

Verhältnis günstig sind. Die Bildung des Esterchlorids wird in erster Linie durch eine höhere Reaktionstemperatur begünstigt. Für die rein autoxydative Bildung von Phosphoroxychlorid nach Gleichung (2) ist anscheinend vor allem eine hohe Phosphortrichlorid-Konzentration maßgebend.

Äthan-phosphonsäure-dianilid wurde erhalten aus dem Chlorid und überschüss. Anilin. Aus heißem Methanol Nadelchen vom Schmp. 148–149°.

$C_{14}H_{17}ON_2P$  (260.3) Ber. N 10.76 P 11.90 Gef. N 10.78 P 11.47

Propan-phosphonsäure-dichlorid: Diese Substanz wurde sowohl in der beim Äthan-phosphonsäure-chlorid beschriebenen Druckapparatur bei Raumtemperatur als auch bei gewöhnl. Druck durch Umsetzung von Propan-Phosphortrichlorid-Mischungen mit Sauerstoff bei etwa –30 bis –40° dargestellt. Ausbeuten, bez. auf umgesetztes Phosphortrichlorid: 30–35%. Das Isomerengemisch von Propan-phosphonsäure-(1)- und Propan-phosphonsäure-(2)-dichlorid siedet bei 9 Torr etwa zwischen 62 und 64°.

$C_3H_7OCl_2P$  (161.0) Ber. Cl 44.05 P 19.24 Gef. Cl 43.82 P 18.85

n-Butan-phosphonsäure-dichlorid: Durch eine Mischung aus 1 l flüss. n-Butan und 250 ccm Phosphortrichlorid wurde bei gleichzeitiger Kühlung mit einem Kältegemisch Sauerstoff bei etwa –5° mittels einer Glasfritte bis zur Beendigung einer erkennbaren Umsetzung durchgeleitet. Zur Aufarbeitung wurde das überschüss. Butan in eine Vorlage für einen weiteren Ansatz übergetrieben, das Phosphoroxychlorid abdestilliert und schließlich das Butan-phosphonsäure-dichlorid i. Vak. destilliert. Das erhaltene Isomerengemisch bildet nach nochmaligem Fraktionieren eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>3.5</sub> 68–70°. Ausb. 115 g, d. s. etwa 45% d. Th., bez. auf umgesetztes Phosphortrichlorid im Sinne der Gleichung (3).

$C_4H_4OCl_2P$  (175.0) Ber. Cl 40.52 P 17.70 Gef. Cl 40.07 P 17.60

Die Substanz wird leicht zu Salzsäure und Butan-phosphonsäure hydrolysiert, die einen farblosen, nicht kristallisierenden Sirup bildet.

Man kann die Herstellung des Butan-phosphonsäure-chlorids vorteilhaft auch in einem kontinuierlichen Verfahren durchführen.

### 3. Hans-G. Boit: Emde-Spaltungen in der sek. Isopseudobrucin-Reihe (V. Mitteil. über Strychnos-Alkaloide)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin]

(Eingegangen am 17. September 1951)

Im Gegensatz zu Natriumamalgam und katalytisch erregtem Wasserstoff bewirkt Natriummethylat beim *N*-Methyl-*sek.* pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat keine Öffnung des Oktamethylenimin-Ringes, sondern eine Aufspaltung der Ätherbrücke. Das entstehende Isojodmethylat wird durch katalytisch erregten Wasserstoff und durch Natriumamalgam zu tertiären *chano*-Basen abgebaut.

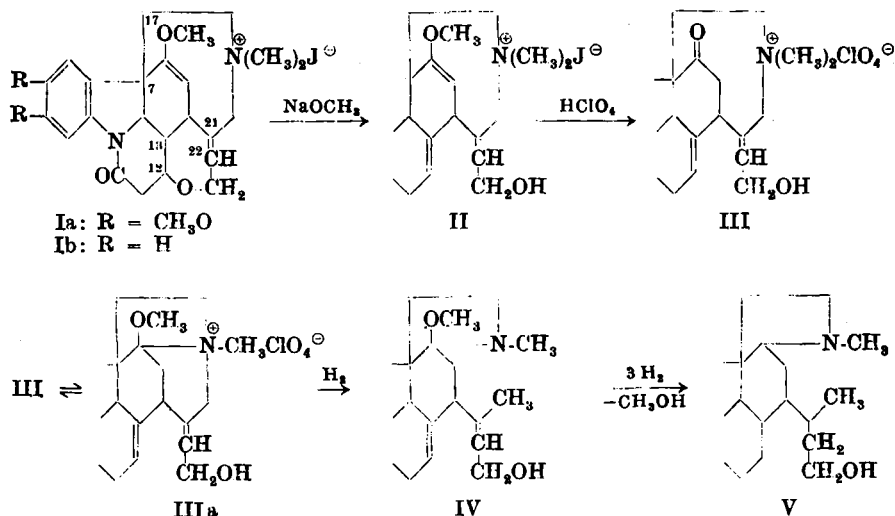
Wie in der IV. Mitteilung<sup>1)</sup> gezeigt worden ist, erfahren *N*-Methyl-*sek.* pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (Ia) und die entsprechende Verbindung der Pseudostrychnin-Reihe (Ib)<sup>2)</sup> durch Natriumamalgam und katalytisch erregten Wasserstoff normale Emde-Spaltungen zu tertiären *chano*-Basen. Natriummethylat hingegen bewirkt bei dem letztgenannten Salz (Ib)

<sup>1)</sup> B. 84, 923 [1951].

<sup>2)</sup> Dargestellt aus *N*-Methyl-*sek.* pseudobrucin-jodmethylat bzw. *N*-Methyl-*sek.* pseudostrychnin-jodmethylat durch Behandlung mit Natriummethylat und nachfolgende Anlagerung von Methyljodid.

keine Öffnung des Oktamethylenimin-Ringes, sondern eine Umlagerung zu einem isomeren Jodmethylat mit unverändertem Methoxyl- und *N*-Methyl-Gehalt<sup>3)</sup>. Für diese Isomerisierung wurde die Wanderung einer Doppelbindung oder eine der Strychnin-Isostrychnin-Umlagerung entsprechende Aufspaltung der Ätherbrücke in Betracht gezogen; der Wasserstoff-Verbrauch bei der Hydrierung des Isojodmethylats schien für die zweite Möglichkeit zu sprechen<sup>4)</sup>, doch scheiterte eine nähere Untersuchung an der außerordentlichen Schwerlöslichkeit der Verbindung.

Das analog erhältliche Isojodmethylat der Pseudobrucin-Reihe ( $C_{25}H_{30}O_5N_2 \cdot CH_3J$ ) besitzt in dieser Hinsicht günstigere Eigenschaften und ist dadurch weiteren Umsetzungen zugänglich, die beweisen, daß es sich von dem Jodmethylat Ia strukturell nur durch die Öffnung des Ätherringes unterscheidet und die Konstitution II des *N*-Methyl-*sek*.isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylats besitzt. Entsprechend seiner Enoläther-Natur liefert es bei der Hydrolyse mit Perchlorsäure ein quartäres Salz  $C_{24}H_{28}O_5N_2 \cdot CH_3ClO_4$  mit nur

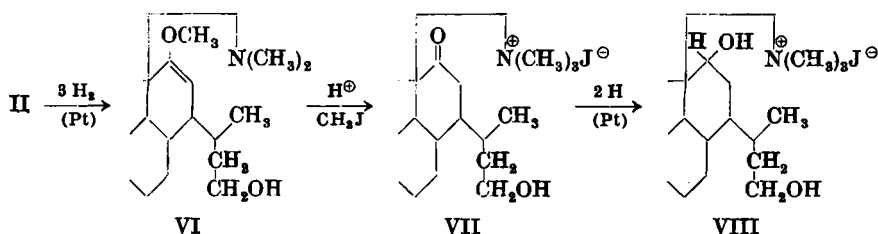


mehr zwei (den am aromatischen Kern haftenden) Methoxygruppen, welches leicht ein Acetyl-Derivat bildet und als *N*-Methyl-*sek*.isopseudobrucin-methylperchlorat (III) zu formulieren ist. Dieses Salz nimmt bei der katalytischen Hydrierung 4 Moll. Wasserstoff auf und geht dabei praktisch vollständig in ein (nicht kristallisiertes) Gemisch tertiärer Basen über. Man kann annehmen, daß es sich im wesentlichen um nach der Reaktionsfolge  $III \rightleftharpoons IIIa \rightarrow IV \rightarrow V$  gebildete stereoisomere *N*-Methyl-hexahydro-*chano*-isobrucine (V) handelt, da auf analogem Wege *N*-Methyl-desoxyvomycinium-Salz (Teilformel III mit H an Stelle von OH) in entsprechende stereoisomere Basen  $C_{22}H_{30}O_2N_2$  übergeführt wird<sup>5)</sup>.

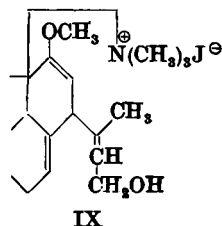
<sup>3)</sup> H. Leuchs, B. 70, 2455 [1937].    <sup>4)</sup> H. Leuchs, B. 71, 660 [1938].

<sup>5)</sup> R. Huisgen, H. Wieland u. H. Eder, A. 561, 193 [1949].

Das Isojodmethylat II verbraucht bei der katalytischen Hydrierung 3 Moll. Wasserstoff und geht unter Emde-Spaltung sowie Absättigung der C<sup>21</sup>-C<sup>22</sup>- und der C<sup>12</sup>-C<sup>13</sup>-Doppelbindung in eine (nicht kristallisierte) Base VI (*N,N*-Dimethyl-hexahydro-*chano*-sek.isopseudobrucin-enolmethyläther) über, die sich durch Erhitzen mit Mineralsäure (Verseifung der Enoläther-Gruppe) und nachfolgende Umsetzung mit Methyljodid in ein als *N,N*-Dimethyl-hexahydro-*chano*-sek.isopseudobrucin-jodmethylat (VII) zu bezeichnendes, acetylierbares Jodmethylat C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J umwandeln läßt. Dieses Salz verbraucht bei der Hydrierung ein weiteres Mol. Wasserstoff, welches offenbar die Keto-Gruppe reduziert; dem Hydrierungsprodukt (C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J) ist daher die Konstitution VIII eines *N,N*-Dimethyl-oktahydro-*dichano*-isopseudobrucin-jodmethylats zuzuschreiben.



Die Umsetzung des Isojodmethylats II mit Natriumamalgam führt zu einem Basengemisch, aus dem durch Behandlung mit Methyljodid in 40-proz. Ausbeute ein Jodmethylat C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J mit je drei Methoxy- und *N*-Methyl-Gruppen erhalten wird. Es muß also wiederum eine Emde-Spaltung erfolgt sein, und, sofern die Reaktion ohne Verschiebung von Doppelbindungen verläuft, wird man das Salz als *N,N*-Dimethyl-dihydro-*chano*-sek.isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (IX) zu formulieren haben. Auffallend ist seine intensiv rote Farbreaktion beim Erhitzen mit starker Salzsäure, wie sie bei keiner anderen der in dieser und der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Verbindungen beobachtet wird.



Ganz ungewöhnlich verläuft die katalytische Hydrierung des Jodmethylats IX in wäßriger Lösung. Es geht hierbei unter Aufnahme von 4 Moll. Wasserstoff zu über 70% in ein acetylierbares quartäres Jodid der Zusammensetzung C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J über, welches nur mehr 2 Methoxy- und 2 *N*-Methyl-Gruppen enthält. Nicht nur die Deutung dieser Reaktion, sondern auch die Aufstellung einer befriedigenden Konstitutionsformel für das erhaltene Jodmethylat bereiten erhebliche Schwierigkeiten. Ein V-Jodmethylat, dessen Bildung aus IX unter gewissen Voraussetzungen verständlich wäre, entspricht nur einer Bruttoformel C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>J; man wird somit, da für eine Reduktion der Lactam-Gruppe oder des aromatischen Kerns keine Anzeichen vorliegen, für den Verbleib der beiden restlichen Wasserstoffatome die reduktive Aufspaltung einer C-C-Bindung in Betracht ziehen müssen. Tatsächlich weist das

Ergebnis der Kuhn-Roth-Bestimmung (1.1 Moll. Essigsäure) auf das Vorliegen zweier *C*-Methyl-Gruppen in dem fraglichen Jodmethylat hin<sup>6)</sup>, von denen eine durch Aufspaltung einer Gruppierung  $>\text{CH}\cdot\text{CH}_2-$  entstanden sein könnte<sup>7)</sup>.

Unterwirft man an Stelle des Jodmethylats IX das aus dem Isojodmethylat II und Natriumamalgam gewonnene Basengemisch (in dem also die IX zugrunde liegende tertiäre Base zu mindestens 40% enthalten sein muß) der katalytischen Hydrierung in nahezu neutraler Lösung und behandelt danach mit Methyljodid, so läßt sich als einziges kristallisiertes Produkt das oben beschriebene Jodmethylat VII mit 25-proz. Ausbeute isolieren. Offenbar ist hierbei nach der Hydrierung trotz der Abwesenheit stärkerer Säure eine Hydrolyse der Enoläther-Gruppe erfolgt.

### Beschreibung der Versuche

*N*-Methyl-*sek.*isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (II): 2.0 g *N*-Methyl-*sek.*pseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (Ia)<sup>1)</sup> in 45 ccm Methanol erhitzt man mit der Lösung von 0.85 g Natrium in 20 ccm Methanol 10–12 Min. unter Rückfluß, wobei das Salz in Lösung geht, und danach noch 5 Min. im offenen Kolben. Die hierdurch auf das halbe Vol. eingeeengte Lösung scheidet während des Erhaltens 1.7 g kurze domatische Prismen und Polyeder vom Schmp. 264–265° (Zers.) ab; bei schnellem Abkühlen erhält man an ihrer Stelle verfilzte Nadeln vom Schmp. 223° (Zers.). Der Schmelzpunkt der kurzen Prismen und Polyeder erhöht sich durch Umlösen aus 120 ccm Methanol unter Einengen auf dem Dampfbad bis zur Kristallisation auf 267 bis 268° (Zers.). Kein Verlust bei 100°/15 Torr.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}$  (580.5) Ber. C 53.80 H 5.73  $3\text{OCH}_3$  16.04  $2\text{N}\cdot\text{CH}_3$  5.18

Gef. C 53.86 H 5.81  $\text{OCH}_3$  15.99  $\text{N}\cdot\text{CH}_3$  4.75

Löst man die kurzen Prismen und Polyeder in der nötigen Menge siedenden Methanols und kühlt ab, ohne einzuengen, so kristallisieren verfilzte Nadeln vom Schmp. 224° (Zers.). Verlust bei 100°/15 Torr 3.8–4.9%.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}$  (580.5) Ber. C 53.80 H 5.73 Gef. C 53.60 H 6.01

Die tiefschmelzenden Nadeln lassen sich durch Lösen in heißem Methanol, worin sie ziemlich leicht löslich sind, und Eindampfen bis zur beginnenden Kristallisation wieder in die hochschmelzenden kurzen Prismen und Polyeder umwandeln.

Das Methylperchlorat fällt aus der heißen wäBr. Lösung beider Formen des Jodmethylats auf Zusatz von  $2n$   $\text{NaClO}_4$  in kurzen Prismen und Polyedern, teilweise auch rechteckigen Täfelchen, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 298° (Zers., Linström-Block) schmelzen.

*N*-Methyl-*sek.*isopseudobrucin-methylperchlorat (III): 0.8 g *N*-Methyl-*sek.*isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (II) erhitzt man mit 20 ccm  $n$   $\text{HClO}_4$  1 Stde. auf dem Dampfbad und stumpft danach die Säure mit Ammoniak ab, worauf sich in der Kälte langsam Kristalle abscheiden, die man aus 15 ccm Wasser unter Zusatz von Aktivkohle zu 0.65 g Prismen umlöst. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus 10 Tln. Wasser erweichen sie ab 215° zu einem Harz, das bei 245–246° braunrot aufschäumt. Verlust bei 100°/15 Torr 3.9%; ber. für 1  $\text{H}_2\text{O}$  3.2%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$  (539.0) Ber. C 55.71 H 5.80  $2\text{OCH}_3$  11.52

Gef. C 55.68 H 5.85  $\text{OCH}_3$  11.44

<sup>6)</sup> Das in der IV. Mitteil. beschriebene *N,N*-Dimethyl-hexahydro-*dichano*-pseudobrucin-*B*-hydrojodid, welches nur eine *C*- $\text{CH}_3$ -Gruppe enthält, lieferte bei der Kuhn-Roth-Bestimmung 0.58 Mol. Essigsäure.

<sup>7)</sup> Die  $\text{C}^1$ - $\text{C}^{17}$ -Bindung kann nach dem Ergebnis der *N*-Alkyl-Bestimmung nicht aufsprengt sein.

Das Salz geht beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol unter Rotfärbung sofort in Lösung; nach dem Zusatz von Wasser zieht Chloroform nur eine sehr geringe Menge dunkles basisches Harz aus.

Acetyl-Derivat: Man erhitzt 0.5 g getrocknetes Methylperchlorat III mit 10 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. auf dem Dampfbad, destilliert das Anhydrid i. Vak. ab und behandelt den Rückstand mit 15 ccm heißem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumperchlorat. In der Kälte fallen 0.5 g flache, schräg abgeschnittene Prismen und längliche 6seitige Täfelchen, die nach dem Umkristallisieren aus 80 Tln. Wasser gegen 256° sintern und bei 259–260° (Zers.) schmelzen. Verlust bei 100°/15 Torr 4.9–5.3%; ber. für 1.5 H<sub>2</sub>O 4.5%.

C<sub>27</sub>H<sub>33</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl (581.0) Ber. C 55.81 H 5.73 CH<sub>3</sub>CO 7.41  
Gef. C 55.64 H 5.77 CH<sub>3</sub>CO 7.42

Hydrierung: 1 mMol Methylperchlorat III in 60 ccm Wasser nimmt bei Zimmertemp. i. Ggw. von 100 mg Platinoxid innerhalb von 4 Stdn. etwas mehr als 4 mMol Wasserstoff auf, davon 3 mMol ziemlich schnell. Chloroform entzieht der ammoniakalisch gemachten Lösung praktisch das gesamte Produkt als farbloses, in Aceton schwer lösliches Harz.

Das Acetyl-Derivat verbraucht bei der analog durchgeführten Hydrierung 4.5–5 mMol Wasserstoff und liefert ein acetonlösliches Harz.

N.N-Dimethyl-hexahydro-*chano*-sek. isopseudobrucin-jodmethylat (VII): a) Man hydriert 2.3 g (4 mMol) N-Methyl-*sek.* isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (II); hoch- oder tiefschmelzende Form) in 100 ccm Wasser bei Zimmertemp. i. Ggw. von 2 × 100 mg Platinoxid, wobei ziemlich langsam etwa 4 × 3 mMol Wasserstoff verbraucht werden. Chloroform entzieht der ammoniakalisch gemachten Lösung eine harzige Base (VI), die man mit 16 ccm nHClO<sub>4</sub> kocht und ½ Stde. auf dem Dampfbad beläßt. Man macht wieder ammoniakalisch, extrahiert die nunmehr verseifte Base mit Chloroform und erhitzt dessen Verdampfungsrückstand 6 Stdn. mit 5 ccm Methanol und 25 ccm Methyljodid unter Rückfluß. Das nach dem Abdestillieren erhaltene Produkt kristallisiert beim Anreiben mit Aceton in 1.1 g Nadeln vom Schmp. um 195°; durch Umlösen aus 25 ccm Methanol oder besser 1 l Aceton unter Einengen erhält man nadelförmige Prismen, die gegen 200° erweichen und bei 202–205° zu farblosem Harz schmelzen.

Kaum Verlust bei 100°/15 Torr (Präp. aus Aceton).

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>J (586.5) Ber. C 53.24 H 6.70 2OCH<sub>3</sub> 10.58 3N-CH<sub>3</sub> 7.69  
Gef. C 53.14, 53.08 H 6.88, 6.77 OCH<sub>3</sub> 10.65, 10.51 N-CH<sub>3</sub> 7.30

b) Man schüttelt 1.0 g N-Methyl-*sek.* isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (II) in 60 ccm Wasser mit 6 g 5-proz. Natriumamalgam 15 Stdn. bei Zimmertemp., nimmt die entstandene Base in Chloroform auf, löst sie nach dessen Verdampfen in 20 ccm kalter 0.2 n CH<sub>3</sub>·CO<sub>2</sub>H, stumpft die Säure mit verd. Natronlauge ab unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol und hydriert bei Zimmertemp. i. Ggw. von 80 mg Platinoxid, wobei mit abnehmender Geschwindigkeit etwa 75 ccm Wasserstoff verbraucht werden. Ammoniak fällt aus der Lösung eine harzige Base, die man in Chloroform aufnimmt und nach dem Eindampfen 12 Stdn. mit 2 ccm Methanol und 12 ccm Methyljodid unter Rückfluß kocht. Der nach dem Abdestillieren erhaltene Rückstand liefert bei der Behandlung mit 6 ccm Aceton 0.25 g nadelförmige Prismen, die nach 2 maligem Umkristallisieren aus 200 ccm Aceton (unter Einengen) für sich und im Gemisch mit dem nach a) dargestellten Präparat gegen 198° erweichen und bei 202–204° in ein farbloses Harz übergehen. Kaum Verlust bei 100°/15 Torr.

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>J (586.5) Ber. C 53.24 H 6.70 2OCH<sub>3</sub> 10.58 3N-CH<sub>3</sub> 7.69  
Gef. C 53.20, 53.35 H 6.90, 6.85 OCH<sub>3</sub> 10.75 N-CH<sub>3</sub> 7.27

Acetyl-Derivat: 0.2 g nach Vorschrift a) dargestelltes Jodmethylat erhitzt man mit 12 ccm Acetanhydrid 4 Stdn. auf dem Dampfbad, wobei das Salz in Lösung geht, destilliert das Anhydrid i. Vak. ab, zum Schluß unter Zusatz von Wasser und danach Methanol, behandelt den Rückstand mit Aceton und löst ihn nach dessen Verdampfen

in 3 ccm heißem absol. Alkohol. In der Kälte kristallisieren 0.17 g feine Prismen, die nach dem Umlösen aus wenig absol. Alkohol und anschließendem Trocknen (80°/15 Torr) ab 150° allmählich erweichen und oberhalb 170° farblos-schaumig werden. Verlust bei 80°/15 Torr 5.7–6.5%; ber. für  $1\text{ C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$  6.8%.

$\text{C}_{28}\text{H}_{41}\text{O}_6\text{N}_2\text{J}$  (628.5) Ber.  $\text{CH}_3\text{CO}$  6.85 Gef.  $\text{CH}_3\text{CO}$  6.83

*N.N*-Dimethyl-oktahydro-*dichano*-isopseudobrucin-jodmethylat (VIII): Man hydriert 0.29 g ( $\frac{1}{2}$  mMol) *N.N*-Dimethyl-hexahydro-*chano*-*sek.* isopseudobrucin-jodmethylat (VII) in 15 ccm Wasser bei Zimmertemp. i. Ggw. von 60 mg Platin-oxyd, wobei innerhalb von 30 Min.  $\frac{1}{2} \times 1.2$  mMol Wasserstoff verbraucht werden. Nach dem Eindampfen i. Vak., zum Schluß unter Zusatz von Methanol, hinterbleibt ein Harz, das bei der Behandlung mit 5 ccm Aceton, worin es sich kaum löst, bald kristallisiert: 0.25 g nadelförmige Prismen, die nach dem Umlösen aus 25 ccm Alkohol oder 400 ccm Aceton (unter Einengen) bei 286–287° (Zers.) schmelzen. In Wasser ist das Salz leicht löslich. Verlust bei 100°/15 Torr 2.5% (Präp. aus Aceton).

$\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}$  (588.5) Ber. C 53.06 H 7.02 Gef. C 53.06 H 7.12

*N.N*-Dimethyl-dihydro-*chano*-*sek.* isopseudobrucin-enolmethyl-äther-jodmethylat (IX): 2.0 g *N*-Methyl-*sek.* isopseudobrucin-enolmethyl-äther-jodmethylat (II) in 120 ccm Wasser schüttelt man mit 12 g 5-proz. Natrium-amalgam 15 Stdn. bei Zimmertemp., zieht die entstandene Base mit Chloroform aus und erhitzt sie nach dessen Verdampfen mit 3 ccm Methanol und 20 ccm Methyljodid 24 Stdn. unter Rückfluß. Man destilliert ab, löst den Rückstand in 20 ccm heißem absol. Alkohol, filtriert über Aktivkohle und läßt erkalten, wobei sich 1.1 g gelbe Nadeln abscheiden. Man löst diese aus absol. Alkohol und danach ein- bis zweimal aus 100 ccm Aceton (unter Einengen) zu 0.8 g farblosen nadelförmigen Prismen um, die ab 240° allmählich zu einem braungelben Harz erweichen, welches gegen 270° schaumig wird.

Verlust bei 100°/15 Torr 3.7–4.7% (Präp. aus Aceton) bzw. 5.4% (Präp. aus Alkohol).

$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_5\text{N}_2\text{J}$  (596.5) Ber. C 54.36 H 6.25  $3\text{OCH}_3$  15.61  $3\text{N-CH}_3$  7.56  
Gef. C 54.21, 54.48 H 6.16, 6.26  $\text{OCH}_3$  15.66, 15.49  $\text{N-CH}_3$  6.84

Das Salz löst sich klar in 5n bis 10n HCl; erwärmt man diese Lösung einige Min. auf dem Dampfbad, so tritt intensive Rotfärbung ein, die beim Alkalischemachen nach Gelb umschlägt; eine Farbaufhellung nach Gelb beobachtet man auch nach dem Einbringen von Zink. Beim Eindampfen der roten Lösung i. Vak. hinterbleibt ein roter Lack, der in 50-proz. Essigsäure bei Ggw. von Platinoxid kaum Wasserstoff aufnimmt.

Jodmethylat  $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$ : 0.6 g (1 mMol) getrocknetes *N.N*-Dimethyl-dihydro-*chano*-*sek.* isopseudobrucin-enolmethyläther-jodmethylat (IX) löst man unter Zusatz von wenig Alkohol in 40 ccm Wasser und hydriert bei Zimmertemp. i. Ggw. von 90 mg Platinoxid, wobei innerhalb von 4 Stdn. etwas mehr als 4 mMol Wasserstoff aufgenommen werden. Die schwachen Amin-Geruch aufweisende Lösung wird ammoniakalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt, das nach dem Verdampfen nur wenige mg Rückstand, im wesentlichen das nachstehend beschriebene Jodid, hinterläßt. Die wäßr. Schicht dampft man i. Vak. ein, zum Schluß unter Zusatz von Methanol, und verreibt den Rückstand mit wenig warmem Aceton, wobei 0.4 g Jodid in Prismen vom Schmp. um 290° (Zers.) kristallisieren. Durch Umlösen aus 300 ccm Aceton (unter Einengen) erhöht sich der Schmp. auf 300–301° (Zers.). Kaum Verlust bei 100°/15 Torr.

$\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{O}_4\text{N}_2\text{J}$  (558.5) Ber. C 53.76 H 7.04 N 5.02  $2\text{OCH}_3$  11.11  $2\text{N-CH}_3$  5.38  $2\text{C-CH}_3$  5.38  
Gef. C 53.73, 53.60, 53.88 H 7.17, 7.15, 7.27 N 5.08  $\text{OCH}_3$  11.26, 10.95  
 $\text{N-CH}_3$  5.06, 5.10  $\text{C-CH}_3$  2.89

Das Salz zeigt rote Salpetersäure-Reaktion, aber keine Brucidin-Reaktion mit Eisenchlorid. Es wird durch Ammoniak + Äther oder Natronlauge + Benzol nicht zerlegt; mit Chloroform läßt es sich aus alkal. Lösung teilweise ausschütteln.

Acetyl-Derivat: 0.1 g des vorstehend beschriebenen Jodmethylats erhitzt man mit 6 ccm Acetanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig 5 Stdn. auf dem siedenden

Wasserbad und dampft danach i. Vak. ein, zum Schluß mehrmals unter Zusatz von Methanol. Durch Behandlung des Rückstandes mit Aceton, das man i. Vak. absaugt, erhält man ein amorphes Pulver, welches mit Äther gewaschen wird.

$C_{27}H_{36}O_5N_4J$  (600.5) Ber.  $CH_3CO$  7.17 Gef.  $CH_3CO$  7.98

#### 4. Emanuel Vogel: Eine Synthese des 7.8-Dehydro-pentalans (Bicyclo-[0.3.3]-octens-(7.8))

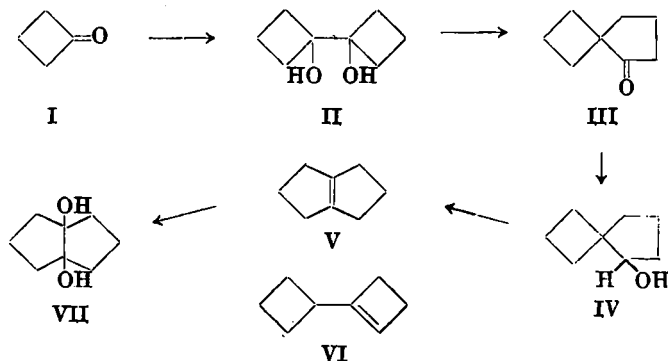
[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Karlsruhe]

(Eingegangen am 1. Oktober 1951)

Cyclobutanonpinakon kann durch Pinakolinumlagerung und nachfolgende Retropinakolinumlagerung seines Pinakolinalkohols in 7.8-Dehydro-pentalan übergeführt werden.

Cyclobutanon war bis vor kurzer Zeit eine für präparative Zwecke sehr schwer zugängliche Verbindung. Nach G. Gustavson<sup>1)</sup> entsteht bei der Entbromung von Pentaerythrit-tetrabromid mittels Zinks in guter Ausbeute Methylenecyclobutan. 1949 wurde diese Reaktion von J. D. Roberts und C. W. Sauer<sup>2)</sup> zu einer brauchbaren Methode zur Herstellung von Cyclobutanon ausgebaut. Diese Autoren führten Methylenecyclobutan durch Oxydation mit Perameisensäure in 1-Oxymethyl-cyclobutanol-(1) über, aus welchem sie durch Bleitetraacetat-Spaltung Cyclobutanon in Ausbeuten bis zu 90% erhielten. Die Ausbeute an Cyclobutanon bezogen auf Pentaerythrit als Ausgangsmaterial betrug 40%. Das zu der vorliegenden Arbeit benötigte Cyclobutanon wurde nach diesem Verfahren hergestellt.

Im Zusammenhang mit einer anderen Arbeit interessierte uns der Kohlenwasserstoff 7.8-Dehydro-pentalan (V). Als Ausgangsmaterial zu seiner Synthese wurde das verhältnismäßig leicht zugängliche Cyclobutanonpinakon (II) verwandt. Dieses war zunächst mit der Absicht dargestellt worden, über sein Dibromid den intercyclischen Kohlenwasserstoff Biscyclobutyliden zu erhalten. Um von dem Pinakon II zum 7.8-Dehydro-pentalan (V) zu gelangen,



mußte II in erster Stufe in sein Pinakolin III umgelagert werden. Bei der nachfolgenden Retropinakolinumlagerung des aus III durch Reduktion zu erhaltenden Pinakolinalkohols IV sollte schließlich V entstehen.

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 54, 97, 104 [1896]. <sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 71, 3925 [1949].