

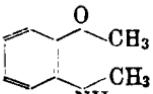
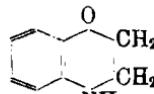
Zur Mittheilung dieser Ueberlegungen veranlasst mich der Wunsch, dass die hier angeführten Beobachtungen über den Einfluss des Wassers auf die Addition des Aethylenoxyds an Ammoniak und Amine zu einem genaueren Studium der Ionenspaltung des Ammoniaks auf physikalisch-chemischem Wege Anregung geben möchten.

101. Ludwig Knorr: Ueber die Aufspaltung des Phenmorpholins durch erschöpfende Methylierung.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 11. März.)

Ebenso wie das Morpholin¹⁾ dem Piperidin im gesammten Verhalten überaus ähnlich ist, so gleichen auch das Phenmorpholin und 1-Methylphenmorpholin, wie ich früher²⁾ bereits angedeutet habe, in ihrem chemischen Charakter vollkommen dem Tetrahydrochinolin und Kärolin. Gleich diesen³⁾ besitzen sie *die ausgesprochene Natur aromatischer Basen*.

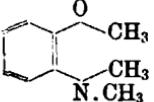
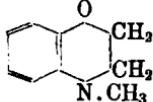
Diese Analogie tritt deutlich hervor in den folgenden Tabellen, in denen die Methylderivate des Anisidins, welche von allen aromatischen Basen den Phenmorpholinen der Constitution nach am nächsten stehen, zum Vergleich dienen.

	 Methylanisidin	 Phenmorpholin
Reaction auf Lakmus	neutral	ebenso
Gegen Oxydationsmittel	sehr empfindlich	»
Eisenchlorid oder Chromsäurelösung färben die wässrige Lösung der Base		
Goldchloridlösung wird in der Kälte .	braunroth	»
Ammoniakalische Silberlösung wird in der Wärme	reducirt	»
Die alkoholische Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig	reducirt	»
Combinirt sich mit Diazobenzolchlorid und Diazosulfanilsäure zu	bordeauxroth rothen Azofarbstoffen	tief kirschroth
Salpetrige Säure liefert	gelbes Nitrosamin	ebenso »

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 1.

²⁾ Diese Berichte 22, 2085, 2096.

³⁾ Königs und Feer, diese Berichte 18, 2389; Ziegler, diese Berichte 21, 862; Bamberger, Ann. d. Chem. 257, 21.

	 o-Dimethylanisidin ¹⁾	 Methylphenmorpholin
Reaction auf Lakmus .	neutral	ebenso
Gegen Oxydationsmittel	sehr empfindlich	ebenso
Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Base	tief kirschrot	purpurrot
Goldchlorid wird in der Kälte	reducirt	ebenso
Ammoniakal. Silberlösung wird i. d. Wärme	reducirt	ebenso
Die alkoh. Lösung färbt sich mit Benzochinon und Eisessig versetzt	kirschrot	blau
Die Lösung in Benzotrichlorid färbt sich beim Erhitzen . . .	braungelb, dann moosgrün	purpurrot, dann braun
Die alkoh. Lösung färbt sich beim Erhitzen mit Chloranil . . .	blaugrün, dann braunrot	dunkel braunrot
Kuppelt mit Diazobenzolchlorid	zu rother	purpurrother Farbbase
Diazosulfanilsäure erzeugt	dem Helianthin ähnliche Farbsäure	schön purpurrothe Farbsäure
Die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt . . .	färbt sich gelb. Nach dem Neutralisieren mit Soda entzieht Aether ein gelbes Öl, das beim Reiben sofort in Prismen kristallisiert. Dieses Nitrosoderivat löst sich in starker Salzsäure mit bordeauxrother Farbe. Die Lösung wird durch Zusatz eines Zinnkernes entfärbt.	farbt sich purpurrot. Soda fällt einen grünlichgelben Niederschlag, der, mit Aether gesammelt, als gelbes, erstarrendes Öl hinterbleibt. Dieses Nitrosoderivat löst sich in rauchender Salzsäure mit tiefrother Farbe, die auf Zusatz eines Zinnkernes verschwindet.

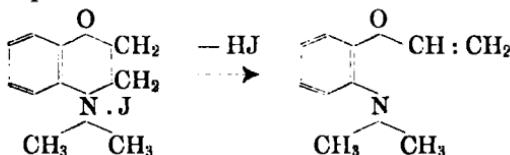
Nach Peter Gries²⁾ zerfällt das Methylhydroxyd des *o*-Dimethylamidoanisols in der Wärme in Methylalkohol und Dimethylanisol.

In analoger Weise spaltet sich nach der Angabe von Köniigs und Feer³⁾ das Dimethyltetrahydrochinoliniumhydroxyd bei 150° unter Rückbildung von Kaïrolin.

¹⁾ cf. P. Gries, diese Berichte 13, 650; Mühlhäuser, Ann. d. Chem. 207, 249. ²⁾ Diese Berichte 13, 650. ³⁾ Diese Berichte 18, 2393.

Bei der grossen Aehnlichkeit des Methylphenmorpholins mit Kaïrolin und Dimethyl-*o*-anisidin durfte man ein analoges Verhalten des Methylphenmorpholins bei der erschöpfenden Methylierung erwarten.

Es zeigte sich indessen, dass das Dimethylphenmorpholiniumjodid durch kochende Natronlauge leicht unter Abspaltung von Jodwasserstoff und *Aufspaltung des Morpholinringes in den Vinyläther des Dimethyl-*o*-amidophenols* verwandelt wird.



Das Kaïrolinjodmethyлат wird bei gleicher Behandlung mit kochender Natronlauge, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeugt habe, ebenfalls leicht angegriffen, liefert aber, genau wie bei dem Versuche von Königs und Feer, lediglich Kaïrolin¹⁾.

Das Jodmethyлат des Dimethyl-*o*-anisidins erwies sich sehr widerstandsfähig gegen kochende Natronlauge.

Dimethylphenmorpholiniumjodid.

Ein Gemisch gleicher Theile Methylphenmorpholin (Sdp. 258—260°), Methylalkohol und Jodmethyл schied bei Brunnenkühlung über Nacht das Dimethylphenmorpholiniumjodid in derben Prismen ab, welche sich unscharf gegen 200° zersetzen.

0.2279 g Sbst.: 0.1846 g AgJ.

$C_{10}H_{14}NOJ$. Ber. J 43.65. Gef. J 43.78.

*Vinyläther des Dimethyl-*o*-amidophenols.*

Kocht man das Jodmethyлат des Methylphenmorpholins mit starker Natronlauge, wobei zweckmässig Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet wird, so geht mit den Dämpfen eine Base über, die grösstenteils von 224—225°, also beträchtlich niedriger als Methylphenmorpholin, siedet und die Zusammensetzung eines höheren Homologen des Methylphenmorpholins besitzt.

¹⁾ Die Base destillirte bei 758 mm Druck bei 247—250° (F. g. i. D.) (Kaïrolin besitzt den gleichen Siedepunkt).

0.1755 g Sbst.: 34.3 ccm N (6°, 758 mm).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.89.

Das *Jodmethyлат* krystallisiert in derben Prismen, die gleichzeitig mit Kaïrolinjodmethyлат bei 172—174° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.2567 g Sbst.: 0.2082 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J 43.94. Gef. J 43.82.

Das *Pikrolonat* krystallisiert aus heissem Alkohol in ausgezackten Prismen, die bei 192—195° unter Gasentwicklung schmelzen. Das Salz ist identisch mit dem zum Vergleich dargestellten Kaïrolinpikrolonat.

0.1645 g Sbst.: 0.4421 g CO₂, 0.1159 g H₂O.

0.2377 g Sbst.: 19.0 ccm N (22.5°, 754 mm).

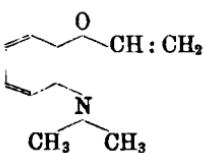
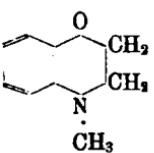
C₁₀H₁₃NO. Ber. C 73.62, H 7.97, N 8.59.

Gef. • 73.32, » 7.83, » 8.96.

Nach dem Ergebniss der Analyse ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass der Vinyläther des Dimethyl-*o*-amidophenols vorliegt.

Die Base ist ein leicht bewegliches, farbloses Oel, von etwas stechendem Geruch und neutraler Reaction. Sie ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Sie ist, ihrer Constitution entsprechend, dem Dimethyl-*o*-anisidin und Methylphenmorpholin im chemischen Verhalten recht ähnlich, wie beifolgende Zusammenstellung zeigt.

	 Vinyläther des Dimethyl- <i>o</i> -amidophenols	 Methylphenmorpholin
Reagirt auf Lakmus	neutral	ebenso
Golchlorid wird in der Kälte	reducirt	»
Ammoniakal. Silberlösung wird i. d. Wärme	»	»
Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Base	purpurroth	»
Kuppelt mit Diazobenzolchlorid	zu rother	zu purpurrother Farbbe
Die schwefelsaure Lösung mit Natriumnitrit versetzt	färbt sich purpurroth Nitrosoderivat in Äther mit weinrother, in rauch. Salzsäure mit purpurrother Farbe löslich.	ebenso Nitrosoderivat in Äther mit gelber, in rauch. Salzsäure mit tiefrother Farbe löslich.
Die salzsäure Lösung wird durch Zusatz eines Zinnkernes entfärbt.	Die reducirete Lösung, mit Wasser verdünnt, wird durch einen Tropfen Eisenchlorid purpurroth gefärbt.	Die salzsäure Lösung wird durch Zusatz eines Zinnkernes entfärbt.
Die wässrige Emulsion der Base färbt sich durch eine Spur Chromsäure	tiefroth, die Farbe verschwindet rasch, indem eine schmutzig - grüne Trübung entsteht	Die reducirete Lösung, mit Wasser verdünnt, wird durch einen Tropfen Eisenchlorid braunroth bis tiefroth gefärbt. charakteristisch blau; erst auf weiteren Zusatz von Chromsäure tritt Rothfärbung ein

Bei dieser weitgehenden Aehnlichkeit im Verhalten beider Basen schien es mir nicht überflüssig, ihre Verschiedenheit durch den Vergleich von Derivaten zu bestätigen.

Ich habe deshalb das Jodmethylat und das Pikrolonat des Vinyläthers vom Dimethyl-*o*-amidophenol dargestellt und mit den gleichen Derivaten des Methylphenmorpholins verglichen.

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NOJ$, krystallisiert aus dem gekühlten Gemisch gleicher Theile Base, Methylalkohol und Jodmethyl über Nacht in Prismen, die sich zu kugelförmigen Krystallaggregaten gruppieren.

0.2358 g Sbst.: 0.1817 g Ag.

$C_{11}H_{16}NOJ$. Ber. J 41.64. Gef. J 41.64.

Das Pikrolonat, $C_{10}H_{13}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, krystallisiert aus der heißen alkoholischen Lösung beim Erkalten langsam in feinen Nadeln vom Schmp. 145—146°.

0.2228 g Sbst: 30.8 ccm N (7°, 754 mm).

$C_{20}H_{21}N_5O_6$. Ber. N 16.39. Gef. N 16.63.

Das zum Vergleich dargestellte Pikrolonat des Methylphenmorpholins kommt aus heißem Alkohol sehr rasch als schweres, sandiges Krystallpulver vom Schmp. 164—165° heraus.

0.1485 g Sbst: 21.0 ccm N (7°, 754 mm).

$C_{19}H_{19}N_5O_6$. Ber. N 16.91. Gef. N 17.00.

Bei dieser und der vorhergehenden Untersuchung erfreute ich mich der Hülfe meines Assistenten, Hrn. Dr. Julius Schmidt. Ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

**102. Ludwig Knorr und Hermann Matthes:
Ueber die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende
Methylierung.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 14. März.)

Der Eine von uns hat früher bei der Zerlegung einer kleinen Menge Methylmorpholin-Methylhydroxyd das Auftreten von Aldehyd und Dimethyläthanolamin beobachtet und daraus die Schlussfolgerung gezogen, dass der dem sogenannten Dimethylpiperidin entsprechende Vinyläther des Dimethyläthanolamins nicht existenzfähig sei, sondern unter Wasseraufnahme weiter in Dimethyläthanolamin und Aldehyd zerfalle.

Nachdem die Morpholinbasen durch neuere Arbeiten Knorr's¹⁾ leicht zugänglich geworden sind, haben wir das Studium der Zerlegung des Dimethylmorpholiniumhydroxyds durch die Wärme wieder

¹⁾ D. R.-P. 97102; D. R.-P. 95854; diese Berichte 30, 910 und 918; Ann. d. Chem. 301, 1.