

ligen Aggregaten vereinigten Nadelchen, welche für die Analyse bei 109° getrocknet wurden.

0.1478 g Sbst.: 0.3573 g CO₂, 0.0759 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 15 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₈H₁₈O₄N₂. Ber. C 66.26, H 5.52, N 8.59.
Gef. » 65.93, » 5.71, » 8.38.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 200—201° (corr.), in heißem Alkohol ist sie sehr leicht löslich, sehr schwer in Wasser und Aether und unlöslich in Ligroin.

Bei diesen Versuchen erfreute ich mich der Hilfe des Hrn. Dr. F. Bethmann, wofür ich ihm besten Dank sage.

445. Julius Sand: Morpholin aus Aethylen mittelst der Quecksilberäthyläthersalze.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Die Einwirkung von Aethylen auf Mercurisalze ist in diesen Beiträgen von K. A. Hofmann¹⁾ und dem Verfasser ausführlich beschrieben worden. Wir erhielten zwei Reihen von Salzen, die wir als Aethanolsalze: CH₂.(OH).CH₂.Hg.R, und Aetherquecksilbersalze: R.Hg.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.Hg.R, unterschieden.

Die vollkommene Berechtigung dieser Formulirung geht auch aus den neuerdings aufgefundenen Thatsachen hervor.

Das sehr leicht zugängliche Quecksilberätherjodid, C₄H₈O.Hg.J₂, lieferte nämlich mit Jod in fast quantitativer Ausbeute einen Dijodäthyläther, für den die Formel J.CH₂.CH₂.O.CH₂.CH₂.J aufgestellt wurde²⁾.

Da es nun glückte, von dieser Jodverbindung aus in glatter Weise zum Knorr'schen Morpholin³⁾: O<_{CH₂.CH₂}>NH, zu gelangen, so war die Constitution des Dijodäthers bewiesen und damit das Vorhandensein der Aethergruppe .C₂H₄.O.C₂H₄. in den Quecksilberäthersalzen völlig sichergestellt⁴⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1340—1353; 2692—2695 [1900].

²⁾ Diese Berichte 34, 1391 [1901].

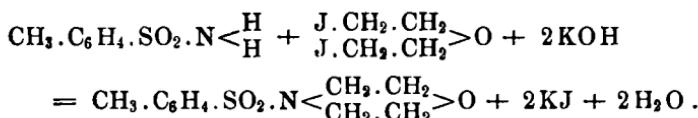
³⁾ Diese Berichte 22, 2084 [1889]; 30, 909 und 915 [1897].

⁴⁾ Hr. Einar Biilmann sah sich seinerzeit veranlasst, die Existenz der Quecksilberäthersalze zu bezweifeln. Diese Berichte 33, 1648 [1900], cf. diese Berichte 33, 2694 [1900].

Zur Ueberführung des Dijodäthers in Morpholin diente das Marckwald'sche Benzolsulfamidverfahren zur Darstellung secundärer Amine¹⁾. W. Marckwald und Chain haben kürzlich eine sehr bequeme Morphilinsynthese veröffentlicht²⁾. Ihnen lieferte das Kupplungsproduct von *p*-Toluolsulfamid mit Bromäthyl- β -naphyläther bei der Spaltung mit Salzsäure quantitativ die Knorr'sche Ringbase.

Im Einverständniss mit Hrn. Prof. W. Marckwald theile ich im Folgenden meine Beobachtungen mit.

Beim Erhitzen von *p*-Toluolsulfamid mit Dijodäther und alkoholischem Kali erhält man unter Ringschliessung das *p*-Toluolsulfomorpholinamid:



Beim Erhitzen dieses Amides mit Salzsäure entsteht *p*-Toluolsulfosäure und salzaures Morpholin. Letztere Base wurde durch Schmelzpunkt und Analyse vom Chlorhydrat, Chloroplatinat und Pikrat sicher identifizirt.

p-Toluolsulfomorpholinamid und Morpholin.

Man löst 150 g gelbes Quecksilberoxyd in 550 g einer 30-prozentigen Schwefelsäure in der Hitze, trägt in die Lösung noch circa 100 g Quecksilberoxyd ein und digerirt eine Stunde auf dem Wasserbade. Dann filtrirt man von dem basischen Mercurisulfat ab. Leitet man in diese Lösung Aethylen ein, so beginnt fast sofort Ausscheidung des weissen Sulfates, das als Ausgangsmaterial für die Aethyläthersalze dient³⁾. Schon nach 7–8 Stunden ist die Reaction beendet, man saugt den weissen Niederschlag ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser nach und verreibt den feuchten Niederschlag mit 15-prozentiger Natronlauge. Es bleibt nur ein geringer, schwarzer Rückstand; der filtrirte, alkalische Auszug wird mit 100 g Jodkalium in wässriger Lösung gefällt. Das in reichlichster Menge ausfallende Jodid wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in grossen Kolben so lange mit 15-prozentiger Aetzlauge gekocht, bis fast alles in der kochenden Lauge sich gelöst hat. Die abgegossene Lösung scheidet beim Abkühlen das Quecksilberäthylätherjodid, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OHg}_2\text{J}_2$, als grobes Krystallmehl ab, das sich nun leicht auswaschen und trocknen lässt.

Ausbeute 180 g.

¹⁾ Diese Berichte 31, 3261 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 34, 1157 [1901].

³⁾ Diese Berichte 33, 1851, 2694 [1900]; 34, 1391 [1901].

Aus dem Quecksilberätherjodid erhält man den Dijodäther, $C_4H_8OJ_2$, in einer Ausbeute von 90—95 pCt. nach der früheren Vorschrift (diese Berichte 34, 1391 [1901]). Er wird durch Wasserdampfdestillation unter Zusatz von etwas Natronlauge als völlig farbloses Öl gewonnen.

Man erhitzt nun *p*-Toluolsulfamid (1 Mol.) mit reinem Dijodäther (1 Mol.) und zunächst der einem Molekül KOH entsprechenden Menge höchstens 3-prozentiger, alkoholischer Kalilauge am Rückflusskübler, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, und setzt dann allmählich noch die einem zweiten Molekül KOH entsprechende Menge Aetzlauge zu.

Wenn die Flüssigkeit nahezu neutral reagiert, verdampft man den Alkohol und behandelt den Rückstand mit Kalilauge. Es gibt der geringe Ueberschuss des *p*-Toluolsulfamids in Lösung, das alkaliumlösliche *p*-Toluolsulfomorpholinamid wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Sprit umkristallisiert.

Man erhält so das *p*-Toluolsulfomorpholinamid in oft 2 cm langen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 147° (ohne Zerset.).

Ausbeute 85 pCt. der Theorie.

0.1649 g Sbst.: 0.3299 g CO_2 , 0.100 g H_2O . — 0.1972 g Sbst.: 10.8 ccm N (18° , 723 mm).

$C_{11}H_{15}O_3NS$. Ber. C 54.77, H 6.22, N 5.81.
Gef. » 54.56, » 6.73, » 6.02.

Bei Anwendung einer stärkeren, alkoholischen Kalilauge erhält man außerdem noch ein ölförmiges, alkaliunlösliches Amid.

Das Amid vom Schmp. 147° wurde mit 25-prozentiger Salzsäure auf 170° erhitzt, bis alles gelöst war, dann der Röhreninhalt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Die übergetriebene Base besass die Eigenschaften des Knorr'schen Morpholins¹⁾:

Das Wasserdampfdestillat wurde mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand in einigen Tropfen Alkohol gelöst und die klare Lösung mit Äther gefällt. Das ausfallende Chlorhydrat schmilzt ohne Zersetzung bei $175-176^{\circ}$. Morpholinchlorhydrat schmilzt nach Knorr bei $174-177^{\circ}$.

Durch Vereinigung alkoholischer Lösungen des erbaltenen Chlorides mit alkoholischer Platinchloridlösung erhält man das Morpholin-chloroplatinat in gelben Krystallen.

Die Verbindung färbt sich unter Aufschäumen bei 208° schwarz (Knorr 210°).

0.091 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

$C_8H_{20}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.37. Gef. Pt 33.19.

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 1 [1898].

Ein anderer Theil des Chlorides wurde mit sehr starker Kalilauge versetzt, die Base in Aether aufgenommen und die filtrirte ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäure gefällt.

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in schönen, nadelförmigen Prismen mit schießen Endflächen. Constanter Schmp. 146—148°.

Nach Knorr schmilzt $O<\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2>\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ bei 145—147°.

0.096 g Sbst.: 16.2 ccm N (23°, 713 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_4$. Ber. N 17.72. Gef. N 17.80.

Durch diese glatte Ueberführbarkeit des Dijodäthers in Morpholin, ist die im Voraus angenommene Constitution des Dijodäthers bewiesen, und damit hat die von K. A. Hofmann¹⁾ und dem Verfasser aufgestellte Formel der Quecksilberätherverbindungen:



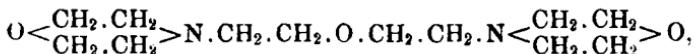
sichere experimentelle Bestätigung gefunden.

Bei der Einwirkung von Ammoniak auf *symm.* Dijodäthyläther konnte das Morpholin selbst nicht erhalten werden. In Form ihres Pikrates wurde eine tertiäre Base isolirt, die jedenfalls einen Morphinring enthält. Auch das Chloroplatinat einer quaternären Base wurde rein, aber in geringer Menge erhalten. Die schlechte Ausbeute an basischen Substanzen deutet darauf hin, dass der Dijodäther nach Art der höheren Jodalkyle mit Ammoniak unter Jodwasserstoffabspaltung ungesättigte Substanzen, vielleicht Divinyläther, erzeugt.

10 g Dijodäther, $\text{C}_4\text{H}_8\text{OJ}_2$, wurden mit 7 g einer 25-prozentigen Ammoniakflüssigkeit auf 120° erhitzt. Nach 3 Stunden ist aller Dijodäther verschwunden. Die mit Krystallen durchsetzte wässrige Lösung wird zur Entfernung der Hauptmenge des Ammoniaks mit einer kalt gesättigten, wässrigen Aetzkalilösung 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Man bläst nun die Basen mit Wasserdampf über. Die aus dem Destillate erhaltenen Chlorhydrate lösen sich in wenig absolutem Alkohol auf. Aus den Chloriden wurden die Basen frei gemacht und ihre ätherische Lösung mit ätherischer Pikrinsäure versetzt. Die zunächst ölige Pikratfällung wird bald fest. Beim Behandeln mit wenig heißem Methylalkohol geht der grössere Theil der Fällung in Lösung, der zurückbleibende Theil wurde nicht näher untersucht. Das in Lösung gegangene Pikrat erhält man nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol völlig einheitlich in grossen, gelben Nadeln vom constanten Schmp. 123°.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1342 [1900].

Der Analyse zu Folge, liegt dem Pikrat das durch Einwirkung von zwei Molekülen Ammoniak auf drei Moleküle Dijodäther entstehende, alkylirte Morphin,



zu Grunde. Das pikrinsaure Salz dieser Base hat die Zusammensetzung $(\text{C}_{12} \text{H}_{24} \text{O}_3 \text{N}_2) + 2 \text{C}_6 \text{H}_3 \text{O}_7 \text{N}_3$.

0.160 g Sbst.: 0.2374 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.0943 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 715 mm).

$\text{C}_{24} \text{H}_{30} \text{O}_{17} \text{N}_8$. Ber. C 41.02, H 4.27, N 15.95.

Gef. » 40.46, » 4.55, » 15.80.

Andererseits wäre es bei dem niedrigen Schmelzpunkt des Pikrates nicht unmöglich, es als das Salz der Base



aufzufassen.

Die Analysenzahlen stimmen ebenso gut auf das Pikrat dieser Base, bei deren Bildung man Hydrolyse eines Moleküls Dijodäther annehmen müsste.

446. Julius Sand: Cyclische Quecksilberkohlenstoffverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. August 1901.)

Quecksilberoxydsalze liefern mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Aethylen, Propylen, und mit ungesättigten Alkoholen, wie Allylalkohol, je zwei Reihen von Verbindungen. Die einen enthalten alkoholische Hydroxylgruppen (Aethanol-, Propanol-, Butanol-Quecksilbersalze, Quecksilberpropylenglykole), die anderen aber leiten sich von einfachen oder complicirten Aethern ab (Quecksilberäthyläther- und Quecksilberdipropyleneoxyd-Salze)¹⁾.

Nun wurde bei Versuchen, aus diesen verschiedenen Substanzen durch Reduktionsmittel Verbindungen des einwertigen Quecksilbers zu erhalten, gefunden, dass die niedrig molekularen, aus Aethylen und Allylalkohol darstellbare hydroxylhaltigen Quecksilberäthanol- und Quecksilberpropylenglykol-Salze sich gegen alkalische Zinnchlorür-

¹⁾ K. A. Hofmann u. J. Sand, diese Berichte 33, 1340—1363, 2692—2700 [1900]; diese Berichte 34, 1385 [1901].