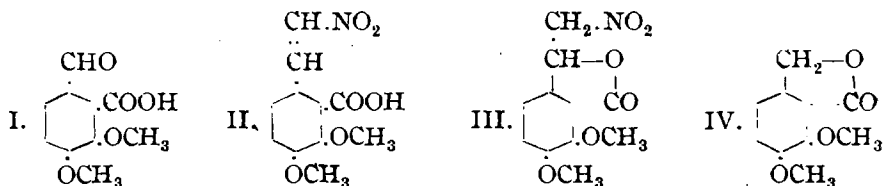


## 287. W. Rodionow und S. Kagan: Über Nitromethyl-mekonin.

[Vorläufige Mitteilung; aus d. Laborat. für Chemie und chem. Technologie d. pharmazeut. Präparate d. Techn. Hochschule, Moskau.]

(Eingegangen am 24. Juli 1924.)

Aus Arbeiten von Priebis<sup>1)</sup>, Posner<sup>2)</sup>, J. Thiele<sup>3)</sup> und W. Rosenmund<sup>4)</sup> ist bekannt, daß die aromatischen Aldehyde durch Kondensation mit Nitro-methan sehr leicht Nitro-styrol-Derivate liefern. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, auch die sog. Opiansäure (I) mit Nitro-methan zu kondensieren, denn die dabei zu erwartende 3,4-Dimethoxy- $\omega$ -nitro-styrol-2-carbonsäure (II) wäre ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial für verschiedene Synthesen auf dem Gebiete der Alkaloidchemie.



Die Kondensationsversuche wurden nach den Angaben von Rosenmund (loc. cit.) angestellt, und es ist uns ohne Mühe gelungen, einen Körper darzustellen, dessen Zusammensetzung, der Analyse nach, der erwarteten Dimethoxy-nitro-styrol-carbonsäure entsprach, der aber merkwürdigerweise nicht gelb, sondern vollkommen weiß war und sich unter den gewöhnlichen Bedingungen weder esterifizieren, noch in ein Säurechlorid überführen ließ. Die Verbindung entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung nicht und wird durch Zusatz von Bromwasser sofort bräunlich gelb. In der Kälte löst sie sich weder in Soda noch in Pottasche, beim Erwärmen aber unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und Gelbwerden der Lösung in kohlensauren Alkalien.

Alle diese Beobachtungen beweisen zur Genüge, daß die Verbindung keine Doppelbindung enthält, also auch kein Nitro-styrol-Derivat sein kann; wahrscheinlich hat man es mit einem Lacton der Formel III zu tun, das sich vom Mekonin (IV) ableitet und dementsprechend als Nitromethyl-mekonin bezeichnet sei. Der Körper kann ebenso leicht wie ein Nitro-styrol-Derivat für synthetische Zwecke verwendet werden, und wir möchten deshalb die Herren Kollegen bitten, uns die Bearbeitung dieses Gebietes für eine gewisse Zeit überlassen zu wollen.

## Beschreibung der Versuche.

16.9 g Opiansäure werden bei gewöhnlicher Temperatur in 700 ccm Alkohol aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 5.4 g Nitro-methan hinzugegeben, das Ganze auf 0° abgekühlt und dann tropfenweise mit einer auf 5° abgekühlten Mischung von 25 g 50-proz. Kalilauge und 40 ccm Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit wird die Lösung trübe, und dann fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 1-stdg. Stehen wird die ganze Masse, ohne vorher abfiltriert zu werden, in überschüssige, auf 0–5° abgekühlte, 10-proz. Salzsäure eingetragen. Der dabei entstehende Niederschlag (ein Gemisch von Chlorkalium und Nitromethyl-mekonin) wird am anderen Morgen abgesaugt,

<sup>1)</sup> A. 225, 330.

<sup>2)</sup> B. 31, 656 [1898].

<sup>3)</sup> B. 32, 1394 [1899].

<sup>4)</sup> B. 42, 4778 [1909].

sorgfältig mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 14 g = ca. 75% der Theorie. Der Körper schmilzt bei 166–167° (unkorr.) und krystallisiert aus Alkohol in schneeweißen, glänzenden Blättchen. Er ist in Wasser, kaltem Alkohol, Benzol und Äther schwer, in heißem Alkohol genügend löslich. Durch Umlösen aus letzterem läßt er sich am besten reinigen.

o.1034 Sbst.: o.1974 g CO<sub>2</sub>, o.0430 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 52.13, H 4.39. Gef. C 52.03, H 4.64.

Moskau, den 14. Juli 1924.

### 288. Helmuth Scheibler, Franz Sotscheck und H. Friese: Über Tetrahydro-furfurol<sup>1)</sup>.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 21. Juli 1924.)

Während die katalytische Hydrierung ungesättigter aliphatischer Aldehyde meist ohne Bildung wesentlicher Mengen von Nebenprodukten zu den entsprechenden gesättigten Aldehyden führt<sup>2)</sup>, ist es bisher noch nicht gelungen, in entsprechender Weise Tetrahydro-furfurol zu erhalten. Bei den zahlreichen Versuchen, Furfurol zu hydrieren, wurde stets eine größere Menge Wasserstoff aufgenommen, als die beiden Doppelbindungen im Furanring erforderten. Selbst unter milden Versuchsbedingungen bei Zimmertemperatur und unter geringem Überdruck führt die Wasserstoff-Anlagerung in Gegenwart von Palladium-Katalysatoren sofort zum Tetrahydro-furfuralkohol<sup>3)</sup>, während bei Temperatursteigerung und Druckerhöhung gleichzeitig die verschiedensten Reduktionsprodukte auftreten. Hierbei wird einmal die Seitenkette bis zur Methylgruppe reduziert, wobei weiterhin noch Hydrierung des Furanringes stattfinden kann, oder die Seitenkette wird unter Hydrierung der gebildeten Reste abgespalten. Schließlich tritt auch noch Ringsprengung am Äthersauerstoffatom des Furanringes unter Wasserstoff-Anlagerung ein<sup>4)</sup>. So liefert die Hydrierungsmethode von Sabatier und Senderens folgende Produkte:  $\alpha$ -Methyl-furan (Silvan),  $\alpha$ -Methyl-tetrahydro-furan, Furan, Tetrahydro-furan, *n*-Butylalkohol, *sek.* Amylalkohol, Methyl-propyl-keton und Kohlenwasserstoffe.

Außer dem bereits erwähnten Tetrahydro-furfuralkohol sind noch verschiedene andere Derivate des Tetrahydro-furans durch Hydrierung der entsprechenden Furan-Derivate erhalten worden, z. B. Tetrahydro-brenzschleimsäure<sup>5)</sup> und Tetrahydro-furäthylamin<sup>6)</sup>. Der aromatische Charakter, der die Furan-Derivate auszeichnet, geht bei der Hydrierung verloren, so daß die Tetrahydro-furan-Derivate den hydroaromatischen oder aliphatischen Verbindungen gleichen. Da Furfurol in seinem chemischen

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Jahresversammlung des Vereins Deutscher Chemiker am 13. Juni 1924.

<sup>2)</sup> Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie (2. Aufl., 1922), II. Bd., S. 261.

<sup>3)</sup> H. Wienhaus, B. 53, 1656 und 1664 [1920].

<sup>4)</sup> Padoa und Ponti, C. 1907, I 570; Bourguignon, C. 1908, I 1630; H. Pringsheim und H. Noth, B. 53, 114 [1920].

<sup>5)</sup> H. Wienhaus und Sorge, B. 46, 1927 [1913].

<sup>6)</sup> A. Windaus und O. Dallmer, B. 53, 2304 [1920].