

**334. Hermann Leuchs und Alfred Dornow: Zur Kenntnis der Iso-Formen des dihydrierten Brucins und Strychnins und ihrer Benzal-Derivate. Über Strychnos-Alkaloide, LXXXIX. Mitteil.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

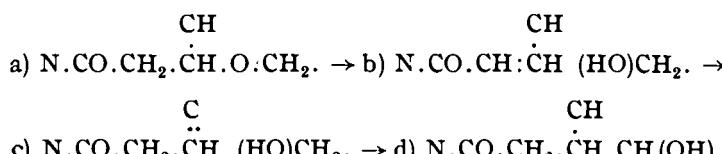
(Eingegangen am 2. Juli 1936.)

Vor einiger Zeit wurde berichtet<sup>1)</sup>, daß Dihydro-brucin durch Natriummethylat in drei Isomere verwandelbar ist. Zuerst entsteht dabei die als II bezeichnete Base: sie kann durch Alkylat in die Isoform I umgelagert werden. Das gleiche ist mit der Base III der Fall. Ob der Weg von II zu I über III geht, ist nicht festgestellt, ebensowenig, ob ein Gleichgewicht zwischen III und I besteht. Sicher ist, daß dieses sehr weit gegen I liegen müßte.

Bei den Isomeren interessierte ihr Verhalten gegen Benzaldehyd in Gegenwart von alkohol. Natriumäthylat. Es zeigte sich, daß weder die Base I noch III sich mit dem Aldehyd kondensierte. I blieb unverändert, während bei III nur das Alkali umlagernd wirkte: es wurde auch so aus ihm das Isomere I gewonnen.

Anders verhielt sich das *iso*-Dihydro-brucin II. Es reagierte mit Benzaldehyd, lieferte aber nicht ein gelbes Benzal-Derivat, sondern das bekannte farblose *iso*-Benzal-dihydro-brucin<sup>2)</sup>, das als Jodmethyletat mit den charakteristischen zwei Schmelzpunkten identifiziert wurde. Auch das bisher allein bekannte *iso*-Dihydro-strychnin ließ sich zum farblosen *iso*-Benzal-Derivat<sup>3)</sup> kondensieren.

Da jenes Isomere und die 3 des Dihydro-brucins *O*-Acetylierbarkeit zeigen, so ist weiter bewiesen, daß das alkoholische Hydroxyl der *iso*-Benzal-Basen das der umgelagerten Formen des Dihydro-brucins bzw. -strychnins ist. Diese selbst kondensieren sich also mit dem Benzaldehyd unter doppelter Umlagerung. Für die ohne den Aldehyd erfolgende sind diese Teilformeln wahrscheinlich:



Für die *iso*-Base II des Dihydro-brucins kommt c) in Frage, die ein reaktives CH<sub>2</sub> enthält, während I und III der Formel d) in verschiedenen stereoisomeren Anordnungen entsprechen könnten. Ihr passives Verhalten bei der Hydrierung ist im Einklang damit. Allerdings zeigt auch die Base II die gleiche Resistenz. Indes ist das Ausbleiben der Hydrierung auch beim a-Strychninol-Hydrat I mit der ähnlichen Gruppe N.CO.CH:CH beobachtet<sup>4)</sup> worden, und die analog sich kondensierende *iso*-Base der Dihydrostrychnin-Reihe nimmt in der Tat 2 H-Atome auf, verliert auch damit die Reaktionsfähigkeit gegen Benzaldehyd. Ob die bewußte Lückenverbindung

<sup>1)</sup> H. Leuchs u. A. Dornow, B. 68, 2234 [1935].

<sup>2)</sup> H. Leuchs u. H. Beyer, B. 68, 1204 [1935].

<sup>3)</sup> H. Leuchs u. H. Beyer, B. 67, 108 [1934].

<sup>4)</sup> B. 68, 2240 [1935].

auch in den *iso*-Benzal-Derivaten erhalten geblieben ist, ist nicht entschieden. Da auch hier weder Hydrierung noch leichte Oxydation erfolgt, müßte ihr ebenfalls Passivität zugeschrieben werden. Es ist aber auch möglich, daß nach der Kondensation noch die Doppelbindung verschwunden und etwa der Übergang c) → d) erfolgt ist. Denn eine weitere Umwandlung scheint auch beim *iso*-Dihydro-strychnin selbst eintreten zu können. Seine Behandlung mit Natriummethylat bei 100° lieferte ein allerdings amorphes und autoxydables Produkt mit der von +23° in —110° veränderten Drehung. Ein krystallisiertes Isomeres wird späterhin beschrieben. Während weder die Dihydro-brucin-*iso*-Base I, noch II, noch III von Aceton-Permanganat bei 0° angegriffen wird, gelang es beim *iso*-Dihydro-brucin I, bei 20° die Oxydation einzuleiten, und sie dann bei niedrigerer Temperatur bis zum Verbrauch von 10 Äquivalenten weiter zu führen. Man konnte ein krystallisiertes Produkt gewinnen, das aber nur wenig Sauerstoff aufgenommen hatte und in der Tat auch bei Verwendung von nur 2—4 Äquivalenten Bariumpermanganat zu 25—30%, zudem viel reiner entstand. Man isolierte es als Hydrobromid von der Formel C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, HBr mit der Drehung +28° (Salz der Ausgangsbasis: —167°) und gewann auch die freie, stark alkalisch reagierende Base krystallisiert.

Es war also nur ein O-Atom aufgenommen worden. Eine Lückenbindung hätte dieses nur zu einem Äthylenoxyd anlagern können. Ein solches liegt aber nicht vor, da 12-n. HCl bei 100° nicht einwirkt; ebensowenig kommt ein Aminoxyd in Frage, bei der Passivität des Stoffes gegen schweflige Säure oder angeregten Wasserstoff. Auch die alkoholische Gruppe war nicht verändert. Weder war nach dem Schema :C.CH(OH)  $\xrightarrow{-H}$  :C.CO  $\xrightarrow{H_2O}$  :CH.CO<sub>2</sub>H ein Carboxyl entstanden: das Produkt reagiert basisch und ließ sich nicht verestern, noch eine Ketogruppe mit sonstiger Hydratisierung, da Semicarbazid nicht einwirkte. Zudem war der Stoff noch *O*-acetylierbar. Da das so gebildete Acetyl-Derivat im Gegensatz zu dem Ester der *iso*-Base I noch ein aktives H-Atom enthält, kann die Oxydation wohl nur in dem Übergang einer tertiären Methingruppe in :C(OH) bestehen. Allerdings muß dann, da nach der C- und H-Analyse des Essigsäure-esters 2 Acetyle aufgenommen sind, das am tertiären Hydroxyl befindliche als abgespaltene Essigsäure mit Methyl-magnesiumjodid reagiert haben. Die Acetyl-Bestimmung war leider mit der von C und H nicht ganz in Einklang zu bringen; es wurden nur 1.4 Mol. Essigsäure abgespalten. Falls hier das Verfahren nicht versagt, wäre auf das Vorliegen eines Mono- und Di-acetylstoff-Gemisches zu schließen. Der Nachweis des aktiven H-Atoms bzw. die Methan-Entwicklung würde dadurch nicht berührt und die C-Werte auch nicht allzu sehr von einander abweichen. Die Schwerlöslichkeit des Oxydationsproduktes selbst gestattete nicht die Zerewitinoff-Analyse bei ihm.

Auch die Oxydation des *iso*-Dihydro-strychnins (II?) mit Bariumpermanganat in Aceton ließ sich einleiten und bis zum Verbrauch von etwa 8 Äquivalenten weiterführen. Da diese Base aber sicher eine C:C-Bindung enthält, so dürften saure Produkte entstanden sein. Ihre Isolierung aus dem Manganschlamm in definierter Form gelang jedoch nicht. Hingegen lieferte das Aceton-Filtrat etwa 25% basische Krystalle mit der Drehung —60° gegen +6.5% des Ausgangsstoffes. Ihre Analyse deutete auf eine geringe Vermehrung des O-Gehaltes; ihr Schmelzpunkt war derselbe wie der der oxydierten Base, auch bei der Mischprobe. In umständlicher Weise, am

sichersten mit Hilfe der Perchlorate, ließen sich aus der vorliegenden, isomorphen Basen-Mischung größere Mengen von Ausgangs-Base und sehr kleine eines Isomeren davon isolieren. Dieses hatte fast den gleichen Schmp.  $248^{\circ}$  wie jene und ihre Mischung zeigte keine Depression, aber die Drehung in Chloroform war  $-244^{\circ}$  bis  $-250^{\circ}$  gegen  $+6.5^{\circ}$ . Der Stoff ist also sicher verschieden und außer Isomerie käme allenfalls nur noch eine Formel mit 2 H-Atomen weniger in Frage. Der dritte Bestandteil des Gemisches dürfte ein durch Anlagerung von 2 Hydroxylen an die C:C-Bindung der ursprünglichen Base entstandenes Oxydationsprodukt sein. Es konnte nicht isoliert werden.

Wenn der Stoff mit  $\alpha -244^{\circ}$  dem mit  $+6.5^{\circ}$  wirklich isomer ist, muß er schon in dem als einheitlich angesehenen 2. Stoff vorhanden gewesen sein. Da er, auch in Mischung mit ihm, ebenso schmilzt und isomorph krystallisiert, ist sein Nachweis nur schwer zu führen, doch haben wir bei Versuchen linksdrehende Fraktionen erhalten, allerdings in so geringer Menge, daß die endgültige Reindarstellung nicht durchzuführen war. Sie liefert auch nach der Wegoxydation der Hauptmenge der  $+6.5^{\circ}$ -Base nur sehr geringe Mengen des  $-244^{\circ}$ -Stoffes. Vielleicht wird es möglich sein, ihn aus *iso*-Bromdihydrostrychninen<sup>5)</sup> in größerer Ausbeute zu erhalten.

### Beschreibung der Versuche.

#### *iso*-Dihydro-brucin I.

Die Analyse des sog. Hydrats<sup>1)</sup>, das bei  $110^{\circ}$  (und  $130^{\circ}$ ), 15 mm getrocknet war, gab folgende Werte:

C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (396). Ber. C 69.70, H 7.07, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 15.68, H (akt.) 1.  
Gef., 69.48, 69.31, „ 7.14, 7.08, „ „, 1.2.

Für 1 H<sub>2</sub>O mehr ist berechnet: C 66.27, H 7.24, (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 14.97 (nicht 15.33, wie angegeben<sup>6)</sup>). Die gefundenen Zahlen der Autoren<sup>6)</sup> sind:

C 67.83, 66.83, 66.62, 66.75, H 7.22, 7.22, 7.08, 7.20, OCH<sub>3</sub> 15.42.

Über die Art der Trocknung ist nichts gesagt.

Ein Drehungs-Versuch zeigte, daß bei  $100^{\circ}$  kein chemisch gebundenes Wasser abgegeben wird.

$[\alpha]_D^{20} = -169^{\circ}$  bis  $-172^{\circ}$  (lufttrockne Base, Verlust abgerechnet).  
„ =  $-165^{\circ}$  (bei  $110^{\circ}$  getrocknete Base in absolut. Alkohol).

Übereinstimmend mit Wieland und Gumlich fanden wir in dem getrockneten Alkaloid 1 aktives H-Atom, darnach kann ihnen ebenfalls kein Hydrat vorgelegen haben: Ber. 21 ccm CH<sub>4</sub>. Gef. 23.5 ccm CH<sub>4</sub>.

Hingegen verhielt sich das von uns dargestellte *O*-Acetyl-Derivat<sup>1)</sup> in freier Form gegen Methyl-magnesiumjodid in Anisol passiv.

Das HBr-Salz, lange zugespitzte 4-seitige Prismen, Verlust  $100^{\circ}$ , 15 mm: 16.6 %.  
 $[\alpha]_D^{20} = -1.92^{\circ} \times 200 / 2.3 \times 1 = -167^{\circ}$ .

Das Jodmethylat der Base I zeigte in 90-proz. Essigsäure  
 $[\alpha]_D^{15} = -0.49^{\circ} \times 200 / 2.1 \times 1.06 = -43.9^{\circ}$  I.),  $-41.8^{\circ}$  II.),  $-48.1^{\circ}$  III.)

Beim Versuch, aus Base I das Benzal-Derivat zu erhalten, kochte man 1.5 g Base mit 0.45 g Benzaldehyd und 15 ccm absolut. Alkohol, der 0.2 g Natrium gelöst enthielt, 20 Min. Man isolierte ein Harz, das man

<sup>5)</sup> H. Höhne, Dissertat., Berlin 1936.

<sup>6)</sup> H. Wieland u. W. Gumlich, A. 482, 54 [1930].

in ein krystallisiertes Jodmethylethen verwandelte. Es sinterte von 295° an und schäumte bei 305° auf (ohne Vakuum), auch nach dem Umlösen aus Methanol. Nach der Mischprobe und der Drehung —44° (in 90-proz. Essigsäure) lag das Derivat der Base I vor.

### Oxydation des *iso*-Dihydro-brucins I.

10 g getrocknete Substanz löste man in 500 ccm Aceton bei 15—20° und behandelte unter Turbinieren mit 2.5 oder mit 4 Äquival. Bariumpermanganat. (Oxydation mit 2 Äquival. bei 20° und weiteren 8 bei 5—10° war dann am Ende. Sie ergab rein nur dasselbe Produkt.) Der abgesaugte Niederschlag wurde wiederholt mit warmem 50-proz. Alkohol ausgezogen, die Lösungen im Vakuum-Kolben eingedampft und in überschüssiger *n*-HBr aufgenommen. Es fielen etwa 25% breite Prismen eines Hydrobromids. Man löste es aus *n*-HBr um. Schmp. um 65°, nach dem Trocknen Aufschäumen bei etwa 325°.

Verlust bei 100°, 15 mm: 28.3%.

$C_{22}H_{22}O_4N_2$ , HBr (493). Ber. C 55.98, H 5.88,  $(OCH_3)_2$  13.0.  
Gef. „, 55.93, „, 6.14, „, 12.82.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.22^\circ \times 200 / 1.5 \times 1 = +29^\circ \text{ I.), } +27^\circ \text{ II.) (in Wasser).}$$

Das Aceton-Filtrat enthielt noch Ausgangs-Base; bei Oxydation mit 4 Äquiv.  $Ba(MnO_4)_2$  wurden mit *n*-HBr Polyeder isoliert (0.1%), die nach der Analyse und dem Vergleich mit dem Salz der Base III dieses waren.

Es dürfte sich um eine geringfügige Verunreinigung der Base I handeln.

Verlust bei 100°, 15 mm: 15%.

$C_{22}H_{22}O_4N_2$ , HBr (477). Ber. C 57.86, H 6.08. Gef. C 57.37, H 6.00.

$$[\alpha]_D^{20} = +18.5^\circ \text{ (in Wasser).}$$

Aus dem ersten Bromid wurde mit  $NH_3 \cdot CHCl_3$  die freie Base isoliert, die aus Chloroform oder aus Alkohol beim Eindampfen in langen prismatischen Nadeln kam. Beim Erhitzen des Salzes mit *n*-NaOH erhielt man sie in breiteren Prismen, sie schäumten im Linström-Block bei 315° auf. Reaktion stark alkalisch.

Verlust bei 100°, 15 mm: 12.7, 13.8%.

$C_{22}H_{22}O_4N_2$  (412). Ber. C 66.98, H 6.79. Gef. C 66.48, H 6.91.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.32^\circ \times 200 / 1.400 \times 1.5 = +59.5^\circ \text{ (in Chloroform) I.), } +63.5^\circ \text{ II.).}$$

**Negative Versuche:** Man behandelte mit heißer wäßriger schwefliger Säure; mit Wasserstoff bei Gegenwart von 2 Mol. Essigsäure und 70% Platinoxyd; mit Semicarbazid-Salz bei 100°; 5 Stdn. mit 20 R.-Tln. 12-*n*. HCl im Rohr bei 100°; mit methanolischer Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade. Man isolierte in allen Fällen das Ausgangs-Material bzw. dessen Chlorid mit  $[\alpha]_D^{20} = +27^\circ$ .

**O-Acetyl-Derivat:** Man erhitzte 1 g freie Base mit 5 ccm Acetanhydrid und 0,5 g Acetat 1 Stde. auf 100°. Die braune Lösung dampfte man im Vakuum-Kolben ein, nahm den Rest in Eiswasser auf, setzte Bicarbonat zu und zog mit Chloroform aus. Dessen Rückstand krystallisierte man 2-mal aus Aceton unter Einengen zu Nadeln um: Schmelzen unter Aufschäumen bei 260—265°.

Verlust bei 100°, 15 mm: 9.9%.

$C_{22}H_{22}O_4N_2$  (454). Ber. C 66.08, H 6.61, N 6.17,  $(C_2H_5O)_2$  9.47, H (akt.) 1.

$C_{22}H_{22}O_4N_2$  (496). „, „, 65.32, „, 6.44, „, 5.65,  $(C_2H_5O)_2$  17.33, „, „, 1.

Gef. C 65.37, 65.52, H 6.84, 7.04, N 6.06, 6.3,  $C_8H_{10}O$  12.9, 12.9, 12.2, H (akt.) 0.82, 1.3.

60 % Mono- und 40 % Diacetyl-Derivat:

Ber. C 65.79, H 6.54, N 5.96,  $C_8H_{10}O$  12.62.

$[\alpha]_D^{20} = +0.24^\circ \times 100/0.825 \times 1.5 = +39^\circ$  I.,  $+40.8^\circ$  II.) (in Chloroform).

Oxydation der iso-Base I durch Chromsäure:  $\frac{1}{200}$  Mol wurde in 65 ccm 3.6-n.  $H_2SO_4$  mit 36 Äquival.  $CrO_3$  behandelt. Die letzten 2 waren erst nach 1.5 Stdn. verbraucht. Die wie sonst erhaltene schwach barium-haltige Endlauge gab, mit  $HClO_4$  und Aceton versetzt, langsam Prismen. Man goß von ihnen ab und brachte sie auf die Tonplatte, die man sofort in den Exsiccator legte. Der in Wasser leicht lösliche Stoff war Ba- und Cl-frei.

Verlust bei  $120^\circ$ , 15 mm: 10%.

Gef. C 55.09, H 5.96 (M.).

Mögliche Formel:  $C_{15}H_{20}O_8N_2$  (324). Ber. C 55.56, H 6.19.

### Umlagerungen und Kondensationen mit Benzaldehyd.

Der Übergang des iso-Dihydro-brucins II in die iso-Base I durch Natriummethylat ist schon beschrieben<sup>1)</sup>. Wir erhielten nun über das Sulfat Ausbeuten bis zu 90%. Das Isomere III wurde nur in sehr geringen Mengen beobachtet, da es selbst nicht beständig ist.

0.6 g der Base III wurden in 12 ccm absol. Alkohol, der 0.24 g Natrium gelöst enthielt, 15 Min. gekocht und abgedampft. Man isolierte dann das Isomere I als Sulfat und gewann durch  $NH_3$ -Fällung nur wenig Base III zurück.

1.5 g iso-Dihydro-brucin II (Schmp. 216°) gaben in 25 ccm absol. Alkohol mit 0.45 g Benzaldehyd und Äthylat aus 0.2 g Natrium sofort eine tiefgelbe Lösung, die man 10 Min. erhitzte. Man isolierte weiter mit Chloroform ein Harz, das in Methanol mit Methyljodid das früher beschriebene iso-Benzal-dihydrobrucin-Jodmethylat lieferte. Schmp. 195° und 264°<sup>7)</sup>.

0.4 g des Isomeren III reagierten nicht bei 20 Min. langem Kochen mit 0.15 g Benzaldehyd in 8 ccm Alkohol, der 0.15 g Natrium gelöst enthielt. Das mit Chloroform isolierte Produkt gab ein Jodmethylat, das mit dem Derivat der Base I identisch war: Schmp. 305—310°. Es war also nur Umlagerung erfolgt.

### iso-Dihydro-brucin III.

Zerewitinoff-Analyse: Gef. H (akt.) ungef. 1.

Die Base war in Anisol nicht ganz gelöst.

Das Hydrobromid ist in Wasser und n-HBr schwer löslich und bildet charakteristische Tetraeder und Polyeder, die sich von 260° an bräunen, aber bis 330° noch nicht aufgeschäumt haben.

$[\alpha]_D^{20} = +0.09^\circ \times 100/0.515 \times 1 = +17.5^\circ$ .

Das freie Acetyl-Derivat<sup>1)</sup> der Base III enthielt keinen aktiven Wasserstoff: Gef. 0.2 Mol.  $CH_4$ .

<sup>7)</sup> B. 68, 1207 [1935].

Hydrerung: 1 MM. Base III nahm in 10 ccm Wasser und 2 ccm *n*-Essigsäure mit 80 mg Platin in 5 Stdn. keinen Wasserstoff auf.

Oxydation: Der Stoff III war bei 0° gegen Permanganat in Aceton beständig. Für präparative Versuche bei 20° war die Löslichkeit zu gering.

36 Äquival. Chromsäure lieferten sehr geringe Mengen Krystalle: Gef. C 57.47, H 5.95 (M).

Eine mögliche Formel ist:  $C_{16}H_{20}O_6N_2$  (336). Ber. C 57.15, H 5.96.

### *iso*-Dihydro-strychnin.

Aktives H-Atom: 496 mg gaben 31 ccm  $CH_4$  statt der für 1 H berechneten 35 ccm.

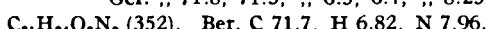
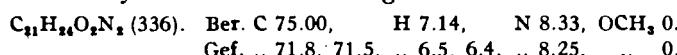
Acetyl-Derivat: Die bei 202° schmelzende Base hatte:  $[\alpha]_D^{20} = +0.40^\circ \times 100/1.13 \times 1.06 = +33.5^\circ$  (in 90-proz. Essigsäure).

*iso*-Benzal-Derivat: 1 g Base kochte man in 50 ccm Alkohol mit 0.4 g Benzaldehyd und 0.45 g Äthylat 10 Min. unter Rückfluß. Man behandelte mit *n*-Bicarbonat und Chloroform, dessen Rückstand aus Aceton farblos krystallisierte. Ausbeute sehr gut. Nach dem Schmp. 186° lag das *iso*-Benzal-dihydro-strychnin<sup>8)</sup> vor: Mischprobe.

Umlagerung: 0.5 g Base wurden mit 0.3 g Natrium in 3 ccm Methanol 5 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Das mit Chloroform isolierte Produkt krystallisierte weder aus Aceton, noch in Form von Salzen oder Derivaten. Das lufttrockne Pulver hatte:

$$[\alpha]_D^{20} = -0.60^\circ \times 200/1.37 \times 0.8 = -110^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

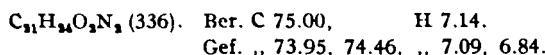
Nach der Analyse war Sauerstoff aufgenommen worden.



Die Permanganat-Oxydation gab nichts Brauchbares.

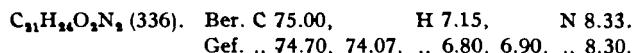
### Isolierung eines Isomeren des *iso*-Dihydro-strychnins (II?) bei der Permanganat-Oxydation.

10 g Base löste man in 5 l warmem Aceton, kühlte auf 20° und oxydierte zuerst bei dieser Temperatur, dann bei 5° mit Bariumpermanganat, im ganzen mit 8 Äquival. Die Reaktion kam ziemlich zum Stehen. Nur das Aceton-Filtrat und Wasch-Aceton lieferten Krystalle: 20—30%. Der Schmp. war 248°, Mischprobe mit Ausgangsbase ebenso,  $\alpha = -48^\circ$  bis  $-60^\circ$  (in Chloroform) statt  $+6.5^\circ$ .



Durch häufiges Umlösen des Stoffes aus Methanol (grünlche Lösungen) erhielt man bisweilen einige cg  $-244^\circ$  oder  $-250^\circ$  drehende 4-seitige farblose Täfelchen vom Schmp. 248°. Mischprobe mit ursprünglicher Base negativ. In Methanol und Chloroform schwerer löslich.

Kaum Verlust 120°, 15 mm.



<sup>8)</sup> H. Leuchs u. H. Beyer, B. 67, 118 [1934]; Journ. chem. Soc. London 1928, 966: „Dihydro-isostrychnin  $-250^\circ$  — reagiert anscheinend nicht mit Benzaldehyd“.

Der hohe Drehwert ließ sich jedoch so nicht immer erreichen. Ein besseres Verfahren scheint darin zu bestehen, daß man das Perchlorat aus reinem Wasser krystallisiert, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, von etwa gefallenem Harz abgießt und mit Chloroform extrahiert. Dessen Rückstand läßt sich dann aus Methanol zu guten Präparaten umlösen; das Perchlorat der Base wurde nicht krystallisiert erhalten.

### Hydriertes iso-Dihydro-stychnin.

Schmp. der aus Benzol krystallisierten freien Base: 228°.

Aktives H-Atom: 520 mg gaben mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Anisol Methan:

Ber. für 1 H (akt.) 36 ccm. Gef. 35 ccm.

Drehung:  $[\alpha]_D^{20} = -0.22^\circ \times 200/1.75 \times 1.06 = -23.7^\circ$  (in 90-proz. Essigsäure).

Jodmethylat: Prismen aus Methanol; Schmp. um 310° (unter Aufschäumen).

$[\alpha]_D^{20} = -5^\circ$  (1.5 % in 90-proz. Essigsäure).

Versuch, mit Benzaldehyd zu kondensieren: 0.2 g Base reagierten nicht mit 7 cg Aldehyd bei Gegenwart von 15 cg Natriumäthylat in 5 ccm siedendem absol. Alkohol. Man gewann das Jodmethylat der Ausgangsbase:  $[\alpha]_D^{20} = -5.5^\circ$  (wie oben).

Acetyl-Derivat: Die freie Base aus 1 g Perchlorat hielt man mit 0.5 g Acetat und 5 ccm Anhydrid 1 Stde. bei 100°. Man dampfte im Vakuum-Kolben ein und zog das Acetat des Derivates nach Zugabe von Wasser mit Chloroform aus. Dessen Rest gab mit  $n\text{-HClO}_4$  beim Reiben das entsprechende Salz in Prismen. Schmp. um 60°, Aufschäumen bei 105°.

Verlust bei 100° (u. 120°), 15 mm: 9.7 %.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2\text{HClO}_4$  (480.5). Ber. C 57.44, H 6.04,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  8.96.  
Gef. , , 57.03, , 6.02, , 9.03.

$[\alpha]_D^{20} = -0.02^\circ \times 200/1.46 \times 1.06 = -2.6^\circ$  (in Eisessig).

## 335. J. Löbering: Die Kinetik der Reaktionen polymerer Aldehyde, I. Mitteil.: Die Lösungsgeschwindigkeit von Paraformaldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 10. Juni 1936.)

Obwohl die Konstitution der Polymeren des Formaldehyds hauptsächlich durch die umfassenden Arbeiten von Staudinger und seinen Schülern<sup>1)</sup> aufgeklärt worden ist, begegnet man doch noch vielfach geteilten Ansichten über die Reaktionsweise dieser Polymeren. Es soll deshalb im folgenden versucht werden, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionskinetik der Polyoxymethylene-dihydrate und später auch anderer polymerer Aldehyde zu liefern.

Dabei möchte ich gleich vorausschicken, daß die Art der Problemstellung es bedingt, auch schon bekannte Tatsachen nochmals — aber auf anderem Wege — zu beweisen, um ein möglichst lückenloses Material zusammen-

<sup>1)</sup> Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeiten Staudingers findet man im „Buch“ und in der zusammenfassenden Arbeit A. 174, 145—275 [1929].