

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Darstellung von Thiophen-chrom(0)-tricarboxyl*

In ein 320-ccm-Einschlußrohr gibt man 2.2 g (0.01 Mol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ; nach sorgfältigem Spülen mit  $\text{N}_2$  füllt man 40 ccm (0.5 Mol) reinstes, über Na getrocknetes,  $\text{N}_2$ -gesättigtes Thiophen ein. Das an der Wasserstrahlpumpe evakuierte Rohr wird zugeschmolzen und 5–7 Stdn. auf 205–210° erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man die nunmehr rotbraune Lösung unter  $\text{N}_2$ -Schutz über eine G4-Fritte von nicht umgesetztem  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und einem braunen Zersetzungsprodukt in ein 250-ccm-Schlenk-Rohr ab. Das Filtrat wird unter gelindem Erwärmen an der Wasserstrahlpumpe eingedampft; das in einer Kältefalle kondensierte Thiophen kann nach nochmaliger Destillation wieder verwendet werden.

Den tieforangeroten kristallinen Rückstand löst man in einigen ccm Benzol/Petroläther-Gemisch 1:1 und chromatographiert unter Luftausschluß über eine 40 cm lange Säule mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aktivitätsstufe IV (Fa. Woelm). Man entwickelt zunächst mit Benzol/Petroläther (1:1) und wäscht nach Abtrennen einer vorauslaufenden gelben Zone die orangerote Zone mit Benzol aus der Säule. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz nicht zu lange in der Säule verbleibt, da sonst merkliche Zersetzung am  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eintritt. Nach Eindampfen der so erhaltenen tief orangeroten Lösung und Sublimation i. Hochvak. bei 85–95° wird das reine  $\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$  in schönen roten rautenförmigen Kristallen erhalten. Ausb. 60–75 mg (2.6–3.4 % d. Th.).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{SCr}(\text{CO})_3$  (220.2) Ber. Cr 23.62 C 38.18 H 1.83 S 14.56

Gef. Cr 23.60 C 38.49 H 1.83 S 14.39 Mol.-Gew. 214 \*)

\*) Kryoskop. in Benzol.

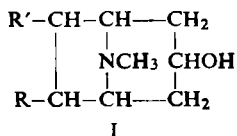
## ALEX HEUSNER und KARL ZEILE

## Partialsynthese von Scopinon und Pseudoscopin

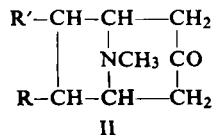
Aus der Wissenschaftlichen Abteilung der Firma C. H. Boehringer Sohn, Ingelheim a. Rh.  
(Eingegangen am 26. Juli 1958)

Scopin wurde mit dem Chromtrioxyd/Pyridin-Reagenz zum bisher noch nicht bekannten Scopinon oxydiert, das weiter zu Pseudoscopin reduziert wurde. Die Beziehungen zwischen den Salzen des Scopinons und den Scopinium-Salzen von POLONOVSKI werden diskutiert.

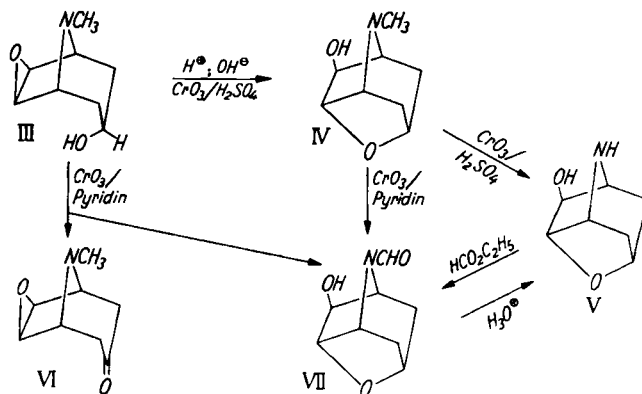
Den in der Natur verestert vorkommenden Alkaminen Tropin (Ia), 6-Hydroxy-tropin (Ib), Teloidin (Ic) und Scopin (III) entsprechen die 3-Oxo-Verbindungen Tropinon (IIa), 6-Hydroxy-tropinon (IIb), Teloidinon (IIc) und Scopinon (VI).



a: R = R' = H  
b: R = OH, R' = H  
c: R = R' = OH



Von diesen sind die drei Erstgenannten durch Synthese nach der Methode von ROBINSON-SCHÖPF und/oder durch Oxydation der betreffenden 3-Hydroxy-Verbindung zugänglich, während Scopinon (VI) bisher noch nicht bekannt war.



Versuche zu seiner Totalsynthese aus Oxidosuccindialdehyd hatten zu einer Ausweichreaktion geführt<sup>1)</sup>, während die Alkalibehandlung des Dimesylesters von Alloteloidinon (*trans*-6.7-Dihydroxy-tropinon) Zersetzungsprodukte lieferte<sup>2)</sup>. Bei der Oxydation von Scopin (III) mit Chromtrioxyd/Schwefelsäure trat lediglich Isomerisierung zu Scopolin (IV) ein<sup>3)</sup>. Die Anwendung der gleichen Oxydationsmethode auf eine als Pseudoscopin (XI) angesprochene Verbindung hatte dagegen bemerkenswerterweise *m*-Hydroxy-benzaldehyd (IX) geliefert, wobei Scopinon (VI) als instabiles Zwischenprodukt angenommen worden war<sup>4)</sup>.

Auf der Suche nach milderem Oxydationsmitteln hatten wir Scopin (III) zunächst einer OFFENAUER-Oxydation mit Aluminiumisopropylat in Cyclohexanon unterworfen, wobei aber gleichfalls Isomerisierung zu Scopolin (IV) eintrat. Zum Ziele führte dagegen die Oxydation mit dem von SARETT und Mitarbb.<sup>5)</sup> angegebenen Chromtrioxyd/Pyridin-Reagenz, die mit Ausbeuten um 25 % Scopinon (VI) lieferte<sup>6)</sup>.

Scopinon ist leichter flüchtig, aber auch wesentlich instabiler als Scopin; seine Zersetzung führt, wie J. MEINWALD und O. L. CHAPMAN<sup>7)</sup> gezeigt haben, zu *m*-Hydroxy-benzaldehyd (IX)<sup>8)</sup>. Im absteigenden Papierchromatogramm besitzen beide Verbindungen bei der Entwicklung mit sek. Butanol/85-proz. Ameisensäure/Wasser (75:15:10) praktisch gleiche  $R_F$ -Werte, jedoch färbt sich Scopinon mit modifiziertem DRAGENDORFF-Reagenz<sup>9)</sup> rötlich an,

1) CL. SCHÖPF und A. SCHMETTERLING, *Angew. Chem.* **64**, 591 [1952]; J. C. SHEEHAN und B. M. BLOOM, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3825 [1952].

2) K. ZEILE und A. HEUSNER, *Chem. Ber.* **90**, 1869 [1957].

3) R. WILLSTÄTTER und E. BERNER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 1079 [1923].

4) M. und M. POLONOVSKI, *Bull. Soc. chim. France* [4] **43**, 590 [1928].

5) G. I. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER und L. H. SARETT, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 422 [1953].

6) Vorläufige Mitteilung: A. HEUSNER und K. ZEILE, *Tetrahedron* **3**, 312 [1958].

7) *Tetrahedron* **3**, 311 [1958]; *J. Amer. chem. Soc.*, im Druck.

8) Diese Instabilität von Scopinon speziell im alkalischen Milieu erklärt auch, warum die Versuche<sup>2)</sup> zu seiner Gewinnung aus Alloteloidinon-dimesylester nicht gelingen konnten.

9) R. MUNIER und M. MACHEBOEUF, *Bull. Soc. Chim. biol.* **31**, 1144 [1949].

während Scopin eine lila Färbung ergibt. Anstelle der Hydroxylbande des Scopins ( $2.77\mu$ ) tritt im IR-Spektrum des Scopinons bei  $5.87\mu$  eine ausgeprägte Carbonylbande auf. Die Spektren beider Verbindungen zeigen zwei für Oxirane typische Banden zwischen  $11$  und  $12\mu$  (Scopin  $11.53$  und  $11.79\mu$ , Scopinon  $11.62$  und  $11.88\mu$ ), dagegen ist in dem gleichfalls für Oxirane als charakteristisch angesehenen Bereich um  $8\mu$  keine spezifische Bande zu erkennen<sup>10</sup>). Scopinon-brommethylat weist außer der Carbonylbande ( $5.82\mu$ ) eine Oxiranbande bei  $11.49\mu$  auf, die im Spektrum des zu Vergleichszwecken dargestellten Tropinon-brommethylats fehlt.

Vergleich der Schmelzpunkte von Scopin, Scopinon und ihren Derivaten mit den entsprechenden Verbindungen aus der Reihe des Tropins

	Base °C	Pikrat °C	Brommethylat °C
Scopin	76 <sup>3)</sup>	231 (Zers.) <sup>3)</sup>	295.5 – 296 (Zers.) <sup>11)</sup>
Scopinon	65 – 67	175 (Zers.)	176 (Zers.)
Tropin	56; 61.5 – 62 <sup>12)</sup>	290 – 295 <sup>13)</sup>	346 – 347 <sup>14)</sup>
Tropinon	42 <sup>13)</sup>	218 – 220 (Zers.) <sup>13)</sup>	248 – 249

Das als Ausgangsmaterial verwertete Scopin (III) hatten wir nach WILLSTÄTTER und BERNER<sup>3)</sup> durch schonende Verseifung von Scopolamin in Ammoniak/Ammoniumchlorid-Puffer gewonnen. Dieses Verfahren wurde vereinfacht, da sich Scopin infolge der Chloroformunlöslichkeit seines Hydrochlorids leicht vom mitenstandenen Scopolin (IV) abtrennen läßt, wodurch die von WILLSTÄTTER und BERNER<sup>3)</sup> angegebene fraktionierte Extraktion entfällt. Die Methode dürfte indessen jetzt durch die elegante Scopindarstellung von J. MEINWALD und O. L. CHAPMAN<sup>15)</sup> überholt sein.

Bei der Gewinnung von Scopinon (VI) wurden wechselnde Mengen eines sehr stabilen Nebenproduktes isoliert, das sich mit einer bei der Oxydation von Scopolin (IV) unter gleichen Bedingungen erhaltenen Verbindung als identisch erwies. Es handelt sich um *N*-Formyl-norscopolin (VII), dessen Konstitution aus der Verseifung zu Norscopolin (V) und aus der Resynthese durch Formylierung von V nach dem Verfahren von I. P. E. HUMAN und J. A. MILLS<sup>16)</sup> folgt. Durch energische Behandlung mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung wird Scopolin (IV) dagegen zu Norscopolin (V) entmethyliert<sup>17)</sup>.

Über den *m*-Hydroxy-benzaldehyd (IX) liefernden Hofmannschen Abbau von Scopinon-brommethylat haben MEINWALD und CHAPMAN<sup>7)</sup> berichtet.

*m*-Hydroxy-benzaldehyd (IX) war schon früher als Abbauprodukt eines Tropanderivates gefaßt worden, und zwar bei der Alkalibehandlung einer von M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup> aus der Mutterlauge von Scopolamin-*N*-oxyd erhaltenen und als Scopinium-bromid bezeichneten Verbindung (X). Da auch Scopinon im alkalischen Milieu zu *m*-Hydroxy-benzaldehyd (IX) umgelagert wird<sup>7)</sup>, lag es nahe zu prüfen, ob Scopinon-hydrobromid (VIII)

10) Vgl. W. A. PATTERSON, Analytic. Chem. **26**, 823 [1954].

11) R. B. MOFFETT und E. R. GARRETT, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1245 [1955].

12) Polymorphe Modifikationen: W. DECKERS und H. JAGODZINSKI, unveröffentlicht.

13) Vgl. R. H. F. MANSKE und H. L. HOLMES, The Alkaloids, Bd. 1, 271; Verlag Academic Press Inc., New York 1950.

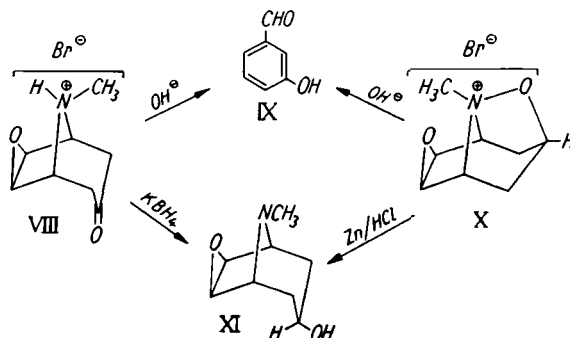
14) K. ZEILE und W. SCHULZ, Chem. Ber. **88**, 1078 [1955].

15) J. Amer. chem. Soc. **79**, 605 [1957]. <sup>16)</sup> J. chem. Soc. [London] **1948**, 1457.

17) E. SCHMIDT, Arch. Pharmaz. **243**, 559 [1905].

18) Bull. Soc. chim. France [4] **43**, 79 [1928].

und Scopinium-bromid (X) nicht nur isomer sind — ein tautomeres Gleichgewicht zwischen beiden Verbindungen hatten M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup> diskutiert —, sondern auch identisch.



Der im Versuchsteil gebrachte Vergleich der Schmelzpunkte von Scopinon-hydrobromid und -nitrat mit den entsprechenden Scopinium-Salzen zeigt indessen, daß es sich offenbar um verschiedene Verbindungen handelt. Ferner finden sich im IR-Spektrum von Scopinon-hydrobromid (VIII) eine normale CO-Bande bei  $5.81\mu$  und die für Salze tertiärer Amine typischen Absorptionsbanden bei  $3.65$  und  $3.73\mu$ . Beim Alkalisieren seiner wäßrigen Lösung verhält sich VIII unter Freisetzung der Base (VI) gleichfalls wie das normale Salz eines tertiären Amins, während aus der wäßrigen Lösung von Scopinium-bromid (X) mittels starker Alkalien das quartäre Salz X unverändert wieder abgeschieden werden soll<sup>18)</sup>.

Nach M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup> geht Scopinium-bromid (X) bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in eine als Pseudoscopin (XI) angesprochene Verbindung über<sup>19)</sup>. Wird Scopinon-hydrobromid (VIII) mit Kaliumborhydrid reduziert, so entsteht eine Verbindung, die auf Grund ihrer Bildungsweise und ihres IR-Spektrums gleichfalls Pseudoscopin (XI) sein muß. Die Daten dieses Reduktionsproduktes stimmen weitgehend mit den Angaben von M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup> überein. Wenn somit unsere Versuche auch eine gewisse Stütze dieser Arbeit bedeuten, so bleibt doch eine erneute Darstellung von Scopinium-bromid (X) und eine Sicherung seiner Konstitution zu wünschen. Bisher ist es allerdings noch nicht geglückt, die Versuche von M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup> zu reproduzieren<sup>20)</sup>.

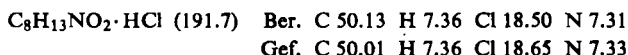
Für Aufnahme und Diskussion der IR-Spektren danken wir Herrn Dr. H. VOGEL, für sehr geschickte Hilfe bei den Versuchen Herrn H.-L. KLUG. Ferner danken wir Herrn Dr. J. MEINWALD, Cornell University, Ithaca, N. Y., für die Mitteilung seiner noch unveröffentlichten Abbauprobe am Scopinon.

<sup>19)</sup> Vgl. auch J. MEINWALD, J. chem. Soc. [London] 1953, 712; R. C. COOKSON, Chem. and Ind. 1953, 337.

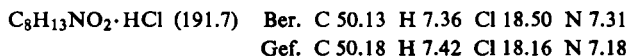
<sup>20)</sup> G. FODOR, Acta chim. Acad. Sci. hung. 5, 379 [1955], und zwar S. 421.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE<sup>21)</sup>

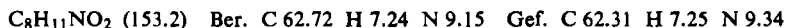
*Scopin (III)*: 34 g Scopolamin wurden nach WILLSTÄTTER und BERNER<sup>3)</sup> verseift. Die i. Vak. auf etwa 200 ccm eingeengte Verseifungslösung wurde nach Zugabe von 10 ccm 20-proz. Ammoniak zweimal mit je 200 ccm Chloroform ausgeschüttelt; die Chloroformlösung lieferte nach dem Trocknen und Eindampfen 11.5 g Scopolamin zurück. Die wäbr. Phase wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt, mehrfach mit Äther extrahiert und die III und IV enthaltende äther. Lösung nach dem Trocknen eingedampft. In eine Chloroformlösung des Rückstands wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, wobei 8.3 g Hydrochlorid von III (58 % d. Th. unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Scopolamins) ausfielen<sup>22)</sup>, während das Hydrochlorid von IV in Lösung blieb. Das *Hydrochlorid von III*, aus dem sich die freie Base in üblicher Weise gewinnen läßt, bildete nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Diisopropyläther farblose gefiederte Plättchen vom Schmp. 276–277° (Zers.). Die Verbindung gab keine Schmp.-Depression mit dem bei gleicher Temperatur schmelzenden Hydrochlorid von IV; eine Umlagerung der Salze von III in solche von IV bei hohen Temperaturen ist mehrfach beschrieben worden<sup>11, 15)</sup>.



*Scopolin-hydrochlorid (entspr. IV)*: Die Aufarbeitung des Chloroformfiltrats des Hydrochlorids von III lieferte das *Hydrochlorid von IV*; aus Äthanol/Diisopropyläther farblose kleine Drusen vom Schmp. 276–277° (Zers.)<sup>23)</sup>.



*Scopinon (VI)*: Eine Lösung von 3.3 g III in 33 ccm reinem Pyridin wurde mit einer nach SARETT und Mitarbb.<sup>5)</sup> bereiteten Mischung aus 6.4 g Chromtrioxyd und 64 ccm Pyridin vereinigt. Die Reaktionsmischung, aus der nach wenigen Min. ein fast schwarzer Niederschlag ausfiel, wurde über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wurde durch Zugabe von viel Wasser eine weitgehend homogene Lösung hergestellt, die mit Kaliumcarbonat gesättigt und mehrfach mit Äther ausgeschüttelt wurde. Der äther. Extrakt wurde getrocknet und eingedampft, der Rückstand zur weitgehenden Entfernung des Pyridins mehrfach mit frischem Äther abgedampft und schließlich mit Äther digeriert. Der unlösliche Anteil, der sich als *N-Formyl-norscopolin (VII)*; s. u.) erwies, wurde abgetrennt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand bei 60–75° Badtemperatur und 0.15 Torr an einen mit Chloroform/Trockeneis gekühlten Kühlfinger sublimiert. Hierbei wurden 670 mg schmieriger Kristalle vom unscharfen Schmp. 30–40° erhalten. Der Sublimationsrückstand lieferte nach Abkühlen auf 0°, Aufstreichen auf Ton und Auswaschen mit wenig Petroläther weitere 285 mg VI, womit die Gesamtausb. 955 mg (28 % d. Th.) betrug. VI bildete nach dem Umkristallisieren aus wenig Äther + viel Petroläther (Sdp. 40°) Büschel farbloser derber Nadeln und Platten vom Schmp. 65–67°, die sich auch bei 0° unter Stickstoff nach einigen Tagen braun färbten.

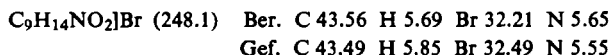


<sup>21)</sup> Alle Schmp. unkorrigiert. Mikroanalysen von A. BERNHARDT, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr. Die IR-Spektren wurden in Kaliumbromid mit dem Perkin-Elmer-Spektrographen, Modell 21, aufgenommen.

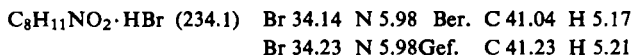
<sup>22)</sup> Falls sich das Hydrochlorid von III als Öl abscheidet, kann es nach dem Abtrennen durch Behandlung mit Aceton und Petroläther zur Kristallisation gebracht werden.

<sup>23)</sup> Nach G. FODOR und Ö. KOVÁCS, J. chem. Soc. [London] 1953, 2341, Schmp. 255–257°.

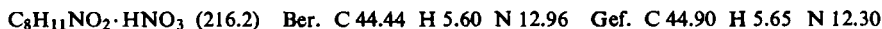
*Brommethylat*: Aus dem Rohsublimat von VI (670 mg) wurden mit einem Überschuß an Methylbromid in Acetonitril bei  $+60^{\circ}$  927 mg (85 % d. Th.) Brommethylat vom Schmp.  $174.5^{\circ}$  (Zers.) erhalten. Kristallisiert bei raschem Arbeiten aus 80-proz. Äthanol nach Zugabe einiger Tropfen Diisopropyläther in farblosen Nadeln vom Schmp.  $176^{\circ}$  (Zers.).



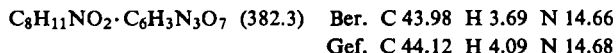
*Hydrobromid (VIII)*: Fällt beim vorsichtigen Neutralisieren einer absol. äthanol. Lösung des Rohsublimats von VI mit 0.5*n* Äthanol. HBr unlöslich aus; Ausb. 70–80 % d. Th. Aus 95-proz. Methanol farblose Blöcke vom Schmp.  $200^{\circ}$  (Zers.)<sup>24)</sup>.



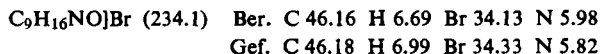
*Nitrat*: Durch 1stdg. Schütteln einer Lösung des Hydrobromids in 80-proz. Methanol mit der äquimolekularen Menge feingepulverten Silbernitrats. Ein Teil des Nitrats wird durch Versetzen der filtrierten Lösung mit Äther gewonnen, der Rest durch mehrfaches Auskochen des entstandenen Silberbromids mit 80-proz. Äthanol. Aus 80-proz. Äthanol farblose gefiederte Blättchen vom Schmp.  $202^{\circ}$  (Verpuffung)<sup>24)</sup>.



*Pikrat*: Aus äther. Lösung gefällt; aus Wasser breite dunkelgelbe Nadeln vom Schmp.  $175^{\circ}$  (Zers.).

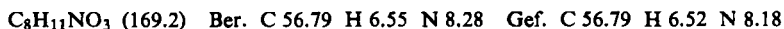


*Tropinon-brommethylat*: Aus 80-proz. Äthanol farblose Kuben vom Schmp.  $248-249^{\circ}$ .



#### *N-Formyl-norscopolin (VII)*

a) *Aus Scopolin (IV)*: Eine Lösung von 3.1 g (20 mMol) IV in 30 ccm trockenem Pyridin wurde mit einer Lösung von 6 g  $\text{CrO}_3$  in 60 ccm trockenem Pyridin 15 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die wie bei der Gewinnung von VI durchgeführte Aufarbeitung ergab einen halbfesten Rückstand, der nach dem Digerieren mit Benzol 1.09 g (32 % d. Th.) grünlliche Kristalle vom Schmp.  $158-161^{\circ}$  lieferte. VII wurde durch Sublimation bei 0.007 Torr und  $100-115^{\circ}$  Badtemperatur farblos erhalten; nach Umkristallisieren aus Isopropylalkohol/Petroläther (Sdp.  $50-70^{\circ}$ ) weiße Nadelbüschel vom Schmp.  $161-163^{\circ}$ .



b) *Aus Norscopolin (V)*: 700 mg (5 mMol) V<sup>25)</sup> wurden mit 3.7 g frisch destilliertem Ameisensäure-äthylester (50 mMol) 1 Stde. im Bombenrohr auf  $110^{\circ}$  erhitzt. Aus der erkalteten Reaktionslösung kristallisierten 560 mg VII (66 % d. Th.) vom Schmp.  $156-159^{\circ}$  aus; der nach dem Eindampfen des Filtrats verbleibende teilweise kristallisierte Rückstand wurde nicht weiter verarbeitet. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol/Petroläther betrug der Schmp.  $161-163^{\circ}$ ; keine Schmp.-Depression mit dem nach a) gewonnenen Präparat.

*Verseifung*: 850 mg (5 mMol) VII wurden mit 15 ccm 5*n* HCl 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde i. Vak. zur Trockne gebracht, der zunächst ölige Rückstand kristallisierte rasch durch; Ausb. 854 mg (96 % d. Th.) vom Schmp.  $275-279^{\circ}$ . Nach zweimaligem Um-

<sup>24)</sup> Scopinium-bromid (X) schmilzt nach M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup> bei  $209-210^{\circ}$ , Scopiniumnitrat bei  $213^{\circ}$ .

<sup>25)</sup> A. HEUSNER, Chem. Ber. 87, 1063 [1954].

kristallisieren aus Methanol/Diisopropyläther wurde das *Hydrochlorid von V* in farblosen Blöcken vom Schmp. 282° (Zers.) erhalten, die mit einem authent. Präparat vom gleichen Schmp.<sup>26)</sup> keine Depression ergaben.

*Pseudoscopin (XI)*: In eine Lösung von 0.54 g (10 mMol) *Kaliumborhydrid*<sup>27)</sup> in 10 ccm Wasser wurden 1.17 g (5 mMol) *VIII* portionsweise eingetragen. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurde die Lösung mit festem Kaliumcarbonat gesättigt und erschöpfend mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Trocknen und Abdampfen des Chloroforms verbleibende halb feste Rückstand ergab nach dem Digerieren mit Äther 271 mg *XI* vom Schmp. 104–108°. Das zur Trockne gebrachte äther. Filtrat lieferte mit wäßr. Pikrinsäure noch 276 mg Pikrat von *XI* vom Schmp. 238–241°, womit die Gesamtausb. 50 % d. Th. betrug. *XI* kristallisiert aus Chloroform/Petroläther (Sdp. 40°) in langen durchsichtigen Nadeln, die an der Luft sofort verwittrern; Schmp. 122–123°<sup>28)</sup>. Im IR-Spektrum eine Reihe gleicher oder ähnlicher Banden wie *III*, z. B. Oxiranbanden bei 11.50, 11.78 und 11.85  $\mu$  (*III*: 11.53, 11.79 und 11.98  $\mu$ ).

$C_8H_{13}NO_2$  (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03 Gef. C 62.20 H 8.32 N 9.20

*Pikrat*: Aus Wasser lange gelbe Nadeln vom Schmp. 240–241° (Sintern ab 230°)<sup>28)</sup>.

$C_8H_{13}NO_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (384.3) Ber. C 43.75 H 4.20 N 14.58  
Gef. C 43.78 H 4.55 N 14.79

<sup>26)</sup> Nach K. Hess, Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1007 [1918], Schmp. 282–284° (Zers.).

<sup>27)</sup> Hersteller Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc.

<sup>28)</sup> Schmp. nach M. und M. POLONOVSKI<sup>18)</sup>: Base 125–126°, Pikrat 234°.

## HORST BAGANZ und LOTHAR DOMASCHKE

### Über 1.2-Dialkoxy-äthene, X<sup>1)</sup>

### Eine neue Synthese von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg  
(Eingegangen am 28. Juli 1958)

Es wird ein einfaches, allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von 1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthanen aus polymerem Glyoxal, Alkohol und Thionylchlorid beschrieben.

1.2-Dichlor-1.2-dialkoxy-äthane entstehen durch Umsetzung von Glyoxal-tetraalkylacetalen mit  $PCl_5$ <sup>2,3)</sup> in recht guter Ausbeute; die Darstellung der Glyoxal-tetraalkylacetale mit niedrigeren Alkylresten verläuft aber über mehrere Stufen in schlechter Ausbeute. Die an sich praktisch quantitativ verlaufende Anlagerung von

<sup>1)</sup> IX. Mittel: H. BAGANZ, L. DOMASCHKE und G. SCHNEIDER, Chem. Ber. **91**, 1751 [1958].

<sup>2)</sup> H. BAGANZ und K. E. KRÜGER, Chem. Ber. **87**, 1622 [1954]; vgl. auch H. BAGANZ, Angew. Chem. **66**, 307 [1954].

<sup>3)</sup> H. FIESELMANN und F. HÖRNDLER, Chem. Ber. **87**, 911 [1954].