

Das Bariumsalz der α, γ -Dioxy-*n*-capronsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$, wird durch einstündiges Kochen einer wäßrigen Lösung von 0.5 g des Oxy-caprolactons mit 1.5 g Bariumcarbonat und Eindampfen der filtrierten Lösung dargestellt. Es ist in absol. Alkohol löslich und kann daher durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol, Klären dieser Lösung mit Tierkohle und Eindampfen als amorph-hygroscopische Masse, aber in einigermaßen analysenreiner Form, erhalten werden.

0.1326 g Sbst.: 0.0728 g BaSO_4 .

Ber. Ba 31.83. Gef. Ba 32.31.

294. Burckhardt Helferich und Max Gehrke:
 γ -Oxy-aldehyde mit tertiärem Hydroxyl [γ -Oxy-aldehyde, IV].

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

(Eingegangen am 29. August 1921.)

Während die bisher dargestellten γ -Oxy-aldehyde¹⁾ sekundäre Hydroxyle enthalten, sind in der folgenden Arbeit solche mit tertiärem Hydroxyl beschrieben. Ihre Darstellung schließt sich an die der früher dargestellten Aldehyde an.

Läßt man auf Methyl-heptenon (I) Halogenmagnesiumalkyl einwirken, so erhält man die entsprechenden tertiären Alkohole (II). Daraus lassen sich durch Spaltung mit Ozon und Reduktion der entstandenen Ozonide die gesuchten γ -Oxy-aldehyde (III. bzw. IV.) darstellen.

In der vorliegenden Arbeit werden 4 solche Aldehyde beschrieben, und zwar die, die in den allgemeinen Formeln III. und IV. als Radikal (R) Äthyl, *n*-Propyl, Phenyl und Benzyl enthalten. Nach ihren Eigenschaften sind die neuen Aldehyde gerade so wie die bisher beschriebenen ganz oder wenigstens vorwiegend in der Cycloform (IV.) anzunehmen. Dafür spricht zunächst ihre Molekularrefraktion. Weiter färben sie Fuchsin-schwellige Säure nur langsam, reduzieren ammoniakalische Silberlösung allmählich und geben mit methylalkoholischer Salzsäure Methyl-halbacetale (V.), die durch verdünnte Säuren (nicht durch Emulsin) gespalten werden.

Zum Unterschied von den γ -Oxy-aldehyden mit sekundärem Hydroxyl tritt bei denen mit tertiärem Hydroxyl die Neigung, intramolekular Wasser abzuspalten, erheblich stärker hervor. Der Phenylaldehyd läßt sich nur bei einem Druck von 2 mm einigermaßen un-

¹⁾ B. 52, 1123, 1800 [1919]; 54, 930 [1921].

0.1027 g Sbst.: 0.2440 g CO₂, 0.0987 g H₂O.

C₇H₁₄O₂ (130.14). Ber. C 64.57, H 10.84.

Gef. » 64.82, » 10.75.

$n_D^{18.0} = 1.4411$. $d_4^{18.0} = 0.9742$.

C₇H₁₄O.O'. Ber. M_D 35.49. Gef. M_D 35.28.

Der Aldehyd ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von terpeninartigem, harzigem Geruch. Er ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Fehlingsche Lösung wird bei Zimmertemperatur nur sehr langsam, schnell dagegen beim Kochen reduziert. Die Reduktion einer 1-proz. Lösung ist etwa 20-mal schwächer als die des Traubenzuckers. Der Aldehyd färbt Fuchsin-schweiflige Säure langsam, aber stark; er reduziert ammoniakalische Silberlösung bei Zimmertemperatur langsam, verharzt mit konz. Säuren oder Laugen. Mit einer 5-proz. Lösung von Phloroglucin und konz. Salzsäure gibt er einen voluminösen, weißen Niederschlag.

Methyl-halbacetal des γ -Oxy- γ -methyl-*n*-capronaldehyds
(Methyl-2-äthyl-2-methoxy-5-[tetrahydro-furan]) (V).

8 g Aldehyd werden in 70 g trockenem Methylalkohol, der 3.5% Salzsäure enthält, 48 Stdn. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann wird die Salzsäure durch gepulvertes Kaliumcarbonat entfernt, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium von Wasser und Alkohol befreit und der Äther verdampft. Beim weiteren Destillieren unter vermindertem Druck geht bei 30 mm zwischen 59—62° eine angenehm acetal-artig riechende, farblose Flüssigkeit über. Bei nochmaliger Destillation wurde der Siedepunkt für 32 mm Druck bei 61.5° festgestellt. Ausbeute 2.2 g.

0.1591 g Sbst.: 0.3890 g CO₂, 0.1572 g H₂O.

C₈H₁₆O₂ (144.17). Ber. C 66.61, H 11.18.

Gef. » 66.68, » 11.09.

$n_D^{18.0} = 1.4218$. $d_4^{18.0} = 0.9106$.

C₈H₁₆O₂'. Ber. M_D 40.23. Gef. M_D 40.22.

Das Acetal ist in Wasser schwer löslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar, mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Fehlingsche Lösung reduziert es auch beim Kochen nicht, wohl aber nach Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren in der Hitze.

Eine Spaltung durch Emulsin konnte nicht festgestellt werden.

β -Propyl-methyl-heptenol (II).

Die Substanz wurde auf die übliche Weise aus Propylmagnesiumbromid und Methyl-heptenon dargestellt. Sdp.₁₀ 112—113° (Badtemperatur 130—140°). Ausbeute aus 50 g Propylbromid und 37 g Methyl-heptenon 33 g.

0.1509 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.1752 g H₂O.

C₁₁H₂₂O (170.24). Ber. C 77.40, H 13.03.

Gef. » 77.25, » 12.96.

$n_D^{18.0} = 1.4500$. $d_4^{18.0} = 0.8445$.

C₁₁H₂₂O' |[—]. Ber. M_D 54.05. Gef. M_D 54.17.

 γ -Oxy- γ -methyl-önanthaldehyd (III.) bzw. Methyl-2-propyl-2-oxy-5-[tetrahydro-furan] (IV.).

Der Aldehyd wird auf die gleiche Weise wie die anderen γ -Oxyaldehyde aus dem eben beschriebenen (s. oben) Alkohol gewonnen. Sdp.₁₂ 94—95° (Badtemperatur 130°). Ausbeute aus 10 g Alkohol 6.8 g Aldehyd. Trotz mehrmaliger Destillation konnte kein ganz reines Produkt erhalten werden.

0.1576 g Sbst.: 0.3782 g CO₂, 0.1523 g H₂O.

C₈H₁₆O₂ (144.17). Ber. C 66.61, H 11.18.

Gef. » 65.47, » 11.07.

$n_D^{18.0} = 1.4400$. $d_4^{18.0} = 0.9661$.

C₈H₁₆O' O'. Ber. M_D 40.11. Gef. M_D 39.33.

Die Eigenschaften entsprechen völlig denen des nächst niederen Homologen (s. oben). Trotz der Verunreinigung ließ sich aus diesem Material auf die oben beschriebene Weise in guter Ausbeute das

Halbacetal des γ -Oxy- γ -methyl-önanthaldehyds

(Methyl-2-propyl-2-methoxy-5-[tetrahydro-furan]) (V.)

darstellen, dessen Eigenschaften sich als analog denen seiner Homologen erwiesen. Sdp.₁₀ 58—60° (Badtemperatur 90—100°). Ausbeute an doppelt destillierter Substanz 3.8 g aus 7 g Aldehyd.

0.1443 g Sbst.: 0.3614 g CO₂, 0.1515 g H₂O.

C₉H₁₈O₂ (158.19). Ber. C 68.28, H 11.73.

Gef. » 68.30, » 11.75.

$n_D^{18.0} = 1.4238$. $d_4^{18.0} = 0.8990$.

C₉H₁₈O₂' Ber. M_D 44.85. Gef. M_D 44.88.

 β -Phenyl-methyl-heptenol (II).

Die Substanz wurde aus Phenylmagnesiumbromid und Methyl-heptenon in Äther wie üblich dargestellt. Siedepunkt bei der ersten

Fraktionierung bei 3 mm Druck 103—115°, bei der zweiten Destillation unter 2 mm Druck 107—109° (Badtemperatur 128—130°). Ausbeute aus 50 g Brombenzol und 30 g Methyl-heptenon 30 g Alkohol.

0.1443 g Sbst.: 0.4353 g CO₂, 0.1310 g H₂O.

C₁₄H₂₀O (204.23). Ber. C 82.26, H 9.95.

Gef. » 82.30, » 10.16.

$n_D^{18.0} = 1.5205$. $d_4^{18.0} = 0.9680$.

C₁₄H₂₀O' | $\bar{4}$. Ber. M_D 64.31. Gef. M_D 64.19.

Der Alkohol hat einen schwachen, angenehm aromatisch-ätherischen Geruch und bitter brennenden Geschmack. Er ist in Wasser sehr schwer löslich, mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Beim Erhitzen über 150° (z. B. Destillation unter gewöhnlichem Druck) spaltet er leicht Wasser ab.

γ-Oxy-*γ*-phenyl-*n*-valeraldehyd (III.) bezw.

Methyl-2-phenyl-2-oxy-5-[tetrahydro-furan] (IV.).

Die Spaltung des ungesättigten Alkohols erfolgt auf die gleiche Weise wie oben angegeben. Die Reduktion des Ozonids in Äther-Lösung mit Zinkstaub verläuft etwas träger und muß durch zeitweises Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Der Aldehyd destilliert bei 4 mm Druck zwischen 127° und 128°, bei 2 mm Druck zwischen 123° und 124°. Ausbeute 2 g aus 10 g Alkohol. Bei der Destillation läßt sich stets eine, wenn auch nur sehr geringe, Abspaltung von Wasser beobachten. Aus diesem Grunde gibt auch die Verbrennung keine scharf stimmenden Zahlen.

0.1569 g Sbst.: 0.4311 g CO₂, 0.1080 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₂ (178.17). Ber. C 74.14, H 7.91.

Gef. » 74.92, » 7.64.

$n_D^{18.0} = 1.5382$. $d_4^{18.0} = 1.106$.

C₁₁H₁₄O'O' | $\bar{5}$. Ber. M_D 50.36. Gef. M_D 50.40.

Der Aldehyd hat einen angenehm aromatischen Geruch. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar, mit Wasserdämpfen flüchtig. Fehlingsche Lösung reduziert er beim Kochen rasch, ammoniakalische Silberlösung schon bei Zimmertemperatur allmählich. Ebenso färbt er Fuchsin-schweflige Säure langsam, aber stark. Mit konzentrierten Säuren und Laugen verharzt er.

Versuche, durch Destillation bei etwa 60 mm Druck zu einem einheitlichen Dihydro-furan-Derivat unter Abspaltung von Wasser zu kommen, gelangen nicht.

Halbacetal des γ -Oxy- γ -phenyl-*n*-valeraldehyds
(Phenyl-2-methyl-2-methoxy-5-[tetrahydro-furan]) (V).

Zur Darstellung des Halbacetals wurde der rohe, undestillierte Aldehyd verwandt. Darstellung und Isolierung erfolgten, wie oben angegeben. Bei der Destillation geht die Hauptmenge von 110–125° bei 7 mm über. Zur Analyse wurde nochmals fraktioniert und der bei 16 mm Druck und 128° übergehende Anteil genommen. Ausbeute 1.2 g aus 10 g Alkohol.

0.1322 g Sbst.: 0.5300 g CO₂, 0.1452 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₂ (192.19). Ber. C 74.95, H 8.40.

Gef. > 74.82, > 8.46.

$n_D^{24.0} = 1.5288$. $d_4^{24.0} = 1.033$.

C₁₂H₁₆O₂ $\sqrt[3]{}$. Ber. M_D 55.10. Gef. M_D 57.36.

Das Acetal ist eine angenehm riechende, farblose Flüssigkeit. Es ist in Wasser fast unlöslich, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mischbar. Fehlingsche Lösung reduziert es erst nach der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren. Konzentrierte Säuren verharzen das Produkt in ziemlich kurzer Zeit.

β -Benzyl-methyl-heptenol (II).

Aus Benzylmagnesiumchlorid und Methyl-heptenon in absol. Äther erhält man den Alkohol. Sdp.₃ 127–129°. Ausbeute 31 g aus 50 g Benzylchlorid und 30 g Methyl-heptenon.

0.1327 g Sbst.: 0.4012 g CO₂, 0.1214 g H₂O.

C₁₅H₂₂O (218.26). Ber. C 82.50, H 10.16.

Gef. > 82.46, > 10.26.

$n_D^{23.0} = 1.5161$. $d_4^{23.0} = 0.9550$.

C₁₅H₂₂O $\sqrt[4]{}$. Ber. M_D 68.93. Gef. M_D 69.04.

Die Substanz ist eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit von sehr angenehmem, aromatischem Geruch.

Methyl-2-benzyl-2-[dihydro-2.3-furan] (VI).

Durch die übliche Ozon-Spaltung erhält man aus dem eben beschriebenen Carbinol eine Flüssigkeit, die in reichlichem Maße den γ -Oxy- γ -benzyl-*n*-valeraldehyd enthält, denn es läßt sich aus ihr durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure das entsprechende Halbacetal gewinnen (s. unten). Der reine Aldehyd ist jedoch nicht isoliert worden, denn schon bei 3.6 mm Druck gingen bei einer Badtemperatur von 180–190° unter starkem Aufschäumen (Wasser-Abspaltung) von 130–135° etwa 50% der angewandten Menge Carbinol

von einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit über, die bei erneutem Destillieren, ohne zu schäumen, den Sdp.₄ 122—123° zeigte. Sie reduzierte noch sehr schwach Fehlingsche Lösung in der Hitze. Durch nochmalige Destillation (Sdp.₃ 118°) wurde die Substanz frei von jeder Aldehyd-Reaktion gewonnen, und die Analysen ergaben nun die für die oben aufgestellte Formel passenden Werte.

0.1152 g Sbst.: 0.3501 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₂H₁₄O (174.17). Ber. C 82.70, H 8.11.

Gef. » 82.91, » 8.24.

$n_D^{22.0} = 1.5329$. $d_4^{22.0} = 1.042$.

C₁₂H₁₄O $\left[\frac{1}{4} \right]$. Ber. M_D 52.99. Gef. M_D 51.87.

Die Substanz ist eine schwach gelb gefärbte, ölige Flüssigkeit von angenehmem, süßlich aromatischem Geruch. In Wasser ist sie unlöslich, mit organischen Lösungsmitteln mischbar.

Methyl-2-benzyl-2-brom-4(?)-[dihydro-2.3(?)furan] (VII).

Zu 5 g Methyl-2-benzyl-2-[dihydro-furan] gibt man tropfenweise eine Lösung von 5 g Brom in 25 ccm Chloroform unter dauernder Kühlung mit Eis und tüchtigem Umschütteln. Die Bromlösung wird nach wenigen Augenblicken entfärbt. Darauf wird unter vermindertem Druck zur Trockne verdampft. Gleichzeitig mit dem Lösungsmittel entweicht dabei Bromwasserstoff. Der Rückstand, ein rot-braunes, dickflüssiges Öl, geht bei 2.8 mm fast restlos von 140—141° (Bad 180°) als hellgelbes, dickflüssiges Öl über. Bei nochmaliger Destillation erstarrt die Substanz in der Vorlage zum größten Teil krystallinisch. Die Krystalle wurden auf Ton abgepreßt und zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert (kurze, farblose Prismen). Ausbeute 1.8 g.

0.1600 g Sbst.: 0.3346 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1982 g Sbst.: 0.1464 g AgBr.

C₁₂H₁₃OBr (253.08). Ber. C 56.91, H 5.18, Br 31.58.

Gef. » 57.05, » 5.25, » 31.42.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, sie ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, leichter noch in Bromoform, Chloroform und Äther.

Die Bestimmung des Molekulargewichts mittels der Gefrierpunktniedrigung in Bromoform ergab (Konstante für Bromoform 143): Lösungsmittel 83.00 g. I. 0.0753 g Sbst.: Depr. 0.050°. — II. 0.2457 g Sbst.: Depr. 0.174°.

Mol.-Gew. Ber. 253. Gef. I. 259, II. 243.

Die neue Substanz reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht, ebensowenig ammoniakalische Silberlösung bei Zimmer-

temperatur. Baeyers Reagens auf Doppelbindungen (Permanganat und Soda) wird bei Zimmertemperatur nach 15-stündigem Stehen, beim Kochen schneller unter Abscheidung von Braunstein entfärbt. Ganz sicher ist also damit das Vorhandensein einer Doppelbindung nicht nachgewiesen. Jedenfalls zeigt diese nur noch geringe Neigung zur Addition.

Methyl-halbacetal des γ -Oxy- γ -benzyl-*n*-valeraldehyds
(Methyl-2-benzyl-2-methoxy-5-[tetrahydro-furan]) (V.).

Zur Darstellung wurde das undestillierte Rohprodukt aus der Ozon-Spaltung des β -Benzyl-methyl-heptenols verwandt. Darstellung und Isolierung erfolgte auf die oben angegebene Weise. Ausbeute 3 g aus 14 g rohem Aldehyd. Sdp_{3.5} 133–135° (Badtemperatur 160–170°).

0.1480 g Sbst.: 0.4132 g CO₂, 0.1155 g H₂O.

C₁₃H₁₈O₂ (206.21). Ber. C 75.69, H 8.80.

Gef. » 76.17, » 8.73.

$n_D^{25.0} = 1.5124$. $d_4^{25.0} = 1.020$.

C₁₃H₁₈O₂ $\sqrt[3]{3}$. Ber. M_D 59.72. Gef. M_D 60.70.

Das Acetal ist eine farblose, angenehm riechende, dickliche Flüssigkeit, die sich in ihren Eigenschaften völlig wie der entsprechende Phenylkörper (s. oben) verhält.

296. Edmund Speyer und Hermann Wieters: Über die Hydrierung des Iso-kodeins und Pseudo-kodeins.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 2. September 1921.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Isomerie der Kodein-oxyd-sulfonsäuren, über welche später berichtet werden soll, beobachteten wir, daß sich die von Knorr beschriebenen Verbindungen Isokodein und Pseudokodein bei der Hydrierung mit Palladium-Wasserstoff ganz verschiedenartig verhalten. Während das Isokodein ein dem Kodein analoges Verhalten zeigt, indem es unter Absättigung der von Knorr angenommenen Doppelbindung in Stellung 8, 14 ein Dihydro-isokodein von der Zusammensetzung C₁₈H₂₂NO₃ bildet, zeigt das Pseudokodein bei der Hydrierung eine Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff unter Bildung einer tetrahydrierten Base von der Zusammensetzung C₁₈H₂₈NO₃, die sich in fixen Alkalien löste und hieraus mit Ammoniumchlorid fällbar war. Dieser ausge-