

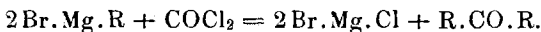
288. Franz Sachs und Hermann Loevy: Ueber magnesiumorganische Verbindungen. II. Einwirkung von Phosgen.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

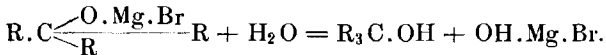
(Eingegangen am 12. April 1903.)

Bei der Fortsetzung unserer Untersuchungen über magnesiumorganische Verbindungen¹⁾ fanden wir, dass Phosgen glatt mit ihnen in Reaction tritt; als Hauptproduct erhält man dabei tertiäre Alkohole. Wir hielten uns verpflichtet, von diesem Befund Hrn. Grignard Mittheilung zu machen, welcher uns darauf antwortete, dass er mit gleichen Untersuchungen beschäftigt sei. Da Hr. Grignard sich bis dahin hauptsächlich mit der Einwirkung von Phosgen auf die magnesiumorganischen Verbindungen der aliphatischen Reihe befasst hatte, während wir zunächst die aromatischen Derivate untersuchten, haben wir uns dahin verständigt, dass jeder das Gebiet in der angefangenen Richtung weiter verfolgen sollte. Dem entsprechend ist kürzlich²⁾ in den Comptes rendus eine Mittheilung über diesen Gegenstand erschienen, in der Hr. Grignard seine bisherigen Resultate, die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Methyl-, Aethyl-, Propyl- und Isoamyl-Magnesiumbromid unter Bildung von tertiären (resp. secundären, als Nebenproduct) Alkoholen beschreibt.

Die Reaction des Phosgens verläuft auch in der aromatischen Reihe fast ausschliesslich so, dass ein Molekül COCl_2 mit drei Molekülen der Magnesiumverbindung in Reaction tritt. Vermuthlich tritt zunächst aus zwei Molekülen derselben und Chlorkohlenoxyd Halogenmetall aus:



Alsdann lagert sich an das entstandene Keton das dritte Molekül der Magnesiumverbindung in der bekannten Weise unter Bildung eines tertiären Alkohols an:



Die Reaction verläuft beim Benzolderivat sehr glatt, die Ausbeute beträgt über 50 pCt.; dagegen treten bei den Tolyilverbindungen Complicationen ein, die noch nicht aufgeklärt sind, während die Verbindung aus Benzylbromid wieder das Tribenzylcarbinol in einer Ausbeute von über 35 pCt. entstehen liess.

1. Brombenzol.

Auf eine absolut-ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid (aus 8 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$) liess man COCl_2 -Gas einwirken, das durch Er-

¹⁾ Diese Berichte 36, 585 [1903]. ²⁾ Compt. rend. 136, 815 [1903].

wärmen der käuflichen Toluollösung entwickelt wurde. Die Mengen wurden ursprünglich so gewählt, dass gleichmolekulare Mengen zur Reaction kamen. Die Reaction war sehr lebhaft, der Aether erwärmte sich bis zum Sieden, während sich ein krystallinischer Niederschlag abschied. Das Reactionsproduct wurde 24 Stunden stehen gelassen, dann noch eine halbe Stunde erwärmt und schliesslich in der üblichen Weise durch Eiswasser und Säure zersetzt. Das ausgefallene Oel wurde bald fest und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 159°. Es enthielt ausser Triphenylcarbinol noch Phenol und Benzoësäure. Das Entstehen der Letzteren ist dem Ueberschuss des Chlorkohlenoxyds zuzuschreiben; denn bei einem zweiten Versuche, bei dem auf drei Moleküle Brombenzol nur ein Molekül COCl_2 unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 5—6 cm eingeleitet wurde, entstand sie nicht. Das Triphenylcarbinol wurde in diesem Falle in einer Ausbeute von 50 pCt. erhalten und schmolz bei 160.5°. Es zeigte die bekannten Reactionen: Lösung in concentrirter Schwefelsäure dunkelgelb, in Eisessig farblos, auf Zusatz von Salzsäure gelb u. s. w.

0.1746 g Sbst.: 0.5597 g CO_2 , 0.0932 g H_2O .
 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$. Ber. C 87.69, H 6.15.
 Gef. » 87.42, » 5.97.

2. *p*-Bromtoluol.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie beim vorigen Versuch. Die erhaltenen Krystalle wurden aus 75-procentiger Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; sie schmolzen bei 123—124°. Sie lösen sich schwieriger in concentrirter Schwefelsäure, wie die Triphenylverbindung, geben aber dieselben Farbenreactionen. Das Tri-*p*-tolylcarbinol ist unzersetzt flüchtig; die Ausbeute war bisher nur mässig.

0.0586 g Sbst.: 0.1881 g CO_2 , 0.0381 g H_2O .
 $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$. Ber. C 87.41, H 7.28.
 Gef. » 87.54, » 7.27.

3. Benzylbromid.

Das bisher noch nicht dargestellte Tribenzylcarbinol, welches auf die gleiche Weise aus der Magnesiumverbindung des Benzylbromids (3 Mol.) und COCl_2 (1.5 Mol.) in einer Ausbeute von etwa 35—40 pCt. erhalten wurde, bildet farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 55° schmelzen und bei 277—278° unzersetzt destilliren. Sie besitzen, geschmolzen, einen stark orange blüthenähnlichen Geruch, der an den des Diphenylmethans erinnert, sind in verdünntem Alkohol und Eisessig in der Wärme, in den übrigen

Lösungsmitteln schon in der Kälte löslich, in Wasser unlöslich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich diese gelblich, bei höherer Temperatur tritt wieder Entfärbung ein, unter Entweichen von schwefliger Säure; auch die Eisessig-Lösung wird durch conc. Salzsäure schwach gelblich gefärbt.

0.0954 g Subst.: 0.3067 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₂₂H₂₂O. Ber. C 87.41, H 7.28.

Gef. » 87.68, » 7.36.

Thiophosgen reagirt gleichfalls unter lebhafter Wärmeentwicklung und unter sofortigem Verschwinden seines intensiven Geruches mit magnesiumorganischen Verbindungen; die weitere Untersuchung soll daher auch auf das Verhalten dieser Verbindung ausgedehnt werden; ferner sollen die auf diesem Wege neu darstellbaren Carbinole, z. B. das Tribenzylcarbinol, eingehender untersucht werden.

289. E. Vongerichten und Fritz Müller: Ueber Apocodein und Piperidocodid.

[Mittheilung aus dem chem.-technischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegang. am 2. Mai 1903, mitgeth. in der Sitzung von Hrn. L. Spiegel.)

Das Apomorphin, welches durch Einwirkung saurer Agentien auf Morphin dargestellt wird, enthält, wie kürzlich ¹⁾ nachgewiesen wurde, zwei Phenolhydroxylgruppen, während im Morphin nur eine Phenolhydroxylgruppe enthalten ist. Bei der Bildung des Apomorphins tritt daher nicht nur, wie bisher angenommen wurde, eine Abspaltung von Wasser aus Morphin ein, sondern es findet gleichzeitig eine tiefer gehende Reaction statt, die in der Aufspaltung des Ringes, welcher das indifferente Sauerstoffatom des Morphins enthält, besteht.

Das Apocodein aus Codein wurde bisher als das völlige Analogon des Apomorphins angesehen. Es müsste daher ebenfalls ein freies Hydroxyl enthalten. Dahin zielende Versuche haben aber ein negatives Resultat ergeben. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Apocodeins wurde das von dem Einen von uns früher ²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Codein gewonnene Chlorocodid benutzt. Aus diesem lässt sich, wie zuerst Göhlich ³⁾ gezeigt hat, durch Einwirkung ³⁾alkalischer Agentien Chlorwasserstoff abspalten,

¹⁾ Pschorr, Jaekel und Fecht, diese Berichte **35**, 4377 [1902].

²⁾ Ann. d. Chem. **210**, 107 [1881].

³⁾ Archiv der Pharmacie **231**, 235 [1893].