

finden dieser reinen Verbindung bestätigte uns, daß das verwendete Cephalein kein Gemisch vorstellte.

2.970 mg Subst.: 3.105 mg AgJ (Zeisel-Pregl).

$C_{42}H_{46}O_6N_2$. Ber. CH_3O 13.80. Gef. CH_3O 13.81.

Die Oxydation dieses Stoffes mit $KMnO_4$ lieferte eine bei 173–175° unt. Zers. schmelzende Verbindung, die nach der Methoxylbestimmung möglicherweise ein Corydaldin vorstellt, das an Stelle einer Methoxylgruppe den Rest $C_6H_5.CO.O-$ trägt. Über diese Frage werden wir demnächst Genaueres berichten.

Abbau des Emetins nach Emde.

1.8 g Methyl-emetin-Dijodmethylat wurden zunächst in wäßriger Lösung mit frisch gefällttem AgCl erwärmt, bis die Jod-Ionen aus der Lösung verschwunden waren. Das eingeeengte Filtrat wurde dann mit 5-proz. Na-Amalgam, von dem im Laufe von 8 Stdn. 100 g in kleinen Portionen eingetragen wurden, am Wasserbad erhitzt. Durch Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Äther wurden 0.15 g Base erhalten. Die Einwirkung von Na-Amalgam wurde so lange fortgesetzt, bis durch Ausziehen mit Benzol nichts mehr erhalten werden konnte. Insgesamt wurden 0.92 g einer harzartigen Base gewonnen.

Dieses Produkt wurde quaternär methyliert und als Chlormethylat der neuerlichen Einwirkung von Natrium-amalgam unterworfen. Das Auftreten von Trimethylamin, das in Salzsäure aufgefangen wurde, war bald erkennbar. An Trimethylamin wurde 40% der für das Austreten eines Stickstoffatoms berechneten Menge gefunden. Von der hochmolekularen Abbau-Base wurden 0.792 g erhalten. Das Auftreten von Trimethylamin bei der zweiten Stufe des Emdeschen Abbaues stimmt mit den sonstigen Ergebnissen völlig überein.

Das Chlormethylat der Base, die nach der zweiten Stufe des Emdeschen Abbaues aufgetreten war, wurde nun mit 100 g 5-proz. Na-Amalgam 5 Stdn. gekocht. Durch Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzol wurden 0.1 g einer harzigen Masse erhalten, die aus 0.025 g Kohlenwasserstoff und 0.075 g Base bestand. Durch weitere Umsetzung mit Natrium-amalgam wurden neuerliche Mengen des benzol-löslichen Harzes erhalten, das ungefähr zu 25% aus Kohlenwasserstoff und zu 75% aus Base zusammengesetzt war.

121. Ernst Späth: Zur Kenntnis einiger Reaktionen der Alkyl-magnesiumhaloide. (Bemerkungen zu Arbeiten von K. Kafuku und Reynold C. Fuson.)

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Januar 1927.)

Kinzô Kafuku und Mitarbeiter¹⁾ haben im letzten und vorletzten Jahr in zwei Abhandlungen über die Aufspaltung der Methylendioxygruppe durch Methyl-magnesiumjodid berichtet, wobei sie eine Umwandlung des Komplexes $CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$ in den Phenol-äthyläther $C_2H_5O \begin{smallmatrix} HO \\ \diagup \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$

¹⁾ Kinzô Kafuku, Journ. Pharm. Soc. Japan, **1925**, Nr. 521, 1; Kafuku, Itikawa und R. Katô, Journ. Pharm. Soc. Japan, **1926**, Nr. 533, 56.

durchführen konnten. Die Verfasser stellen diese Umsetzung als neue Reaktion dar. Sie haben aber übersehen, daß ich²⁾ bereits vor mehr als 10 Jahren dieselbe Umwandlung am Methylenäther des 1.2-Dioxy-4-äthylbenzols vorgenommen und die Bildung des entsprechenden Monoäthyläthers beobachtet hatte. Das Vorliegen eines Äthyläthers wurde von mir durch Addition des bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure gebildeten Jodäthyls an Dimethyl-anilin eindeutig bestimmt.

Reynold C. Fuson³⁾ hat kürzlich die Einwirkung von Benzylchlorid auf Methyl-magnesiumjodid ausführlicher bearbeitet. Diese Reaktion hat bereits Houben⁴⁾ untersucht, der hierbei nur Äthylbenzol fand. 1913 hatte ich⁵⁾ die Umsetzung von Halogenalkylen mit Alkylmagnesiumhaloiden einer gründlichen Untersuchung unterzogen, um die Möglichkeiten zur Ausnützung dieser Reaktion für synthetische Zwecke besser erfassen zu können. Gelegentlich dieser Arbeit hatte ich auch die Einwirkung von Benzylchlorid auf Methyl-magnesiumjodid vorgenommen und hierbei Äthylbenzol, größere Mengen von Dibenzyl und schließlich in sehr untergeordneter Quantität ein höher siedendes, öliges Produkt erhalten. Die zitierte Arbeit von Reynold C. Fuson ist im allgemeinen eine Bestätigung meiner Ergebnisse. Während ich 37 % Äthylbenzol erhielt, gewann der genannte Autor gegen 30 % und stellte ebenso wie ich die Anwesenheit von Dibenzyl fest. Dagegen bekam er nicht die hochsiedende Verbindung, die ich auf Grund einer Verbrennung und einer Mol.-Gew.-Bestimmung als möglicherweise identisch mit 1.2.3-Triphenylpropan ansah. Das Auftreten von Äthan bei der Einwirkung von Methyl-magnesiumjodid auf Benzylchlorid, das Fuson für besonders wesentlich hält, wurde von mir in vielen anderen Fällen beobachtet und als bedeutungslos für die präparative Auswertung dieser Reaktion hier nicht näher bestimmt. Dagegen habe ich, worauf Fuson nicht eingeht, bei einer Reihe ähnlicher Umsetzungen die entwickelten Gase einer annähernd quantitativen Untersuchung unterzogen.

Während Fuson in seiner ersten Arbeit im Gegensatz zu meinen Ergebnissen die Bildung des hochsiedenden Öles nicht beobachten konnte, kommt er bald darauf⁶⁾ zur Ansicht, daß eine derartige Verbindung bei meinem Versuch doch entstanden sein könne. Zu dieser Meinung gelangt er aber nicht in der Weise, daß er den von mir beschriebenen Versuch neuerlich durchführt, sondern indem er, abgesehen von dieser Umsetzung, konstatiert, daß reines Dibenzyl mit Benzylchlorid bei 150° und Anwesenheit von Zinkstaub unter Bildung von *p*-Benzyl-dibenzyl reagiert und bei der 6-stdg. Einwirkung von Benzylchlorid auf siedendes Dibenzyl (Sdp. 284°) bei Abwesenheit von Zink 15 % der berechneten Menge *p*-Benzyl-dibenzyl erhalten werden konnte. Indem Fuson nun für möglich hält, daß bei meinem Versuch ein kleiner Überschuß von Benzylchlorid in ähnlicher Weise reagiert hat, schließt er ohne Prüfung der von mir erhaltenen Verbindung, daß dieselbe nicht Triphenylpropan, sondern *p*-Benzyl-dibenzyl vorstellen müsse.

²⁾ Späth, Monatsh. Chem. **35**, 327 [1914].

³⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2681 [1926].

⁴⁾ B. **36**, 3083 [1903]. ⁵⁾ Monatsh. Chem. **34**, 1991 [1913].

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 2937 [1926].

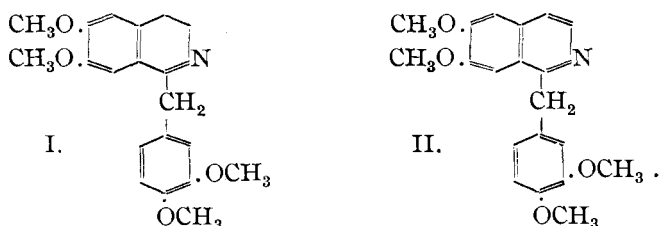
Diese Schlußfolgerung kann man ablehnen, solange Fuson nicht festgestellt hat, daß die von mir beschriebene Verbindung *p*-Benzyl-dibenzyl vorstellt und kein Triphenyl-propan enthält. Selbst wenn Benzyl-dibenzyl vorläge, was vorläufig in keiner Weise bewiesen erscheint, wäre immerhin eine Bestätigung meiner experimentellen Ergebnisse, nämlich Aufstellung der richtigen Bruttoformel aus Verbrennung und Mol.-Gew.-Bestimmung, trotz Vorliegens einer geringen Substanzmenge und unvollkommener Reinigung des Öles herbeigeführt. Da keine Ermittlung der Struktur und kein direkter Vergleich vorgenommen wurde, war die Konstitution nur vermutungsweise ausgesprochen worden. Sobald ich Gelegenheit finde, werde ich diese Reaktion genauer prüfen⁷⁾.

122. Ernst Späth und Alfred Burger: Über Opium-Alkaloide, VIII.: Eine neue Synthese des Papaverins.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 29. Januar 1926.)

Seitdem Guido Goldschmiedt das Papaverin als erstes Opium-Alkaloid aufgeklärt hatte, wurden mehrfach Versuche zur Synthese dieser Pflanzenbase vorgenommen. Aber erst Pictet und Gams¹⁾ haben in einer ausgezeichneten Arbeit die künstliche Darstellung dieses Alkaloids erreicht. In einer auf die Synthese des Papaverins hinzielenden Vorarbeit²⁾ hat Pictet Homo-veratrylamin und Homo-veratrumsäure zu einem Säure-amid vereinigt und hierauf gemäß der Synthese von Bischler und Napieralski³⁾ mit Phosphorpentoxyd zu einem Dihydro-isochinolin-Derivat (I) kondensiert.



Die Versuche Pictets, aus der Verbindung I, welche ein Dihydro-papaverin vorstellte, durch Dehydrierung Papaverin (II) zu erhalten, mißlangen⁴⁾. Die Synthese des Papaverins gelang erst, als Pictet an Stelle von Homo-veratrylamin das α -[3.4-Dimethoxy-phenyl]- α -oxy- β -amino-äthan mit Homo-veratrumsäure amidierte, worauf bei der nachfolgenden Kondensation mit P_2O_5 unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Bildung von Papaverin eintrat. Die Synthese macht einen beträchtlichen Umweg und bereitet hinsichtlich der Darstellung der Ausgangsbasis Schwierigkeiten.

Da das Dihydro-papaverin (I) und ähnlich gebaute Verbindungen durch die Synthese von Bischler und Napieralski besonders leicht zu-

⁷⁾ Das Zentralblatt-Referat, C. 1927, I 426, entspricht in seinen wesentlichen Schlüssen, Zeile 17—23, nicht den tatsächlichen Ergebnissen Fusons.

¹⁾ B. 42, 2943 [1909]. ²⁾ B. 42, 1979 [1909]. ³⁾ B. 26, 1903 [1893].

⁴⁾ Siehe auch Buck, Haworth und W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. London 125, 2176 [1924].