

werte seiner freien Säure, des Methylesters und des *p*-Bromphenacyl-Derivates beweisen, übersieht aber, daß die Unterscheidung zwischen den möglichen Homologen auf diesem Wege nicht mehr leicht möglich ist. Nicht viel besser steht es mit seiner Methoxylbestimmung, die allerdings nicht veröffentlicht wurde, umso mehr, als man über die Reinheit des Methylesters nicht informiert wird.

Eine völlig sichere Unterscheidung ist am besten durch Titration zu erbringen. Wir wissen, daß bei solchen höhermolekularen Säuren die Mikrotitration nur bei Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln verlässliche Werte gibt. Deshalb haben wir eine Menge in der Größenordnung von 1 g der sorgfältig gereinigten Säure unter Bedingungen titriert, die eine besonders enge Fehlerbreite gewährleisteten. Nach unseren Versuchen ist an dem Vorliegen der C₁₇-Säure nicht mehr zu zweifeln.

Zwecks Abkürzung weiterer polemischer Auseinandersetzungen schlagen wir vor, daß Hr. Raudnitz zur Klarstellung der Angelegenheit gemeinsam mit uns die Untersuchung der strittigen Säure im II. Chem. Univ.-Laborat. in Wien vornimmt. Falls dies nicht möglich ist, werden wir einen neutralen Forscher einladen, die Formel der Abbausäure des Hexahydro-ammoresinols zu überprüfen.

289. J. Löbering und A. Fleischmann: Über Mono- und Dioxymethylen-dimethyläther.

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

(Eingegangen am 24. Juni 1937.)

Als Anfangsglieder der polymerhomologen Reihe der Polyoxymethylen-dimethyläther sind das Methylal und der Dioxymethylen-dimethyläther für die Untersuchungen des einen von uns¹⁾ von großer Bedeutung. Da mit den bisher in der Literatur beschriebenen Darstellungsweisen keine befriedigenden Ergebnisse besonders in bezug auf die Einheitlichkeit der Produkte erzielt werden konnten, haben wir versucht, diese Methoden zu verbessern und durch andere zu ersetzen.

I) Methylal.

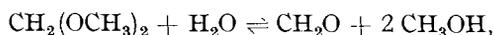
Bisher wurde das Methylal schon von vielen Forschern ausgiebig besonders auf seine biologischen und physiologischen Eigenschaften hin untersucht. Im Laufe kinetischer Messungen haben wir erkannt, daß das auf die übliche Weise hergestellte Produkt kein reiner Stoff ist, sondern anscheinend mit Methylalkohol ein azeotropes Gemisch bildet. Im folgenden soll beschrieben werden, auf Grund welcher Beobachtungen wir zu dieser Erkenntnis gelangten, und wie man tatsächlich reines Methylal erhalten kann. Für unsere Untersuchungen, die der Feststellung des Einflusses der Temperatur auf die Bildungs- und Zerfalls-Geschwindigkeitskonstanten dienen sollten, stellten wir das Methylal nach der Vorschrift von E. Fischer und G. Giebe²⁾ her.

¹⁾ J. Löbering, Die Kinetik polymerer Aldehyde, I.: B. **69**, 1844 [1936]; III.: B. **70**, 665 [1937]; IV.: B. **70**, 967 [1937]; J. Löbering u. K. P. Jung, II.: B. **69**, 2147 [1936]; V.: Monatsh. Chem., im Druck; VI.: Ztschr. Elektrochem., im Druck.

²⁾ B. **30**, 3053 [1897].

Dort werden Methylalkohol, Paraformaldehyd und Salzsäure unter Rückfluß auf 100° erhitzt und das gebildete Methylal nach 12—15 Stdn. mittels Dephlegmators abdestilliert. Sdp.₇₆₀ 42.3°.

Die von uns erhaltenen Endwerte des Formaldehyd-Gehaltes bei der Zerfallsbestimmung ergaben nicht den berechneten Wert. Da das Acetal-Gleichgewicht,



bei den Ansätzen praktisch vollständig nach rechts verschoben sein mußte, hätte der Endwert dem Gesamtgehalt des Methylals an Formaldehyd entsprechen müssen. Tatsächlich wurden aber nur 81—84% gefunden. Die nächstliegende Annahme, daß anscheinend das Gleichgewicht entgegen der Erwartung nicht völlig nach rechts verschoben ist, sondern bei einem Verhältnis 2 : 8 liegt, wurde dadurch widerlegt, daß auch bei Wegnahme des Formaldehyds aus dem Gleichgewicht kein anderer Wert erhalten werden konnte. Dies konnte folgendermaßen festgestellt werden:

Methylal wurde mit einer bestimmten Menge Jodlösung versetzt und angesäuert. Von Zeit zu Zeit machten wir die Lösung alkalisch, wobei der abgespaltene Formaldehyd vom Hypojodit oxydiert wurde. Zum Schluß mußte das nicht verbrauchte Jod zurücktitriert werden. Der Formaldehyd-gehalt entsprach wieder nicht 100%.

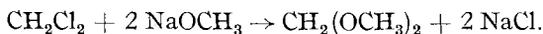
Da uns aus der Literatur die Schwierigkeiten der Reindestillation des Methylals aus dem Reaktionsgemisch bekannt waren, nahmen wir an, daß das Methylal mit einer größeren Menge Methylalkohol verunreinigt sein muß und als azeotropes Gemisch mit diesem im Mol.-Verhältnis 2 : 1 bei etwa 42° übergeht.

Eine daraufhin angestellte Bestimmung des Molekulargewichts (Viktor Meyer) ergab:

Einwaage	Mol.-Gew.
0.22287, 0.14058, 0.15650.	62.5, 58.5, 59.5.

Dieses „Durchschnitts-Molekulargewicht“ von 60.16 kommt tatsächlich dem berechneten aus 33 Molprozent Methylalkohol und 66 Molprozent Methylal von 60.7 sehr nahe.

Die Zerlegung des azeotropen Gemisches auf dem Umweg über ein ternäres mittels verschiedener „dritter Substanzen“ brachte keinen entscheidenden Erfolg. Dagegen gelang es, den Methylalkohol aus dem gewöhnlichen Methylal (Sdp. 41—42°) mit *p*-Nitrobenzoylchlorid zu entfernen. Nach der Filtration siedete die Flüssigkeit bei 39—40°. Um aber die Anwesenheit von Methylalkohol bei der Reindarstellung des Methylals von vornherein auszuschließen, verwendeten wir als Ausgangsmaterial alkoholfreies Natriummethylat und Methylenchlorid.



Nach vielen Vorversuchen ergab sich schließlich folgende Anordnung:

Natriummethylat wird mit Bimsstein vermischt, in ein etwa 60 cm langes Rohr gebracht und im elektrischen Ofen auf 200° erhitzt. Von der einen Seite wird aus einem Destillationskolben Methylenchlorid eingeleitet. Auf der anderen Seite destillieren Methylal, Monochlormethyläther und unverbrauchtes Methylenchlorid ab. Die beiden letzteren vom Sdp. 61° bzw. 41° werden im anschließenden schräg aufsteigenden Rückflußkühler kondensiert

und in einem Kölbchen wieder zurückgewonnen. Das Methylal steigt durch den Kühler und wird danach in einer Kugel in Kohlensäureschnee aufgefangen. Methylenchlorid und Monochlormethyläther werden abermals durch das Rohr geleitet. Während des Durchleitens konnte mit dem Thermolement bei abgeschaltetem Heizstrom eine Temperatursteigerung beobachtet werden. Das in der Kugel enthaltene Methylal wurde bei 33—35° überdestilliert. Eine Gesamtbestimmung des Formaldehydgehaltes ergab aus drei verschiedenen Fraktionen: 1) 99.8%, 2) 99.6%, 3) 101.2%.

Dasselbe Produkt wurde später etwas einfacher auf folgende Weise erhalten: Monochlormethyläther³⁾ und alkoholfreies Natriummethylat werden unter Rückfluß in stöchiometrischen Mengen erhitzt. Kühlflüssigkeit etwa 25—30°. Das entstehende Methylal destilliert oben aus dem Kühler heraus in eine ebenfalls stark gekühlte (Kohlensäureschnee) Vorlage.

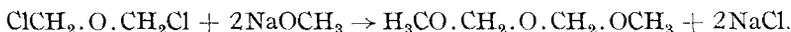
Wir beobachteten schließlich auch bei der üblichen Darstellung nach Fischer und Giebe ein Überdestillieren von sehr reinem Methylal während der Reaktion aus dem Rückflußkühler.

Zusammenfassend läßt sich folgendes über die Entstehung des Methylals sagen: Es ist anzunehmen, daß intermediär aus Methylalkohol, Salzsäure und Formaldehyd Monochlormethyläther entsteht. Durch einen Überschuß an Methylalkohol bildet sich Methylal, das aus dem Reaktionsgemisch zusammen mit Alkohol abdestilliert werden kann. Dieses binäre Gemisch ist schwer zu trennen. Zur Darstellung reinen Methylals ist es daher vorteilhaft, eine der von uns angegebenen Methoden zu benutzen. Die Ausbeuten sind dabei allerdings gering.

Für die bisher von anderen Forschern angestellten kinetischen Messungen⁴⁾ kann u. U. die Anwesenheit des Methylalkohols nicht störend gewesen sein. Die dort gefundenen Ergebnisse werden deshalb ihren Wert behalten.

II) Dioxymethylen-dimethyläther.

Dieses zweite Glied der polymerhomologen Reihe der Polyoxymethylen-dimethyläther wurde zum erstenmal von Descudé⁵⁾ aus Dichlor-dimethyläther und Natriummethylat dargestellt.



Die Herstellung des Dichlor-dimethyläthers erfolgte nach der Vorschrift von M. Backés⁶⁾ durch Erhitzen von Paraformaldehyd mit Phosphoroxo-

³⁾ Die von E. Wedekind (B. **36**, 1384 [1903]) angegebene Darstellung ist von uns so abgeändert worden: 100 g wasserfreier Methylalkohol werden mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Dann werden 100 g Paraformaldehyd darin aufgeschlämmt und auf dem Wasserbade einige Stunden erhitzt, bis der Paraformaldehyd völlig gelöst ist (Rückflußkühler, Ausschluß von Feuchtigkeit). Es bilden sich zwei Schichten, von denen die eine aus Alkohol, Salzsäure und Reaktionswasser besteht, die andere ist der Monochlor-dimethyläther. Nach Trennung wird der Äther mittels gebrannten Kalks von restlicher Salzsäure und Wasser befreit (Kühlen) und zwischen 50 und 70° destilliert. Der Äther ist hauptsächlich durch schon gebildetes Methylal und Methylalkohol verunreinigt. Ein reines Produkt, das bei 61° siedet, erhält man nur in verhältnismäßig geringer Ausbeute.

⁴⁾ A. Skrabal u. A. Schiffrer, Ztschr. physik. Chem. **99**, 290 [1921]; **111**, 98, 109 [1924]; **122**, 49 [1926]; M. H. Palomaa u. Aini Salonen, B. **67**, 424 [1934].

⁵⁾ Descudé, Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1705 [1904].

⁶⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **196**, 1675 [1910].

chlorid. Allerdings war es notwendig, einige Änderungen vorzunehmen, da das so erhaltene Produkt sehr stark POCl_3 -haltig und durch Destillation von diesem nicht zu trennen war. Wir gaben daher genau stöchiometrische Mengen von Paraformaldehyd und Phosphoroxychlorid in einen Kolben und erhitzten am Rückflußkühler einige Stunden zum schwachen Sieden. Dann wurde abdestilliert. Die reine Fraktion von 103° wurde zur Weiterverarbeitung verwendet.

Auch die Reaktion nach der Vorschrift von Descudé verläuft keineswegs so einfach, wie angegeben. Am besten läßt man den Dichlor-dimethyläther zu alkoholfreiem Natriummethylat in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben langsam zutropfen. Es tritt eine heftige Reaktion ein (kühlen), nach deren Beendigung das Produkt abdestilliert werden kann. Das Destillat ist noch stark mit Salzsäure, Wasser und Spuren von Phosphoroxychlorid verunreinigt. Wir behandelten es deshalb unter Kühlung mit Ätzkali.

Bei der folgenden Destillation stieg der Siedepunkt langsam von 58° bis über 90° . Die Fraktion zwischen 91° und 93° ergab bei der Gesamtbestimmung einen Formaldehydgehalt von 101.4%, berechnet auf den gesuchten Dioxymethylen-dimethyläther.

Es war interessant, zu beobachten, daß die beiden Äther, sobald sie noch nicht ganz rein waren, sich sehr rasch polymerisierten. Mehrere Male war der Dioxymethylen-dimethyläther über Nacht fest geworden. Auf Grund der Untersuchungen konnte ein Polymerisationsgrad von 5—7 angenommen werden. Reines Methylal und reiner Dioxymethylen-dimethyläther halten sich selbstverständlich unbegrenzt lang. Die Löslichkeit des Dimeren in Wasser ist schon wesentlich geringer als die des Monomeren.

290. P. C. Guha und D. K. Sankaran: Synthetische Versuche in der Caran-Gruppe, I. Mitteil.: Synthese von 2,2-Dimethyl-cycloheptandicarbonsäure-(1.3).

[Aus d. Abteil. für organ. Chemie d. Indian Institute of Science, Bangalore.]

(Eingegangen am 25. Juni 1937.)

Obwohl die Konstitution von Caron, Δ^3 - und Δ^4 -Caren jetzt durch die Untersuchung ihrer Abbauprodukte sicher bekannt ist, finden sich im Schrifttum nur wenige Angaben über erfolgreiche synthetische Versuche, im Gegensatz zu der eingehenden Bearbeitung, die andere Gebiete der bicyclischen Terpene erfahren haben. Die Verbindung, die das Stamm-Skelett besitzt, das Bicyclo-[0.1.4]-heptan, ist kürzlich von Ebel, Brunner, Mangelli¹⁾ vom Cyclohexen ausgehend synthetisch dargestellt worden. Menon und Simonsen²⁾ wollen die teilweise Synthese des Δ^4 -Carens (durch Wasser-Abspaltung aus Carol aus Carylamin) ausgeführt haben, dessen Identität sie aber wegen der geringen Ausbeute nicht bestätigen konnten. Da über Versuche zur Synthese von bicyclischen Verbindungen der Caren-Gruppe wenig

¹⁾ Helv. chim. Acta **12**, 19 [1929].

²⁾ Journ. Indian Inst. Science **27**, 2486 [1927].