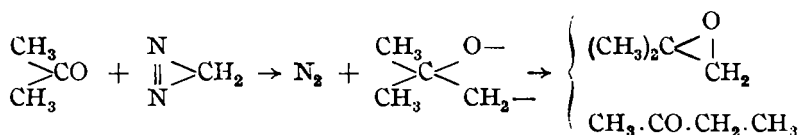
<sup>10)</sup> Dargestellt nach L. Claisen, B. 25, 3165 [1892] u. A. 306, 324 [1899].

<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung.

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

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

schüssigem Diazo-methan, und beobachteten in der Tat sehr bald Stickstoff-Entwicklung und schließlich Entfärbung. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit wäßriger Semicarbazid-Lösung läßt sich leicht ein prächtig krystallisierendes Semicarbazon fällen, dem aber nicht das Cyclopropanon, sondern das Cyclobutanon zugrunde liegt. Dieses zunächst überraschende Resultat wird verständlich, wenn man primäre Bildung von Cyclopropanon annimmt, auf das der Überschuß von Diazo-methan in ähnlichem Sinne einwirkt, wie es Meerwein und Burneleit<sup>4)</sup> für Aceton beschrieben haben<sup>5)</sup>:



Daß solche Ring-Erweiterungen an Cyclanonen durch Diazo-methan bewirkt werden, zeigen die vor Jahresfrist von Mosettig und Burger mitgeteilten<sup>6)</sup> Beobachtungen am Cyclopentanon und Cyclohexanon. Wir werden natürlich bestrebt sein, durch Variation der Versuchs-Bedingungen bei der Einwirkung von Diazo-methan auf Ketten unserem alten Ziel, der Gewinnung von Cyclopropanon, näher zu kommen.

### Beschreibung der Versuche<sup>7)</sup>.

Zur Herstellung des Ketens verfahren wir zunächst im wesentlichen nach der Vorschrift von Schmidlin und Bergman<sup>8)</sup>, bei der allerdings die Ausbeuten sehr mit der Qualität des verwendeten Tons schwanken. Später kam uns die von E. Ott, Schröter und Packendorff angegebene Keten-Lampe<sup>9)</sup> sehr zustatten. Nach unseren Erfahrungen ist nur darauf zu achten, daß sich der Glühdraht der Birne vollkommen im strömenden Aceton-Dampf befindet, da sonst sehr bald Kohle-Abscheidung und damit Kurzschluß innerhalb der Lampe eintritt. Zur restlosen Kondensation von mitgerissenem Aceton schalteten wir außerdem hinter den Kühler das schon von Schmidlin und Bergman empfohlene Aggregat gekühlter Waschflaschen.

Das Diazo-methan war in der üblichen Weise aus Nitroso-methyl-urethan gewonnen. Ob die geringe Verunreinigung mit Methanol<sup>10)</sup> bei der folgenden Umsetzung irgendeine Kontaktwirkung ausübte, haben wir noch nicht festgestellt.

In 40 ccm einer absolut-ätherischen Lösung von Diazo-methan aus 5 ccm Nitroso-methyl-urethan, die sich in einem großen Reagensglas (200 × 25 mm Durchm.) mit aufgesetztem Kühler befanden, leiteten wir mit Hilfe einer Glasfrittplatte bei Raum-Temperatur in langsamem Tempo Keten ein; bald trat mäßige Stickstoff-Entwicklung ein, und nach rd. 1½ Stdn.

<sup>4)</sup> B. 61, 1840 [1928].

<sup>5)</sup> Es gibt noch andere Erklärungs-Möglichkeiten, die jedoch hier nicht näher diskutiert werden sollen. <sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3456 [1930].

<sup>7)</sup> Für welche die Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule wiederum Mittel zur Verfügung stellte, wofür herzlich gedankt sei.

<sup>8)</sup> B. 43, 2821 [1910].

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 180, 177 [1931].

<sup>10)</sup> vergl. H. Biltz, B. 64, 1146 [1931].

war die Lösung entfärbt. Geringe Mengen eines flockigen Polymerisats wurden abfiltriert und das ätherische Filtrat mit einer nicht zu verdünnten wäßrigen Lösung von gleichen Teilen salzsauren Semicarbazids und Kaliumacetats 5 Stdn. geschüttelt. Die krystallinische Abscheidung war in heißem Wasser ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in heißem Methanol. Aus diesem konnte das Semicarbazon bei langsamer Krystallisation in schönen, stark glänzenden, parallel verwachsenen Tafeln gewonnen werden; Schmp. 211–212° (korr.) (langsam erhitzt) unter lebhafter Zersetzung in Übereinstimmung mit der Angabe von Demjanow und Dojarenko<sup>11)</sup>. Rein-Ausbeute aus zwei Ansätzen rd. 0.3 g<sup>12)</sup>. Bei 100° und 0.01 mm Druck beginnt bereits langsame Sublimation.

4.891, 4.669 mg Sbst.: 8.510, 8.085 mg CO<sub>2</sub>, 3.09, 2.98 mg H<sub>2</sub>O. — 2.455 mg Sbst.: 0.704 ccm N (22°, 767 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ON<sub>2</sub> (127.1). Ber. C 47.21, H 7.14, N 33.07. Gef. C 47.45, 47.23, H 7.07, 7.14, N 33.49.

Beim kurzen Aufkochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trat Keton-Geruch auf.

#### 462. F. Gottwalt Fischer und A. Marschall: Über die Beschleunigung von Aldol-Kondensationen durch Amino-säuren.

[Vorläufige Mitteil.; aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]  
(Eingegangen am 2. November 1931.)

Im Jahre 1909 zeigte H. D. Dakin<sup>1)</sup>, daß bei Reaktionen vom Typus der Knoevenagelschen Kondensation<sup>2)</sup> zwischen Aldehyden und Säuren mit reaktionsfähiger Methylengruppe (Malonsäure, Acetessigester usw.) die gewöhnlich als Beschleuniger angewandten Amine durch Amino-säuren, Peptone oder Proteine ersetzt werden können. Seine Versuche zur Verwirklichung von Aldol-Kondensationen, deren Unentbehrlichkeit zur Erklärung biochemischer Synthesen schon damals von verschiedenen Autoren betont worden war<sup>3)</sup>, gelangen hingegen nicht. Weder Acetaldehyd, noch Mischungen von Acetaldehyd mit Benzaldehyd oder von Benzaldehyd mit Aceton kondensierten sich nach Zugabe von wäßrigen Amino-säure-Lösungen.

In jüngster Zeit haben K. C. Blanchard, D. L. Klein und J. Mac Donald<sup>4)</sup> in einer Notiz die Untersuchung der Katalyse von Knoevenagelschen Kondensationen angezeigt. Die genannten Autoren geben an, daß die Beschleunigung durch Amino-säuren, primären oder sekundären Aminen mit wachsender Acidität der Lösung zunimmt. Sie schließen daraus, daß

<sup>11)</sup> B. 55, 2740 [1922].

<sup>12)</sup> Diese Angabe ist natürlich keine endgültige, da sich bei der getroffenen Versuchs-Anordnung wechselnde Mengen der flüchtigen Reaktions-Teilnehmer der gegenseitigen Einwirkung entziehen.

<sup>1)</sup> H. D. Dakin, The Catalytic Action of Amino-Acids, Peptones and Proteins in Effecting Certain Syntheses, Journ. biol. Chem. 7, 49 [1909].

<sup>2)</sup> E. Knoevenagel, B. 27, 2345 [1894] und in den folgenden Jahrgängen.

<sup>3)</sup> z. B.: H. S. Raper, The Condensation of Acetaldehyde and its Relation to the Biochemical Synthesis of Fatty Acids, Journ. chem. Soc. London 1907, 1831; L. B. Leathes, Die Synthese der Fette im Tierkörper, Ergebn. Physiol. 1909, 356.

<sup>4)</sup> K. C. Blanchard, D. L. Klein, J. Mac Donald, Positive Ion Catalyses in the Knoevenagel Reaction, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 2809 [1931].