

zeigte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmp. 245° (Methebenin-Chlorhydrat schmilzt nach Freund bei 245°).

0.2153 g Sbst.: 0.5193 g CO<sub>2</sub>, 0.1234 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub>.HCl. Ber. C 65.61, H 6.33.

Gef. » 65.7, » 6.34.

Das nach Freund's Angaben aus dem Salz dargestellte Diacetyl-derivat zeigte ebenfalls die von Freund für Diacetylmethebenin angegebenen Eigenschaften (Schmp. 176°).

#### Ueberführung des Codeïnon's in Morphothebain.

5 g Codeïnon wurden mit 25 ccm rauchender Salzsäure im Rohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Der ausgeschiedene, graue Krystallbrei wurde aus Wasser umkrystallisirt. Das so gewonnene salzsaure Morphothebain zeigte denselben Schmp. 158° wie das nach Freund's Angaben aus Thebain dargestellte Salz und wurde auch in gleicher Ausbeute gewonnen. Es bildet sich aus Codeïnon nur etwas langsamer als aus Thebain. Auch die aus beiden Salzen durch Soda ausgefällten Basen schmolzen gleichzeitig gegen 197° unter Zersetzung. Da das Morphothebain meines Wissens bis jetzt nur in Form des salzsauren Salzes analysirt worden ist, wurde die aus Codeïnon gewonnene Base analysirt.

0.2932 g Sbst.: 0.7844 g CO<sub>2</sub>, 0.1704 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 72.72, H 6.4.

Gef. » 72.96, » 6.5.

Hrn. Dr. H. Fecht, dessen thatkräftiger und werthvoller Hülfeleistung ich mich bei der Ausführung dieser Untersuchung erfreute, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aus.

#### 529. J. Houben: Eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

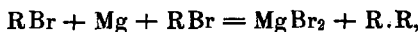
(Eingegangen am 4. August 1903.)

Durch eine militärische Dienstleistung acht Wochen lang meiner Berufsthätigkeit entzogen, lese ich erst heute die Abhandlung von Werner und Zilkens<sup>1)</sup>: »Ueber eine neue Synthese von Kohlenwasserstoffen«. Dieselbe handelt über die Einwirkung von Methylsulfat auf magnesiumorganische Verbindungen, ein Gebiet, auf welchem ich schon geraume Zeit thätig bin. Bereits zu Anfang dieses Jahres

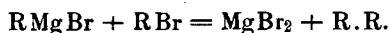
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2116 [1903].

machte ich Hrn. Zilkens, der mir mittheilte, er habe nach dieser Richtung hin zu arbeiten begonnen, darauf aufmerksam, dass meine Arbeiten auf diesem Felde schon vorgeschritten seien und eine Reihe positiver Resultate ergeben hätten. Durch meine Dienstleistung bin ich alsdann an einer früheren Veröffentlichung meiner Beobachtungen gehindert worden, glaube dieselben aber jetzt um so mehr mittheilen zu sollen, als sich meine Untersuchungen auch auf Reactionen magnesiumorganischer Verbindungen mit Halogenalkylen erstrecken, die in der Veröffentlichung von Werner und Zilkens nicht berührt sind.

Bei der Bereitung der Alkylmagnesiumhaloide aus Halogenalkylen und Magnesium treten als Nebenproducte Kohlenwasserstoffe auf, im allgemeinen in um so grösserer Menge, je grösser der mit dem Halogen verbundene Complex ist. So bildet sich aus Isoamylbromid zu 10—15 pCt. Diisoamyl, aus Benzylbromid zu 30—35 pCt. Dibenzyl, aus Isohexyljodid gar bis zu 50 pCt. Dihexyl<sup>1)</sup>. Diese Bildung von Kohlenwasserstoffen ist entweder auf die gleichzeitige Einwirkung je eines Atoms Magnesium auf je zwei Moleküle Halogenalkyl:



oder aber auf eine Reaction primär gebildeter Alkylmagnesiumverbindung mit noch unangegriffenem Halogenalkyl zurückzuführen:

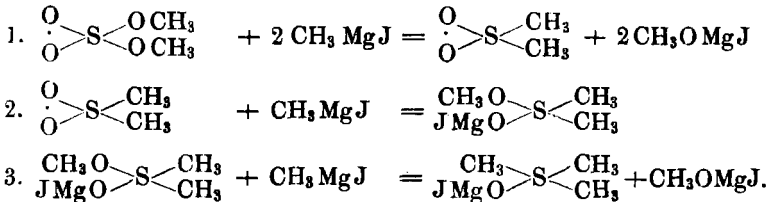


Aller Wahrscheinlichkeit nach bilden sich die Kohlenwasserstoffe nach der ersten Gleichung. Anderenfalls müsste man die Alkylmagnesiumhaloide durch Kochen ihrer ätherischen Lösung mit Halogenalkylen in Kohlenwasserstoffe überführen können oder aber die Annahme machen, die betreffenden Magnesiumverbindungen seien nur im nascirenden Zustande zur Umsetzung mit Alkylhaloïden befähigt. Erhält man nun eine ätherische Organomagnesiumhaloïdverbindung, der überschüssiges Halogenalkyl zugesetzt ist, längere Zeit im Sieden, so findet man unter den Reactionsproducten keineswegs eine grössere Menge des entsprechenden Dialkyles, als sich gleich von Anfang an bei der Bereitung der Organomagnesiumverbindung gebildet hat. Anders wird dies jedoch, wenn man auf höhere Temperatur erhitzt, zu welchem Zwecke der Aether natürlich vorher abdestillirt werden muss. Es lässt sich alsdann in vielen Fällen eine Umsetzung des Alkylmagnesiumhaloïds mit dem zugesetzten Alkylhalogen erzielen. Da Letzteres einen anderen Kohlenwasserstoffrest enthalten kann wie die Organomagnesiumverbindung, so sind dadurch mancherlei Synthesen ermöglicht. In einigen Fällen, z. B. bei der unten beschriebenen Synthese von Aethylbenzol aus Methylmagnesiumjodid und Benzyl-

<sup>1)</sup> Grignard, Ann. Chim. Phys. [7] 24, 453 [1901].

chlorid, genügt einfach eine Concentrirung der Magnesiumlösung durch Verjagen des Aethers auf dem Wasserbade, um die gewünschte Umsetzung mit dem Alkylhalogen zu erreichen.

Energischer als die Halogenalkyle wirkt auf die in Rede stehenden Magnesiumderivate das Dimethylsulfat. (Hier berühren sich meine Untersuchungen mit denen von Werner und Zilkens.) Giebt man z. B. zu einer ätherischen Methylmagnesiumjodidlösung in einem Reagensglase einen Tropfen Methylsulfat, so erfolgt eine heftige Reaction unter knatterndem Geräusch und Ausscheidung einer weissen Masse. (Meistens wird der Inhalt des Reagensglases herausgeschleudert.) Arbeitet man nicht mit einem Ueberschuss an Methylsulfat, so erscheint es bei der Reactionsfähigkeit der Magnesiumalkyle nicht ausgeschlossen, dass sulfoniumartige Verbindungen entstehen, etwa nach folgenden Gleichungen:



Es wurde deshalb bei den mit Methylsulfat angestellten Kohlenwasserstoffsynthesen so verfahren, dass die Alkylmagnesiumhaloïdlösung tropfenweise zu der Lösung des Sulfats gegeben wurde, welches Letzteres bei der Reaction also stets im Ueberschuss war.

### Synthesen von Aethylbenzol.

In einem dünnwandigen, geblasenen Scheidetrichter (von ca. 1000 ccm Inhalt), der von aussen gekühlt werden konnte, wurde aus 4.8 g Magnesium und 25 g in ca. 300 ccm absoluten Aethers gelöstem Benzylchlorid eine Benzylmagnesiumchloridlösung bereitet und Letztere zu 25 g ätherischen Methylsulfats unter Eiskühlung zugetropft, die Reactionsflüssigkeit alsdann mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Fractionirung der getrockneten Aetherlösung ergab nach fünfmaliger Destillation 4.5 g reines Aethylbenzol vom Sdp. 134—137°. Spec. Gew. bei 0°: 0.883. Ausbeute ca. 21 pCt. Als Nebenproduct bildet sich Dibenzyl, entstehend bei der Reaction zwischen Benzylchlorid und Magnesium.

Ein zweiter Versuch zur Synthese des Aethylbenzols betraf die Umsetzung von Methylmagnesiumjodid mit Benzylchlorid. 4.8 g Magnesiumband wurden mit 30 g ätherischen Methyljodids zur Reaction gebracht, alsdann 25 g Benzylchlorid zugetropft und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Sobald die Reactionsflüssigkeit genügend

concentrirt war, trat eine überaus stürmische Reaction ein, sodass alle flüssigen Bestandtheile fast momentan sich verflüchtigten, während im Kolben ein fester, weisser Kuchen zurückblieb. Unter den verflüchtigten Bestandtheilen, die sich nur zum Theil in der Vorlage wieder condensirten, befand sich Aethylbenzol, das durch mehrmalige Destillation schliesslich im Gewichte von ca. 5 g erhalten wurde. Sein Siedepunkt lag bei 134—136°. Ausbeute (auf das angewandte Benzylchlorid berechnet) 23.8 pCt. Ein grosser Theil war in Folge des heftigen Reactionsverlaufs offenbar gasförmig entwichen. Bei Wiederholung des Versuchs wurden deshalb vor dem Verjagen des Aethers und Beginn der Reaction etwa 200 ccm Toluol zugegeben und die Reactionsflüssigkeit etwa eine Stunde gekocht. Auch so entstand Aethylbenzol, allerdings in nur etwa 25-procentiger Ausbeute.

#### Synthese von Toluol.

Aus 50 g Brombenzol und 7.7 g Magnesiumband bereitete Phenylmagnesiumbromidlösung wurde in 50 g ätherisches Methylsulfat getropft, alsdann einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und die Reactionsmasse in bekannter Weise verarbeitet. Es wurden so fast 12 g Toluol erhalten vom Sdp. 110—111°, entsprechend einer Ausbeute von 41 pCt. (berechnet auf das angewandte Brombenzol).

#### Synthese von *p*-Xylol.

50 g *p*-Bromtoluol, in der beschriebenen Weise mit 7 g Magnesium und 40 g Methylsulfat zur Reaction gebracht, lieferten *p*-Xylol vom Sdp. 137—139° im Gewichte von 21 g, entsprechend ca. 68 pCt. Ausbeute. Abgekühlt, erstarrte der Kohlenwasserstoff zu Krystallblättchen, die bei 3—4° schmolzen. Er zeigte ein spec. Gewicht von 0.862 bei 20°.

Andererseits misslang mir der Versuch, durch Einwirkung von Brombenzol auf Methylmagnesiumjodid das Toluol zu synthetisiren. Vielmehr erhielt ich das angewandte Brombenzol fast quantitativ zurück, obschon nach Verjagen des Aethers das Reactionsgemisch auf über 100° erhitzt wurde. Führt man dagegen das Brombenzol zunächst in seine Magnesiumverbindung über, so gelingt eine Umsetzung mit verschiedenen Alkylbromiden, wie ich demnächst ausführlich beschreiben zu können hoffe, ebenso wie mit Methylsulfat. Die Bedingungen müssen nur so gewählt sein, dass eine Erwärmung des Reactionsgemisches auf über 100° ohne eine Verflüchtigung des zugesetzten Halogenalkyls möglich ist.

Aachen, Laboratorium von Geheimrath Prof. Classen.