Über die Synthese einiger Methoxymethyl-alkyl-ketone und ihre Beziehung zum Aroma der Gärungsprodukte

Von

Suttekiti MARUYAMA.

(aus d. U. Suzuki-Biochem. Laborat. des Instituts für Physikalische und Chemische Forschung, Tokyo.)

(Eingegangen am 10. November 1932.)

Mit der Absicht, das Aroma verschiedener Gärungsprodukte zu studieren, hat der Verfasser vor einigen Jahren in Gemeinschaft mit T. HIGASI zuerst das *Acetoin* od. *Butan-2-ol-3-on* in optisch inaktiver Form rein dargestellt und den Geruch genau durchprobiert⁽¹⁾. Das *Acetoin* ist bekanntlich in verschiedenen Gärungsprodukten enthalten. Neulich ist es auch im japanischen „*Saké*“ (Reiswein) nachgewiesen worden. Es hat eigentümlichen, angenehmen Geruch, der dem Aroma des *Sakés* ähnelt. Es wurde von mehreren geübten *Saké*-Kennern im hiesigen Institut sorgfältig untersucht. Nach der Beurteilung dieser Fachleute scheint es jedoch nicht die wichtigste Rolle bei der Qualität des *Sakés* zu spielen, obgleich es Nebenbestandteil seines Aromas bildet.

In Fortsetzung dieser Untersuchung hat der Verfasser neuerdings 4 neue Homologe des *Acetoin-methyläthers* von folgenden Formeln in reinem Zustande dargestellt:

- I. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-C}_2\text{H}_5$
Methoxymethyl-äthyl-ke-ton (od. *1-Methoxy-butan-2-on*)
- II. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-C}_3\text{H}_7$ (n)
Methoxymethyl-n-propyl-ke-ton (od. *1-Methoxy-pentan-2-on*)
- III. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ (n)
Methoxymethyl-n-butyl-ke-ton (od. *1-Methoxy-n-hexan-2-on*)
- IV. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH (CH}_3)_2$
Methoxymethyl-isocamyl-ke-ton (od. *1-Methoxy-5-methyl-hexan-2-on*)

Die Darstellung erfolgte wesentlich nach der Methode von D. Gauthier⁽²⁾, die er zur Synthese der analogen Äthoxy-derivate verwendet hat, und zwar nach folgendem Schema:

Ferner hat der Verfasser zur Charakterisierung der oben erwähnten Ketoläther die *Semicarbazone* und 2, 4-*Dinitrophenylhydrazone* hergestellt. Die Formeln, Farbe und Schmelzpunkte derselben werden im folgenden zusammengestellt:

Formel $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-R}$	Semicarbazon $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-C(=N-NHCO-NH}_2\text{)-R}$	2, 4-Dinitrophenylhydrazon $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-C(=N-NH-C}_6\text{H}_3\text{(NO}_2\text{)}_2\text{)-R}$	
	Schmelzp.	Schmelzp.	Farbe
I. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$	84~85°	193~198.5°	Orange
II. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-C}_3\text{H}_7$	97~98°	128.5~129°	"
III. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-C}_4\text{H}_9$ (n)	95°	93°	Seidenglänzend Hellgelb
IV. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_{11}$ (iso)	106~106°	109.5°	Gelb

Es sei hier bemerkt, dass Semicarbazone, wie die entsprechenden ursprünglichen Ketoläther, mehr oder weniger leicht löslich in Wasser sind und dass besonders das erste (I) so leicht löslich ist, dass es sich aus der wässrigen Lösung nicht abscheidet, sondern erst durch Sättigen mit Natrium-acetat abgeschieden wird, was bereits von M. Sommelet⁽³⁾ in einem analogen Falle berichtet wurde.

Die Gerüche der oben erwähnten Ketoläther wurden in verschiedener Weise probiert, z. B. 1) als solche ohne Verdünnung, 2) als 5~10% ige Lösung in 15% Alkohol, oder 3) in kleinsten Mengen zu gebrautem oder synthetischem *Saké* zugesetzt. Der letztere ist seit einigen Jahren im hiesigen Institut technisch dargestellt worden. In der Weise wurde festgestellt, dass diese Ketoläther, wie es bei den meisten Riechstoffen der Fall ist, in reinem Zustande nicht angenehm riechen. Erst sehr verdünnt, entfalten sie den ihnen eigentümlichen Duft. Sie zeigen aber weder so kräftigen, lebendigen Geruch, wie z. B. Terpinylacetat, noch so süßsen Duft, wie Blütenextrakt. Sie ähneln vielmehr dem Frucht- als dem Blütenaroma. Unter 4 Ketoläthern riechen I und II in 0.1% iger Lösung in 15% Alkohol anfangs ätherartig, später mehr esterartig, etwas an Acetoin und Acetol erinnernd. III und IV riechen in der oben angegebenen Konzentration zu stark und etwas widrig. In noch verdünnter Lösung werden sie angenehm, trotzdem sie einen butterartigen Geruch mit etwas schimmelartigem Beitone entfalten. Der Ketoläther (IV) riecht ähnlich wie Cyclohexyl-acetat. In wasserverdünntem Alkohol in geringen Mengen zugesetzt, gibt er einen angenehmen Geruch, doch scheint es nicht das charakteristische Aroma des *Sakés* zu sein.

Der Verfasser beabsichtigt weiter noch höhere Glieder der Ketoläther herzustellen, um deren Aroma zu studieren.

Experimenteller Teil

Monochlor-methyläther: wurde nach der in „Organic Synthesis Bd. IX, S. 58“ ausführlich angegebenen Vorschrift dargestellt. Als Trocknungsmittel wird anstatt Chlorcalcium Phosphorpentoxyd verwendet. Um die ganze Operation mit der angegebenen Menge der Ausgangsmaterialien in der erwähnten Zeit auszuführen, sollte man möglichst rasch in reichlicher Menge trockenes Salzsäuregas in die Reaktionsmischung einleiten.

Methoxy-acetonitril: In einem mit gut wirkendem Rückflusskühler versehenen 1/2 l-Rundkolben, der am obersten Ende des Kühlers ein CaCl_2 -Rohr zum Abschluss der Feuchtigkeit besitzt, werden 102 g Kupfercyanür, die bei 120° zur Gewichtskonstante getrocknet und fein gepulvert worden sind, mit 92 g Monochlor-methyläther unter Umschütteln gut benetzt. Bisweilen fängt die Reaktion nach etwa 10 Minuten unter gelinder Selbsterwärmung an. Wenn es aber nicht der Fall ist, muss man den Kolben vorsichtig in warmes Wasser von etwa 50° eintauchen, bis die Reaktion eben einsetzt. Man hüte sich dabei, dass die Reaktion nicht zu weit geht. Sonst findet manchmal unkontrollierbares Selbstaufröhen statt, und die Ausbeute wird dementsprechend schlechter. Am zweckmässigsten schüttelt man den Kolben und lässt etwa 20 Minuten bei Zimmertemperatur stehen, bis die erste Reaktion völlig zum Stillstand kommt. Dann erwärmt man sorgfältig im Wasserbade von $50 \sim 56^\circ$. Die Reaktion beginnt wieder von Rand des Kolbens. Es wird durch abwechselnde Erwärmung und Kühlung reguliert, bis sich keine Blasen mehr entwickeln und der Inhalt des Kolbens zu steinharten Kuchen erstarrt, bei dem es sich vermutlich um ein Additionsprodukt des Kupfercyanürs handelt.

Nun erhitzt man nach Belieben den Kolben in kochendem Wasserbade. Die harte Masse wird dadurch allmählich unter Abscheidung des Kupferchlorürs dünnflüssig und verwandelt sich schliesslich in eine dunkelbraune Flüssigkeit. Der ganze Prozess nimmt bis dahin etwa 45 Minuten in Anspruch. Um die Reaktion zu vervollständigen, kocht man weiter 20 Minuten im Ölbad, bringt die Flüssigkeit, während sie noch heiss ist, in einen einfachen Destillierkolben von etwa 20 ccm Inhalt, und destilliert unter Erhitzen in einem Ölbad (Badtemperatur: anfangs 150° , zuletzt 210°) zuerst bei gewöhnlichem, später bei vermindertem Drucke (ca. 50 mm) so lange, bis kein Destillat mehr übergeht. Das vereinigte Destillat beträgt 71 g. Es wird noch zweimal fraktionierter Destillation unterworfen. Die sehr geringe erste Fraktion enthält das isomere Isonitril und riecht widrig. Die Hauptfraktion, die bei $110 \sim 122^\circ$ (hauptsächlich bei 119°) übergeht, bildet reines Methoxy-acetonitril. Es ist wasserklare Flüssigkeit und riecht ähnlich wie Ethylacetat, aber angenehmer. In zugeschmolzenem Rohr aufbewahrt, bleibt es nach 5 Monaten noch unverändert. Ausbeute sehr gut.

METHOXYMETHYL-ALKYL-KETONE $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CO-R}$.

Vier Methoxymethyl-alkyl-ketone von der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-COR}$ wurden durch Umsetzung des Methoxy-acetonitrils mit den entsprechenden Grignardschen Reagenzien in wesentlich derselben Weise dargestellt. Im folgenden wird nur ein Beispiel von *Methoxymethyl-äthyl-keton* angegeben.

Methoxymethyl-äthyl-keton oder *1-Methoxy-butan-2-on* (I).

Wie bereits erwähnt, verläuft die Reaktion zwischen Methoxyacetonitril

und Alkyl-magnesium-bromid nach folgendem Schema :

Man bereitet zunächst in üblicher Weise in Wasserstoffatmosphäre eine Lösung von Äthyl-Mg-bromid aus 17 g (0.7 Mol) Mg-Spänen, 76 g (0.7 Mol) Äthylbromid und etwa 230 ccm absolutem Äther und gibt dazu eine Lösung von 35 g (0.5 Mol) Methoxy-acetonitril im gleichen Volumen absoluten Äthers tropfenweise unter Kühlung mit Eiswasser zu. Die Reaktion tritt sehr lebhaft ein, und es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der anfangs rasch verschwindet, später aber ungelöst bleibt. Nach dem Zusatz der ganzen Menge Methoxy-acetonitril lässt man das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Dann wird es 30~40 Minuten auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten, mit Kaltemischung gekühlt und mit Eiswasser versetzt. Es scheidet sich dadurch Magnesiumoxyd ab. Man gibt nun soviel kalte 20%ige Schwefelsäure zu, bis der abgeschiedene Niederschlag wieder klar gelöst ist und die Lösung schwach sauer reagiert. Nach kurzem Stehen wird die ätherische Schicht von den wässrigen getrennt und der Äther auf dem Wasserbade abgedampft. Die dadurch zurückgebliebene Flüssigkeit wird mit der wässrigen Lösung vereinigt, und nach dem Zusatz von kleinen Mengen Natriumcarbonat destilliert man den Ketoläther mit Wasserdampf ab, der sich teilweise als Öl abscheidet. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis das Destillat beim Sättigen mit wasserfreiem Kaliumcarbonat kein Öl mehr abscheidet. Das vereinigte Destillat wird nun mit Kaliumcarbonat gesättigt und der dadurch ausgeschiedene rohe Ketoläther mit 40%iger wässriger Lösung von 52 g (0.5 Mol) reinem Natriumbisulfit gut geschüttelt, dreimal mit Äther extrahiert, um Verunreinigungen zu entfernen, wieder mit einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung bis zu deutlicher alkalischer Reaktion versetzt und in der oben erwähnten Weise mit Wasserdampf destilliert. Aus dem wässrigen Destillat scheidet sich nach dem Sättigen mit Kaliumcarbonat das Methoxymethyl-äthyl-keton als Öl ab, das mit Chlorcalcium entwässert, sorgfältig filtriert und schliesslich durch 2~3 malige fraktionierte Destillation gereinigt wird. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 20 g. Siedepunkt etwa 130°.

Bei der Darstellung der oben erwähnten Ketoläther seien noch folgende Bemerkungen gemacht.

1) Die Umsetzung des Methoxy-acetonitrils mit *Grignardschen* Reagenzien verläuft mit zunehmenden Kohlenstoffzahlen der letzteren immer langsamer. So muss man z. B. bei *Äthyl-magnesium-bromid* mit Eiswasser abkühlen, um die Reaktion zu ermässigen; bei *n-Butyl-magnesium-bromid* braucht man zu diesem Zwecke Wasser von etwa 15°, während bei *Iso-Amyl-magnesium-chlorid* etwas höhere Temperatur nötig ist.

2) Bei der Zersetzung der Additionsprodukte des Methoxy-acetonitrils mit *Grignardschen* Reagenzien durch Zusatz von Eiswasser muss man mit

einem Glasstabe tüchtig umrühren, um das Berühren des Wassers mit den Additionsprodukten zu beschleunigen, da sonst die Umsetzung durch abgeschiedene Magnesiumoxyde stark gestört wird.

3) Um die Reaktionsprodukte von dem entstandenen Kupferchlorür möglichst rasch bei niederer Temperatur abzudestillieren, ist es am zweckmässigsten, einen kleinen Destillierkolben, der am untersten Teile des Halses mit einem Ableitungsrohr versehen ist, zu verwenden.

Semicarbazon des Methoxymethyl-äthyl-ketons: 1.5 g krystallisiertes Natriumacetat werden in 1.2 ccm Wasser heiss gelöst, gekühlt und mit 1.2 g Semicarbazidhydrochlorid unter Umrühren versetzt, bis das letztere gelöst ist. Gibt man nun 1 g Ketoläther dazu, so tritt gelinde Selbsterwärmung ein. Nach etwa 3-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur fügt man noch 2.5 g Natriumacetat zu und lässt 24 Stunden stehen, bis das allmählich sich abscheidende Semicarbazon nicht mehr zunimmt. Hierauf saugt man ab, und es wird sofort ohne Auswaschen über Chlorcalcium getrocknet und zuerst aus Benzin (Siedep. 105 ~ 110°), dann dreimal aus dem Gemisch von Benzol und Benzin (Siedep. 70 ~ 90°) umkrystallisiert. In der Weise erhält man das Semicarbazon als reine schneeweisse Blättchen, Schmelzp. 84 ~ 85°.

Analyse: 3.274 mg Subst. gaben 5.425 mg CO₂ und 2.437 mg H₂O
 4.065 mg Subst. gaben 0.921 ccm N₂ (19°, 754 mm)
 C₆H₁₃O₂N₃ (159.1) Ber. C 45.25 H 8.23 N 26.39%
 Gef. " 45.19 " 8.33 " 26.27%

Es löst sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, aber schwer in einer mit Natriumacetat gesättigten Lösung.

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Methoxymethyl-äthyl-ketons wurde nach der allgemeinen, für wasserlösliche Carbonylverbindungen geeigneten Methode dargestellt: i. e. 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin wird mit 6 ccm 2 N Salzsäure, dann mit 5 ccm konz. Salzsäure gut verrührt und schliesslich mit 300 ccm 2 N Salzsäure versetzt. Das Gemisch wird lange Zeit gerührt, bis das anfangs gebildete schwerlösliche 2,4-Dinitrophenylhydrazin-hydrochlorid nahezu vollständig gelöst ist. Man filtriert nun von Spuren unlöslichen Rückstandes ab und gibt 0.5 g des Ketoläthers unter Umrühren zu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazon als hellgelbe Krystalle ab, die nach einer halben Stunde abgesaugt, sukzessiv mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und im Vakuum-Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet werden. Ausbeute 1.3 g, Schmelzp. 193 ~ 194°. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äthylacetat erhält man reines 2,4-Dinitrophenylhydrazon als orangegelbe Säulen, welche in heissem Alkohol schwer, in heissem Äthylacetat etwas leichter löslich sind. Ausbeute 1.1 g, Schmelzp. 198 ~ 198.5°.

Analyse: 4.465 mg Subst. gaben 7.622 mg CO₂ und 1.988 mg H₂O
 3.970 mg Subst. gaben 0.671 ccm N₂ (18.5°, 755 mm)
 C₁₁H₁₄O₆N₄ (282.1) Ber. C 46.79 H 5.00 N 19.85%
 Gef. " 46.55 " 4.98 " 19.67%

Methoxymethyl-n-propyl-keton oder 1-Methoxy-pentan-2-on (II).

Es wurde aus 50 g *n*-Propylbromid, 9.7 g Magnesiumspänen, 20 g Methoxyacetonitril und Äther dargestellt. Es bildet farblose bewegliche Flüssigkeit. Ausbeute 13 g, Siedep. ca. 117°/175 mm.

Analyse:	3.575 mg Subst.	gaben 8.188 mg CO ₂ und 3.358 mg H ₂ O
	C ₆ H ₁₂ O ₂	Ber. C 62.03 H 10.34%
	Gef. "	62.46 " 10.51%

Semicarbazon des Methoxymethyl-n-propyl-ketons: 4 g krystallisiertes Natriumacetat und 1.2 g Semicarbazid-hydrochlorid werden in 20 ccm Wasser gelöst, mit 1.0 g des Ketoläthers und etwas Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen wird der abgeschiedene Niederschlag abgenutscht. Der in Benzol leicht lösliche Teil wird aus einer Mischung von Benzol und weing Petroläther wiederholt umkrystallisiert. So erhält man das reine Semicarbazon, das in Benzol und alkohol leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Schmelzp. 97~98°. Es wurde über Chlorcalcium und Paraffin getrocknet und analysiert.

Analyse:	4.412 mg Subst.	gaben 7.857 mg CO ₂ und 3.504 mg H ₂ O
	4.488 mg Subst.	gaben 0.942 ccm N ₂ (19°, 752.6 mm)
	C ₇ H ₁₅ O ₂ N ₃	Ber. C 48.52 H 8.73 N 24.25%
	Gef. "	48.57 " 8.89 " 24.30%

2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Methoxy-n-propyl-ketons: 0.5 g 2, 4-Dinitrophenylhydrazin, 0.44 g (1.5 Mol) Ketoläther und 15 ccm wasserfreier Alkohol werden in einem evakuierten geschlossenen Rohr zwei Stunden in kochendem Wasserbade erhitzt, die noch heisse klare Lösung wird mit soviel Wasser versetzt, bis die Trübung beginnt, und stehen gelassen. Das Hydrazon scheidet sich dabei als hübsche lange Säulen ab, die abfiltriert, mit etwas Methylalkohol nachgewaschen, getrocknet und aus wasserfreiem Alkohol umkrystallisiert werden. 0.4 g löst sich in 10 ccm Alkohol; Schmelzp. 128.5~129° Ausbeute sehr gut. Zur Analyse wurde es bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet.

Analyse:	3.890 mg Subst.	gaben 6.975 mg CO ₂ und 1.988 mg H ₂ O
	4.671 mg Subst.	gaben 0.448 ccm N ₂ (19°, 758.8 mm)
	C ₁₂ H ₁₆ O ₆ N ₄	Ber. C 48.63 H 5.45 N 18.91%
	Gef. "	48.90 " 5.72 " 18.61%

Methoxymethyl-n-butyl-keton oder 1-Methoxy-hexan-2-on (III).

Eine Lösung aus 95.9 g (0.7 Mol) *n*-Butylbromid, 17 g (0.7 Mol) Magnesium und 250 ccm Äther wird mit 39 g (0.55 Mol) Methoxyacetonitril in gleichem Volumen Äther versetzt. Die Reaktion ist zweckmässig durch Wasser von etwa 15° zu regulieren. Die Ausbeute an analysenreinem Produkte beträgt 23 g. Wasserklare, bewegliche Flüssigkeit. Siedep. 131~132° bei 173 mm. Nach 3-monatigem Aufbewahren in evakuiertem Rohr bleibt es fast ungefärbt.

Analyse:	4.434 mg Subst.	gaben 10.539 mg CO ₂ und 4.278 mg H ₂ O
----------	-----------------	---

4.033 mg Subst.	gaben	9.623 mg CO ₂	und	3.933 mg H ₂ O
C ₇ H ₁₄ O ₂	Ber.	C 64.61		H 10.77%
	Gef.	" 64.32; 65.11		" 10.80; 10.91%

Semicarbazon des Methoxymethyl-n-butyl-ketons: Darstellung wie bei I aus 4 g krystallisiertem Natriumacetat, etwa 2 ccm Wasser und Semicarbazidhydrochlorid und dazu 1.15 g Ketoläther und wenig Alkohol. Der Reihe nach aus Benzol-Petroläther, Benzin vom Siedep. 80~100° und vom Siedep. 60~70° umkrystallisiert. Schneeweisse lange Säulen vom Schmelzp. 95°. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Äther und Benzol, aber schwer in Petroläther vom Siedep. unter 60°, selbst bei Erwärmen. Um 0.6 g zu lösen braucht man etwa 50 c.c. Benzin. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet es sich zuerst als Öl ab, das doch bald zu Krystallmasse erstarrt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium-Paraffin wird es analysiert.

Analyse:	3.013 mg Subst.	gaben	5.670 mg CO ₂	und	2.574 mg H ₂ O
	3.752 mg Subst.	gaben	7.073 mg CO ₂	und	3.063 mg H ₂ O
	4.174 mg Subst.	gaben	0.797 ccm N ₂	(17.5°, 758.8 mm)	
	C ₈ H ₁₁ O ₂ N ₃	Ber.	C 51.30	H 9.16	N 22.44%
		Gef.	" 51.32; 51.41	" 9.56; 9.13	" 22.39%

2,4-Dinitrophenylhydrazon des Methoxymethyl-n-butyl-ketons: Darstellung wie bei II. Es krystallisiert aus Methylalkohol in hellgelben, seidenglänzenden, biegsamen und etwa 4 mm langen Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heissem Methyl- und Äthylalkohol; Schmelzp. 93°.

Analyse:	3.462 mg Subst.	gaben	6.440 mg CO ₂	und	1.923 mg H ₂ O
	3.398 mg Subst.	gaben	6.238 mg CO ₂	und	1.850 mg H ₂ O
	4.096 mg Subst.	gaben	0.627 ccm N ₂	(17.7°, 762 mm)	
	C ₁₃ H ₁₈ O ₆ N ₄	Ber.	C 50.29	H 5.85	N 18.10%
		Gef.	" 50.73; 50.07	" 6.21; 6.09	" 18.10%

Methoxymethyl-isoamyl-ke-ton oder 1-Methoxy-5-methyl-hexan-2-on (IV).

Aus 42.4 g Isoamylchlorid, 9.7 g Magnesium, 22 g Methoxyacetonitril und 120 ccm Äther erhält man 22 g. Siedep. 117° bei 87 mm; ca. 125° bei 110 mm. Farblose, bewegliche Flüssigkeit.

Analyse:	4.056 mg Subst.	gaben	9.941 mg CO ₂	und	4.098 mg H ₂ O
	4.083 mg Subst.	gaben	10.106 mg CO ₂	und	4.184 mg H ₂ O
	C ₈ H ₁₆ O ₂	Ber.	C 66.66		H 11.11%
		Gef.	" 66.84; 67.50		" 11.30; 11.46%

Semicarbazon des Methoxymethyl-isoamyl-ketons: Ausbeute an Rohprodukten beträgt 1.27 g aus 1.4 g des Ketoläthers, 1.2 g Semicarbazidhydrochlorid und 1.5 g Natriumacetat. Nach einmaliger Umkrystallisation durch Auflösen in 7 ccm heissem absolutem Alkohol und nachträglichen Zusatz von 35 ccm heissem Benzin wird es sofort rein. Schmelzp. 105~106°. Schneeweisse nadelförmige Krystalle. In Wasser nicht so leicht löslich wie die niederen Homologe.

Zur Analyse wurde es über Chlorcalcium-Paraffin zur Gewichtskonstanz getrocknet:

Analyse: 4.323 mg Subst. gaben 8.484 mg CO₂ und 3.801 mg H₂O
 4.229 mg Subst. gaben 0.748 ccm N₂ (17°, 758.8 mm)
 C₉H₁₉O₂N₃ Ber. C 53.74 H 9.52 N 20.88%
 Gef. " 53.52 " 6.84 " 20.76%

2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Methoxymethyl-*n*-isoamyl-ketons: Darstellung aus 0.55 g des Ketoläthers, 0.69 g 2, 4-Dinitrophenylhydrazin und Alkohol; Ausbeute 1 g. Aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bildet es biegsame gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 109.5°. 0.5 g ist in etwa 10 g heissem Alkohol löslich.

Es wurde bei gewöhnlicher Temperatur über Chlorcalcium getrocknet und analysiert.

Analyse: 4.462 mg Subst. gaben 8.538 mg CO₂ und 2.609 mg H₂O
 3.214 mg Subst. gaben 6.135 mg CO₂ und 1.899 mg H₂O
 4.181 mg Subst. gaben 0.620 ccm N₂ (18.5°, 760.8 mm)
 C₁₄H₂₀O₆N₄ Ber. C 41.83 H 6.22 N 17.28%
 Gef. " 52.19; 52.06 " 6.54; 6.61 " 17.39%

Bei dieser Arbeit habe ich von Herrn Prof. Dr. U. Suzuki Anregung und Rat erhalten, wofür ich ihm auch hier meinen besten Dank ausspreche.

Literatur

- (1) T. HIGASI und S. MARUYAMA: *Bull. I. P. C. R.*, **7** (1929), 934~939 (Japanisch).
- (2) D. GAUTHIER: *A. Ch.*, [8], **16** (1909), 289~358; siehe auch M. SOMMELET: *Bull.*, [4], **1** (1907), 384~390.
- (3) *loc. cit.*

Sterilising Action of Acids.

Second Report.—Sterilising action of saturated monobasic fatty acids. (1)

Sogo TETSUMOTO.

(Received November 11, 1932.)

I studied on the sterilising action of mineral acids on microorganisms having the certain vital force and resisting power.

I reported on the Bul. of the Agr. Chem. S. of Japan⁽¹⁾ about the sterilising action of the same molecular concentration and pH, the effect of anions, undissociated molecules and that I made the comparative studies about the effect of sterilising power of each mineral acids. Following to above study, I