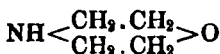


181. W. Marckwald und M. Chain: Ueber die Darstellung des Morpholins.

(Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 25. März von W. Marckwald.)

Als Morpholin hat bekanntlich L. Knorr¹⁾ das von ihm entdeckte Anhydrisirungsproduct des Diäthanolamins, die Base von der Formel:



bezeichnet. Diese Verbindung, welche wegen ihrer Beziehungen zu den Opiumalkaloïden einerseits und zum Piperidin andererseits ein weitgehendes Interesse beansprucht, ist auf dem Wege, welcher zu ihrer Entdeckung führte, wegen der Kostbarkeit des Ausgangsmateriales nur sehr schwer zugänglich. Denn zur Darstellung des Diäthanolamins liess Knorr Aethylenoxyd auf Ammoniak einwirken. Dabei bilden sich die primäre, secundäre und tertiäre Alkoholbase neben einander, sodass von dem schon an und für sich sehr kostspieligen Aethylenoxyd ein erheblicher Theil zur Bildung von Nebenproducten verbraucht wird.

Wir haben deshalb nach einem leichter gangbaren Wege gesucht, um zum Morpholin zu gelangen, und wollen im Folgenden dasjenige Verfahren beschreiben, welches sich am besten bewährt hat²⁾. In Gemeinschaft mit Frhr. v. Droste-Huelshoff³⁾ hat der Eine von uns ein Verfahren zur glatten Darstellung secundärer Amine aus Sulfamiden und Halogenalkylen beschrieben. Nach diesem Verfahren brachten wir *p*-Toluolsulfamid mit Alkali und Bromäthyl- β -naphtyläther zur Reaction. Dabei bildet sich glatt die *p*-Toluolsulfverbindung des Diäthanolamin-di- β -naphtyläthers: $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7)_2$, und diese wird durch Mineralsäuren quantitativ in Toluol, Schwefelsäure, β -Naphtol und Morpholin gespalten.

Die Anwendung des Bromäthyl- β -naphtyläthers empfiehlt sich vor anderen Bromäthylaryläthern deshalb, weil diese Verbindung besonders leicht rein dargestellt werden kann. Sie ist von Koelle⁴⁾ durch Einwirkung von Aethylenbromid auf β -Naphtolnatrium, neben dem Di- β -Naphtylglykoläther, erhalten worden. Wenn man auf 1 Mol. des Naphtolsalzes 2 Mol. Aethylenbromid in Anwendung bringt, so gewinnt man den Bromäthylnaphtyläther in einer Ausbeute bis zu 80 pCt. der Theorie.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2084 [1899] u. 30, 909 u. 915 [1897]. Ann. d. Chem. 301, 1 [1898]. D. R. P. 95854 [1897].

²⁾ Vergl. D. R. P. 119785 u. 120047 [1900].

³⁾ Diese Berichte 31, 3261 [1898]. ⁴⁾ Diese Berichte 13, 1953 [1880].

p-Toluolsulfo-di- β -naphtoxy-äthylamid.

p-Toluolsulfamid (1 Mol.) wird mit Bromäthyl- β -naphtyläther (2 Mol.) und zunächst der einem Mol. entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler bis zum Eintritt nahezu neutraler Reaction gekocht, dann werden noch zwei Dritttheile der zuerst angewandten Laugenmenge hinzugefügt und, nachdem diese verbraucht ist, der Rest der zu 2 Mol.-Gew. noch fehlenden Menge alkoholischen Kalis hinzugegeben. Wenn nach weiterem Kochen die Reaction wiederum neutral geworden ist, dampft man den Alkohol ohne Rücksicht auf die ausgeschiedene, feste Masse ab und digerirt den Rückstand mit Wasser, dem man zur Lösung etwa noch vorhandenen *p*-Toluolsulfamids etwas Natronlauge zufügt. Der feste Rückstand besteht im Wesentlichen aus *p*-Toluolsulfo-di- β -naphtoxyäthylamid und ist zur Weiterverarbeitung hinreichend rein. Diese Verbindung ist in Alkohol schwer, in Benzol und Eisessig in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, schmilzt sie bei 130°.

0.2403 g Sbst.: 0.6451 CO₂, 0.1284 g H₂O.

C₃₁H₂₉O₄NS. Ber. C 72.8, H 5.7.

Gef. • 73.2, » 5.9.

Morpholin.

Die Spaltung der im Vorstehenden beschriebenen Verbindung durch Mineralsäuren erfolgt erst bei 170—180°. Man kann die Verbindung entweder mit der fünffachen Menge 25-procentiger Salzsäure 5—6 Stunden im geschlossenen Rohr erhitzen oder auch mit 70-procentiger Schwefelsäure im offenen Gefäss kochen. In beiden Fällen erfolgt die Bildung des Morpholins völlig glatt. Die Lösung wird mit Wasser verdünnt, vom ausgeschiedenen Naphtol abfiltrirt, alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat kann dann in bekannter Weise weiter verarbeitet werden.

Der sehr eingehenden Beschreibung dieser Base durch ihren Entdecker haben wir nichts hinzuzufügen. Wohl aber wollen wir diese Gelegenheit benutzen, eine irrthümliche Angabe über die Einwirkung von Ammoniak auf den Bromäthylphenyläther zu berichtigen. Diese Reaction ist von Weddige¹⁾ studirt worden. Dieser giebt an, dass sie ausschliesslich, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Ammoniak, zur secundären Base, dem Iminoäthylphenyläther: NH(CH₂.CH₂.O.C₆H₅)₂ führt. Wir glaubten daher, in dieser Verbindung ein besonders leicht zugängliches Ausgangsmaterial zur Morpholindarstellung zu finden. Der Versuch zeigte uns aber, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Bromäthylphenyläther die primäre Base in reichlicher, ja in überwiegender

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2], 24, 242 [1881].

Menge entsteht. Die Angabe Weddige's erklärt sich dadurch, dass das Bromhydrat der secundären Base in Wasser sehr schwer, das der primären hingegen leicht löslich ist. Dadurch war das Letztere der Beobachtung des genannten Autors entgangen. Vermöge der verschiedenen Löslichkeit konnten wir die Salze leicht trennen. Dasjenige der primären Base schmilzt bei 192—193°.

0.2817 g Sbst.: 0.2447 g AgBr.

$C_8H_{11}ON$. Ber. Br 36.7. Gef. Br 36.8.

Das aus dem Salz abgeschiedene Phenoxäthylamin erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit der auf anderem Wege von Schmidt¹⁾ und Schreiber²⁾ dargestellten Verbindung.

182. Edmund O. von Lippmann: Ueber ein Vorkommen von Chinasäure.

(Eingegangen am 26. April 1901.)

Bei Gelegenheit von Versuchen, Blätter und Köpfe von Zuckerrüben bei mässiger Wärme zu trocknen (Versuchen, die übrigens, der ungeeigneten Beschaffenheit der provisorischen Vorrichtungen halber, ergebnisslos waren), wurde ich darauf aufmerksam gemacht, dass zuweilen, bei Unterbrechungen der Operationen, in dem ziemlich langen und hohen Canale des Calcinirofens, durch den die Dünste in den Kamin abzogen, ein ganz eigenthümlicher, sehr unangenehmer, stechender Geruch auftrate, der mich sogleich entschieden an Chinon erinnerte. Auf mein Ersuchen, diesem Vorkommnisse einige Aufmerksamkeit zuzuwenden, wurde mir später mitgetheilt, man habe den Geruch noch einige Male, aber ohne jede erkennbare Regelmässigkeit wahrgenommen; zugleich erhielt ich eine Glasbüchse zugesandt, gefüllt mit einer weichlichen grauen Masse, die sich als Belag an den kälteren Stellen des Canals abgesetzt hatte und in der That den Geruch in auffälliger Weise erkennen liess.

Versuche, durch Behandeln mit Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln Chinon aus ihr auszuziehen, blieben ohne Erfolg; es wurden aus der ätherischen Lösung nur einige, allerdings scharf nach Chinon riechende Tropfen gewonnen, die aber syrupös blieben und sich beim Stehen dunkel färbten. Dagegen enthielten die alkoholischen Auszüge, neben harzigen schmierigen Stoffen, die beim Verdünnen mit Wasser ausfielen, eine in Wasser und sogar in kaltem Wasser leicht lösliche Substanz von beträchtlichem Krystallisations-Vermögen und:

¹⁾ Diese Berichte 22, 3256 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 24, 189 [1891].