

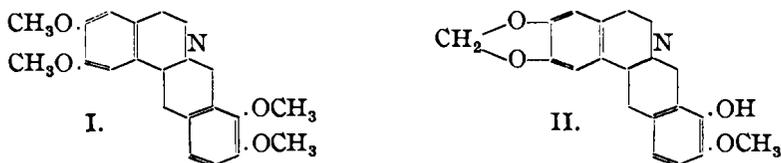
## 464. Ernst Späth und Wolfgang Leithe:

## Über die Spaltung des Tetrahydro-palmatins und des Tetrahydro-berberrubins in ihre optisch-aktiven Komponenten (Bemerkungen zu einer Arbeit von Zenjiro Kitasato über Nandinin).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 31. Oktober 1930.)

Vor mehreren Jahren haben Späth, Mosettig und Tröthand<sup>1)</sup> als alkaloidischen Hauptbestandteil der in der Nähe von Wien gesammelten Knollen von *Corydalis cava* das *d*-Tetrahydro-palmatin (I) erkannt. Die Synthese dieser Verbindung wurde hierauf von Späth und Mosettig<sup>2)</sup> auf dem Umwege über das *d*-Canadin ausgeführt, da der direkte Weg der optischen Spaltung des *d,l*-Tetrahydro-palmatins nach Angaben von Feist und Sandstede<sup>3)</sup>, sowie nach eigenen Vorversuchen nicht gangbar zu sein schien.



Wir haben nunmehr die Frage der Spaltbarkeit des *d,l*-Tetrahydro-palmatins wieder aufgenommen und sind hierbei zu günstigen Ergebnissen gelangt.

Vorerst hatte sich gezeigt, daß *d*-Tetrahydro-palmatin ein in Äthylalkohol schwer lösliches Bitartrat liefert, das zur Reinigung dieser Base vorzüglich geeignet ist. Wenn man eine alkohol. Lösung von *d,l*-Tetrahydro-palmatin mit der äquivalenten Menge *d*-Weinsäure versetzt, so scheidet sich bald ein Bitartrat ab, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in guter Ausbeute eine Base gibt, die mit dem reinen natürlichen *d*-Tetrahydro-palmatin bezüglich Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{20} = +291^{\circ}$  (in Alkohol) und Schmp. (141–142<sup>o</sup>) übereinstimmt und mit diesem identisch ist.

Aus den Mutterlaugen des *d*-Bitartrates wurde die Base in Freiheit gesetzt und auf analoge Weise mit *l*-Weinsäure behandelt. Das so erhaltene reine *l*-Tetrahydro-palmatin zeigt bezüglich Schmelzpunkt und Drehwert Übereinstimmung mit der *d*-Base. Gleiche Teile der beiden Antipoden wurden in Methylalkohol gelöst. Die erhaltenen Krystalle wurden als *d,l*-Tetrahydro-palmatin identifiziert.

Kürzlich wurde von W. Leithe<sup>4)</sup> gelegentlich einer Untersuchung über Drehung und Konfiguration von Derivaten des Tetrahydro-berberins gezeigt, daß die verschieden substituierten Basen dieses Typus bezüglich ihres Drehungsvermögens weitgehende Übereinstimmung,  $[M]_D$  etwa 950–1000<sup>o</sup> (in Chloroform und Alkohol), aufweisen. Nur eine einzige natürliche Base, das von Z. Kitasato<sup>5)</sup> dargestellte und beschriebene Nandinin, das nach Angaben dieses Autors mit *d*-Tetrahydro-berberrubin (II) identisch sein sollte, schien infolge seines geringen Drehungsvermögens  $[M]_D = +205^{\circ}$  eine Ausnahme zu bilden. Diese auffallende Diskrepanz veranlaßte uns,

1) B. 56, 875 [1923].

2) B. 59, 1496 [1926].

3) Arch. Pharmaz. 256, 1 [1918].

4) B. 63, 2343 [1930].

5) Acta phytochim. 3, 175 [1927].

die Ergebnisse Kitasatos nachzuprüfen. Die von uns erzielten Resultate, die wir auf Grund unserer Versuche für sicherstehend halten, weichen nun von den Angaben Kitasatos in ungewöhnlicher Weise ab.

Kitasato beschreibt sein Nandinin, das er aus der Stammrinde des in Japan heimischen Strauches *Nandina domestica* erhalten hat, als krystallisierte, bei 145–146° schmelzende Verbindung vom Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = \text{ca. } +63.2^\circ$  (in Alkohol). Durch Methylierung mit ätherischem Diazo-methan gewinnt er eine Verbindung vom Schmp. 139°,  $[\alpha]_D = +246.73^\circ$ , die er als identisch mit *d*-Canadin anspricht, obwohl diesem Körper nach Voß und Gadamer<sup>6)</sup> der Schmp. 132.5° und  $[\alpha]_D = +297^\circ$  zukommt. Durch Methylierung mit nascierendem Diazo-methan erhält er inaktives Tetrahydro-berberin. Hiernach faßt Kitasato das Nandinin als Phenol-Base des *d*-Canadins auf. Um die Stellung der Methoxyl- und Hydroxylgruppe zu bestimmen, stellt Kitasato das aus Berberinchlorid durch Erhitzen und darauffolgende Hydrierung erhaltliche Tetrahydro-berberrubin dar, dessen Konstitution von Frerichs vermutet, aber erst von Späth und G. Burger<sup>7)</sup> entsprechend der Formel II sichergestellt worden ist. Kitasato beschreibt sodann eine optische Spaltung dieser Base mit *d*-brom-campher- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium, bei welcher er eine Substanz vom Schmp. 144°,  $[\alpha]_D = \text{ca. } +62.9^\circ$  erhält, welche er für reines *d*-Tetrahydro-berberrubin ansieht. Nach seinen Angaben erwies sich diese Substanz mit seinem Nandinin auf Grund eines Misch-Schmp. von 144° als identisch. Als weiteren Beweis beschreibt er eine Äthylierung und darauffolgende Racemisierung von Nandinin, welche ihm eine mit dem Äthyläther des Tetrahydro-berberrubins identische Substanz vom Schmp. 128° liefert.

Da uns eine zur Isolierung des Nandinins ausreichende Menge von *Nandina domestica* nicht zur Verfügung stand, haben wir die optische Spaltung des Tetrahydro-berberrubins nach den Angaben von Kitasato wiederholt. Das nach Frerichs und Stoepele<sup>8)</sup> dargestellte Tetrahydro-berberrubin wurde vorerst durch Umlösen aus Äther sorgfältig gereinigt. Der Schmelzpunkt dieses reinen Produktes liegt sodann wesentlich höher (bei 187–188°) als bisher in der Literatur angegeben war (168°). Um alle Zweifel an der Identität dieser Verbindung zu beseitigen, haben wir die Base mit ätherischer Diazo-äthan-Lösung äthyliert und hierbei fast quantitativ den Äthyläther des Tetrahydro-berberrubins vom Schmp. 128° erhalten, der sich mit dem Präparat von Späth und Burger, dessen Konstitution seinerzeit aufgeklärt worden war, durch Mischprobe als identisch erwies.

8 g des reinen Tetrahydro-berberrubins wurden nun in verd. Essigsäure unter Zufügen von Äthylalkohol gelöst und mit  $\frac{1}{2}$  Mol. *d*- $\alpha$ -brom-campher- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium in der Wärme versetzt. Nach etwa 1-stdg. Stehen bei 12° hatte sich eine beträchtliche Menge Salz abgeschieden, die sofort abgetrennt wurde. Die daraus isolierte Base erwies sich als rechtsdrehend. Eine nach weiterem Stehen über Nacht ausgeschiedene Salzmenge ergab eine stark linksdrehende Base, weshalb es zur Gewinnung der *d*-Base notwendig ist, die Abscheidung der sich anfangs ausscheidenden Salzmenge rechtzeitig zu unterbrechen.

<sup>6)</sup> Arch. Pharmaz. **248**, 56 [1909]. — Die ältere Angabe Gadamers vom Schmp. 139–140° (Arch. Pharmaz. **239**, 659 [1901]) ist somit als überholt zu betrachten.

<sup>7)</sup> B. **59**, 1488 [1926].

<sup>8)</sup> Arch. Pharmaz. **251**, 321 [1913].

Zur weiteren Durchführung der optischen Spaltung erwies es sich als zweckmäßig, die aus der ersten Salz-Fraktion isolierte Base in Äther zu lösen und stufenweise unter ständiger polarimetrischer Kontrolle der sich kristallinisch abscheidenden Anteile einzudampfen, bis sich die Hauptmenge der noch vorhandenen Racembase ausgeschieden hatte. Nach weitgehendem Einengen wurde schließlich eine stark rechtsdrehende, kristallisierte Fraktion erhalten, die aus einem Gemisch von Chloroform und Äther umgelöst wurde, bis sich die endgültig erhaltene Drehung von  $[\alpha]_D^{15} = +303^{\circ}$  (in Chloroform), sowie  $[\alpha]_D^{15} = +298^{\circ}$  (in Äthylalkohol) nicht weiter steigern ließ. Der Schmelzpunkt der *d*-Base wurde mit  $195-196^{\circ}$  bestimmt. Unsere *d*-Base zeigt demnach fast das 5-fache Drehungsvermögen der Base Kitasatos, außerdem liegt der Schmelzpunkt unserer Base um  $51^{\circ}$  höher.

Aus der zweiten Abscheidung des Brom-campher-sulfonates, sowie aus den Mutterlaugen wurde auf ähnliche Weise die *l*-Base isoliert, wobei sich zur Abtrennung der gefärbten Verunreinigungen eine Reinigung über das Chlorhydrat gut bewährt hat. Die nach mehrmaligem Umlösen aus Äther schließlich rein erhaltene Base zeigte  $[\alpha]_D^{15} = -304^{\circ}$  (in Chloroform) und schmolz ebenfalls bei  $195-196^{\circ}$ .

Gleiche Teile *d*- und *l*-Base, in Methylalkohol gelöst und vermennt, ergaben eine Substanz vom Schmp.  $186^{\circ}$ , die im Gemisch mit reinem *d,l*-Tetrahydro-berberrubin vom Schmp.  $186^{\circ}$  keine Depression zeigte.

Zusammenfassend kann über die Spaltung des Tetrahydro-berberrubins Folgendes ausgesagt werden: Die Base zeigt in ihren optisch aktiven Formen ein molekulares Drehungsvermögen von  $[M]_D = \pm 986^{\circ}$ , ihr optisches Verhalten steht demnach in guter Übereinstimmung mit den Drehwerten der bisher untersuchten Basen vom Typus des Tetrahydro-berberins. Die Rechtsform des Tetrahydro-berberrubins ist mit dem von Kitasato beschriebenen Nandinin keinesfalls identisch.

Mit diesem Sachverhalt sind die Ergebnisse von Kitasato bezüglich seines Nandinins in keiner Weise in Einklang zu bringen. Angenommen, seinem Nandinin kommt tatsächlich die Konstitution eines Tetrahydro-berberrubins zu, das etwa 20% der *d*-Modifikation enthält, dann ist der tiefe Schmelzpunkt von  $145^{\circ}$  nicht zu erklären, da ein derartiges Gemisch nach unserer Beobachtung bei  $184-184.5^{\circ}$  schmilzt. Stellt dagegen das Nandinin eine einheitliche Substanz vor, so muß seine Konstitution von der des Tetrahydro-berberrubins verschieden sein; dann sind aber die Angaben Kitasatos bezüglich der Identifizierung mit Tetrahydro-berberrubin und dessen Äthyläther mit den Tatsachen nicht in Übereinstimmung.

Die Angaben von Kitasato über das Nandinin müssen demnach als fehlerhaft bezeichnet werden und sind durch einwandfreies experimentelles Material zu ersetzen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Spaltung des *d,l*-Tetrahydro-palminins.

Das in Verwendung genommene *d,l*-Tetrahydro-palminin wurde durch Reduktion von natürlichem Palminin-chlorid mit Zink und verd. wäßriger Schwefelsäure hergestellt und in Form der bei  $149-150^{\circ}$  schmelzenden Verbindung erhalten.

Zur Durchführung der Spaltung wurden 1 g des *d,l*-Tetrahydro-palminins und 0.52 g *d*-Weinsäure mit 14 ccm 96-proz. Äthylalkohol erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten war. Nach dem Abkühlen und Kratzen mit einem

Glasstab schieden sich Krystalle aus, deren Menge im Laufe 1-tägigen Stehens weiter zunahm. Das gewonnene Salz wurde 2-mal aus der zur Lösung eben erforderlichen Menge Äthylalkohol (96-proz.) umkrystallisiert, wobei jedesmal 24 Stdn. stehen gelassen wurde. Das so erhaltene *d*-weinsaure *d*-Tetrahydro-palmatin war bereits rein und wog 0.42 g. Es wurde in Wasser gelöst und die Lösung nach dem Versetzen mit überschüssigem Ätzkali mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus wäßrigem Methylalkohol umgelöst und die ausgeschiedenen Krystalle im Hochvakuum bei 130° getrocknet. Der Schmelzpunkt im Vakuum-Röhrchen lag bei 141–142°. Das Gemisch dieser Base mit natürlichem *d*-Tetrahydro-palmatin schmolz bei der gleichen Temperatur. Die Ausbeute war 0.26 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +291^{\circ} \text{ (in Äthylalkohol, } c = 0.950\text{)}.$$

$$[\alpha]_D^{20} = +284^{\circ} \text{ (in Chloroform, } c = 2.028\text{)}.$$

Späth, Mosettig und Tröthandl finden  $[\alpha]_D +292.5^{\circ}$  für das natürliche *d*-Tetrahydro-palmatin.

Aus der Mutterlauge von der ersten Ausscheidung des *d*-weinsauren Salzes des *d*-Tetrahydro-palmatins ließ sich leicht das *l*-Tetrahydro-palmatin gewinnen. Sie wurde nach dem Versetzen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge mit Äther ausgeschüttelt und durch Verdampfen des Äthers 0.52 g unreines *l*-Tetrahydro-palmatin erhalten. Diese Rohbase wurde gemeinsam mit 0.26 g *l*-Weinsäure in 30 ccm 96-proz. Äthylalkohol gelöst. Nach einigem Stehen und Kratzen schieden sich Krystalle aus, deren Abscheidung durch 2-tägiges Stehen vervollständigt wurde. Nach nochmaligem gleichartigen Umlösen aus 40 ccm 96-proz. Äthylalkohol wurden 0.56 g des reinen *l*-weinsauren Salzes des *l*-Tetrahydro-palmatins erhalten. Die wäßrige Lösung dieser Krystalle wurde nach dem Versetzen mit Kalilauge mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand wurde aus wäßrigem Methylalkohol umgelöst und die so erhaltene krystallinische Fällung durch Erhitzen auf 100° bei 1 mm Druck völlig getrocknet. Die Ausbeute war 0.34 g. Die Base schmolz bei 141–142° und gab nach dem Vermischen mit *l*-Tetrahydro-palmatin, das aus den Versuchen von Späth und Mosettig stammte, denselben Schmelzpunkt.

$$[\alpha]_D^{20} = -294^{\circ} \text{ (in Alkohol, } c = 1.420\text{)}, -288^{\circ} \text{ (in Chloroform, } c = 1.988\text{)}.$$

Läßt man gleiche Teile von *d*- und *l*-Tetrahydro-palmatin aus wenig Methylalkohol krystallisieren, so erhält man einen bei 149–150° schmelzenden Stoff, der nach dem Misch-Schmelzpunkt mit *d*, *l*-Tetrahydro-palmatin identisch ist.

### Spaltung des *d*, *l*-Tetrahydro-berberrubins.

Das für die Darstellung des *d*, *l*-Tetrahydro-berberrubins erforderliche Berberubin haben wir nach Frerichs und Stoepel durch Erhitzen von trockenem Berberinchlorid auf 200° gewonnen. Das rohe Reaktionsprodukt wurde mit heißem Wasser ausgezogen und dieser Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform das Berberrubin entzogen. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wurde neuerlich mit heißem Wasser aufgenommen und so von geringen Mengen harziger Stoffe getrennt. Nun wurde mit Wasser verdünnt, mit Essig- und Schwefelsäure versetzt und nach dem Eintragen von Zinkstaub so lange in gelindem Sieden erhalten, bis die Lösung nur mehr schwach grünlich-gelb gefärbt war. Nun wurde heiß filtriert und durch

Zufügen von gesättigter wäßriger Kochsalz-Lösung das Chlorhydrat des Tetrahydroberberrubins ausgefällt. Die abgesaugte, mit Kochsalz-Lösung gewaschene Fällung wurde in Wasser suspendiert, mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt und ohne Verzug mit reichlich Äther ausgeschüttelt. Die sich zunächst amorph ausscheidende Base löst sich in Äther ziemlich leicht auf. Nun wird die ätherische Lösung rasch abgetrennt, klar filtriert und der Äther zum Teil abdestilliert. Impft man nun mit einer geringen Menge von Tetrahydroberberrubin, so krystallisieren beträchtliche Mengen der bereits ziemlich reinen Base aus. Der Schmelzpunkt liegt im offenen Röhrchen bei  $177-179^{\circ}$ . Durch Krystallisation aus wenig Chloroform + Äther steigt der Schmelzpunkt auf  $187-188^{\circ}$  (Vak.-Schmp. der im Vak. bei  $140^{\circ}$  getrockneten Base).

1.493 mg Subst.: 1.060 mg Ag (Zeisel-Pregl).

$C_{19}H_{19}O_4N$ . Ber.  $CH_2O$  9.54. Gef.  $CH_2O$  9.38.

Durch Behandeln mit Diazo-äthan entsteht das von Späth und Burger beschriebene Äthyläther-tetrahydroberberrubin: 0.4 g des Tetrahydroberberrubins vom Schmp.  $187^{\circ}$  wurden mit 20 ccm absol. Äthylalkohol übergossen und absol.-ätherisches Diazo-äthan, das aus 5 ccm Nitroso-äthylurethan bereitet worden war, hinzugegeben. Nach 14-stdg. Stehen wurde zuerst mit Wasser und dann mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt, die salzsaure Lösung mit starker Kalilauge versetzt und der hierdurch ausgeschiedene Äthyläther der Base mit Äther aufgenommen. Die eingeeengte ätherische Lösung schied Krystalle aus, die bei  $127.5-128.5^{\circ}$  schmolzen und im Gemisch mit dem Äthyläther des Tetrahydroberberrubins von Späth und Burger denselben Schmelzpunkt aufwiesen.

Damit ist eindeutig festgestellt, daß die bei  $187^{\circ}$  schmelzende Base die Konstitution II besitzt.

Zur Spaltung des *d, l*-Tetrahydroberberrubins in die optisch-aktiven Komponenten wurden 8 g der Racembase in einem warmen Gemisch von 250 ccm 15-proz. wäßriger Essigsäure und 125 ccm 96-proz. Äthylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 4 g  $\alpha$ -brom-*d*-campher- $\pi$ -sulfonsaurem Ammonium in 20 ccm Wasser versetzt und an der Wasserleitung auf  $12^{\circ}$  abkühlen gelassen. Bald schieden sich Krystalle aus, die nach  $1\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen abgesaugt wurden. Sie wogen 4.8 g. Die Suspension dieser Fraktion in Wasser wurde mit überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzt und die nun gebildete freie Base durch längeres Schütteln mit einer größeren Menge Äther aufgenommen. Ein kleiner Teil dieser Lösung wurde eingedampft und das Drehungsvermögen des getrockneten Rückstandes bestimmt. Hierbei wurde  $[\alpha]_D = +52^{\circ}$  (in Chloroform) erhalten, ein Wert, der dem von Kitasato für sein Nandinin angegebenen nahekommt. Daß aber damit der Endwert des Drehungsvermögens noch nicht erreicht ist, ergab die weitere Verarbeitung dieses Produktes.

Die ätherische Lösung desselben wurde auf 80 ccm eingeeengt, mit einer Spur der Racembase geimpft und 12 Stdn. stehen gelassen. Die hierbei erzielte reichliche Krystall-Abscheidung war optisch fast inaktiv. Die von den Krystallen abgetrennte ätherische Lösung, welche die Rechtsbase enthalten mußte, wurde auf 10 ccm eingeeengt. Nach kurzem Stehen trat eine krystallinische Ausscheidung ein, die 0.42 g wog und  $[\alpha]_D = +286^{\circ}$  zeigte. Sie wurde in wenig heißem Chloroform gelöst und mit 6 ccm Äther versetzt. Nach längerem Stehen in kaltem Wasser krystallisierte das fast reine *d*-Tetrahydroberberrubin mit dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D^{15} = +301^{\circ}$ . Durch neuerliches Umlösen in derselben Weise wurde schließlich  $[\alpha]_D^{15} = +303^{\circ}$  (in Chloroform,  $c = 0.877$ ) erhalten. In absol. Äthylalkohol,  $c = 0.195$ , wurde  $[\alpha]_D^{15} = +298^{\circ}$  gemessen.

Die Methoxyl-Bestimmung zeigte den verlangten Wert:

1.417 mg Sbst.: 0.995 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

$C_{19}H_{19}O_4N$ . Ber.  $CH_3O$  9.54. Gef.  $CH_3O$  9.28.

Das *d*-Tetrahydro-berberrubin schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 195 bis 196°. Im offenen Röhrchen tritt das Schmelzen unter Dunkelfärbung 2–3° tiefer ein.

Die Mutterlaugen von der Ausscheidung des brom-campher-sulfonsauren Salzes der Rechtsbase wurden 24 Stdn. stehen gelassen, wobei eine neuerliche krystallinische Fällung auftrat. Die aus dieser Salz-Fraktion erhaltene Rohbase erwies sich überraschenderweise als linksdrehend und wurde in ähnlicher Weise wie die Rechtsbase durch fraktionierte Krystallisation aus Äther von der Hauptmenge der Racembase befreit. Das schließlich erhaltene Produkt zeigte  $[\alpha]_D = -220^\circ$ , machte aber bei den weiteren Reinigungs-Versuchen beträchtliche Schwierigkeiten. Wir haben nun die Lösung der Base in wenig heißem Chloroform mit Äther versetzt und mit 1-proz. wäßriger Salzsäure einige Zeit geschüttelt. Bald schied sich ein krystallinisches Chlorhydrat aus, das nach 1-stdg. Stehen von der Lösung getrennt wurde. Die aus diesem Salz gewonnene freie Base krystallisierte aus wenig Äther rasch aus. Nach Wiederholung dieses Reinigungs-Prozesses wurde das *l*-Tetrahydro-berberrubin völlig rein erhalten. Es schmolz im Vakuum-Rohr bei 195–196°.  $[\alpha]_D^{15} = -304^\circ$  (in Chloroform,  $c = 0.513$ ).

2.967 mg Sbst.: 2.215 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

$C_{19}H_{19}O_4N$ . Ber.  $CH_3O$  9.54. Gef.  $CH_3O$  9.86.

Aus den letzten Mutterlaugen der brom-campher-sulfonsauren Salze wurde in analoger Weise noch eine kleine Menge des *l*-Tetrahydro-berberrubins erhalten. Die Gesamtausbeute an dieser Base war 0.14 g.

Je 3.2 mg von *l*- und *d*-Tetrahydro-berberrubin wurden in wenig Methylalkohol gelöst. Nach dem Einengen schieden sich Krystalle aus, die bei 186–187° (Vak.) schmolzen und im Gemisch mit reinem *d*, *l*-Tetrahydro-berberrubin denselben Schmelzpunkt aufwiesen. Es liegen demnach sicher die optisch aktiven Komponenten dieser Racembase vor.

#### 465. F. Adickes: Über die Anlagerung von Natriumäthylat an Ameisensäure-ester (IV. Mitteil. über Anlagerung von Alkali-alkoholaten an Säure-ester).

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

(Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Von den drei höchst interessanten Derivaten des Kohlenoxyds mit 2-wertigem Kohlenstoff, die H. Scheibler<sup>1)</sup> beschrieben hat, dem Diäthoxy-methylen,  $C(OC_2H_5)_2$ , dem Chlor-äthoxy-methylen,  $Cl.C.OC_2H_5$ , und dem Natriumoxy-äthoxy-methylen,  $NaO.C.OC_2H_5$  ist das Diäthoxy-methylen von ihm eingehend untersucht, das Chlor-äthoxy-methylen wurde nicht in Substanz isoliert. Das Natriumoxy-äthoxy-methylen, das Ausgangsmaterial für die beiden anderen, war für mich

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 59, 1022 [1926], II.: B. 60, 554 [1927].