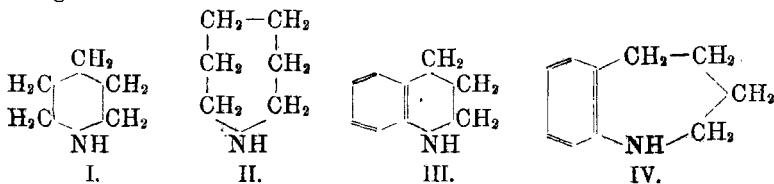


85. Julius v. Braun und Otto Braunsdorf: Synthese des Homo-morpholins und des Benzo-homomorpholins.

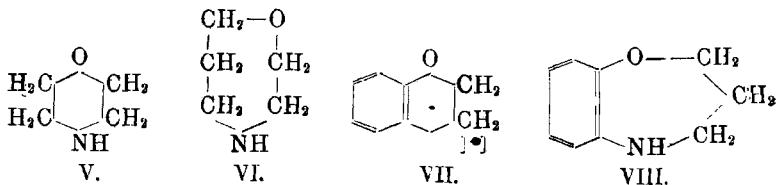
[Aus dem Chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. Januar 1921.)

Durch die Untersuchungen des einen von uns ist vor mehreren Jahren gezeigt worden¹⁾, daß es möglich ist, die Kohlenstoffringkette im Piperidin (I.) und im Benzo-piperidin (III.) (Tetrahydrochinolin) um je ein Glied zu verlängern. Das Hexamethylen-imin (II.) und noch leichter das Homo-tetrahydrochinolin (IV.) sind der Synthese zugänglich geworden.



Wenn auch der Ersatz einer Methylengruppe durch ein Sauerstoffatom im Piperidin und Tetrahydro-chinolin die allgemeinen Eigenschaften dieser beiden Basen nur wenig ändert — das Morphin (V.) stellt ein ebenso weitgehendes Analogon des Piperidins, wie das Benzo-morpholin (VII.) des Tetrahydro-chinolins dar —, so haben doch unsere vor nicht langer Zeit ausgeführten Versuche²⁾ eine charakteristische Eigenschaft der sauerstoff-haltigen Imine zutage gefördert: ihr Ringgefüge ist ein viel lockeres als das der gleichgliedrigen, sauerstoff-freien Basen. Unter diesen Umständen war es schwer, im voraus zu sagen, ob die Operationen, die man würde anwenden müssen, um die Ringhomologen des Morpholins und Benzo-morpholins (VI. und VIII.) zu fassen, zum Ziele führen werden, oder ob die Bru-



talität des chemischen Eingriffs diesen voraussichtlich ziemlich zarten Gebilden gegenüber eine so große sein wird, daß einer Bildung des Ringes eine Zerstörung unmittelbar folgen wird. Gerade deshalb aber bot das Problem der Synthese des Homo-morpholins und des

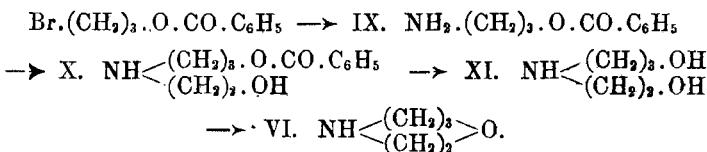
¹⁾ B. 38, 1083 [1905]; 43, 2853 [1910]; 45, 3376 [1912].

²⁾ B. 51, 255 [1918].

Benzo-homomorpholins einen besonderen Reiz und wurde von uns trotz erheblicher, durch die Zeitumstände bedingter Materialschwierigkeiten in Angriff genommen. Zu unserer angenehmen Überraschung stellte sich heraus, daß zwar die experimentellen Schwierigkeiten auf dem zu den beiden Basen führenden Weg dicht gesät sind, daß wir sie aber doch etwas überschätzt hatten. Beim richtigen Arbeiten lassen sich sowohl das Homo- als auch das Benzo-homomorpholin fassen und wenn auch die Ausbeuten recht gering sind, so zweifeln wir nicht, daß es im Laufe der Zeit wohl möglich sein wird, von beiden Stammsubstanzen aus zu ähnlichen Scharen nöherer und weiterer Abkömmlinge zu gelangen, wie von so vielen längst schon bekannten Ringiminen aus.

Bei der Synthese der beiden neuen Ringkörper folgten wir zum Teil dem Weg, den seinerzeit Knorr bei der Darstellung des Morpholins und Benzo-morpholins eingeschlagen hat¹⁾), nur mußte der eine Teil der Ringkette, der die Atomgruppierung .CH₂.CH₂.O. in sich schließt und der beim Morpholin und Benzo-morpholin unter Mithilfe von Äthylenoxyd eingebaut wird, durch den Komplex .CH₂.CH₂.CH₂.O. ersetzt werden; die Lösung dieser Aufgabe gelang durch Verwendung von γ -Brompropyl-benzoësäureester, Br.(CH₂)₃.O.CO.C₆H₅.

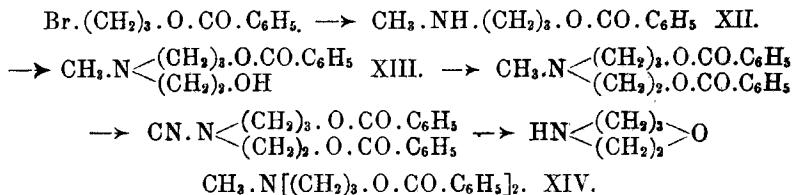
Unser erstes Bestreben ging darauf hinaus, aus Ammoniak und Brompropyl-benzoësäureester den γ -Aminopropyl-benzoësäureester (IX.) zu gewinnen, diesen mit Äthylenoxyd zu kombinieren, das Produkt (X.) zu verseifen und dem β -Oxyäthyl- γ -oxypropylamin (XI.) intramolekular Wasser zu entziehen:



Der Weg erwies sich als nicht gangbar, weil die Wechselwirkung zwischen Ammoniak und Brompropyl-benzoësäureester zu einem bunten Gemisch von Umsetzungsprodukten führte, unter denen IX. nur in minimaler Menge vertreten war.

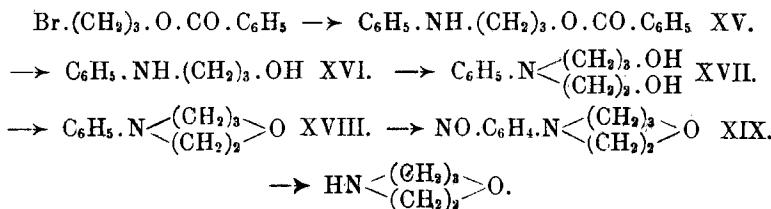
Der zweite Anlauf wurde mit Methylamin gemacht. Unsere Absicht war, daraus in der durch die Formeln angedeuteten Weise die Dibenzoylverbindung des Methyl- β -oxyäthyl- γ -oxypropylamins (XIII.) zu gewinnen, darin das Methyl durch Cyan zu ersetzen und nun durch Einwirkung von Schwefelsäure eine Verseifung und einen intramolekularen Ringschluß zu erzwingen:

¹⁾ B. 22, 2082 [1889]; A. 301, 1 [1898].

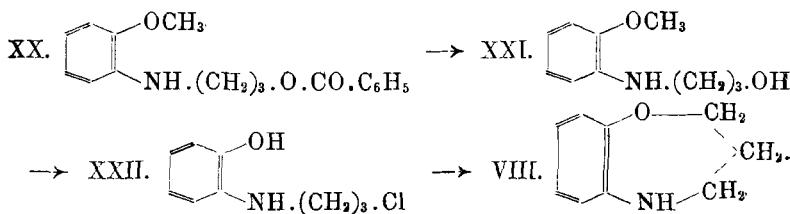


Auch dieser Weg ließ sich nicht zurücklegen; denn es stellte sich heraus, daß gegenüber dem Di-[γ -benzoyloxy-propyl]-methylamin (XIV.), das als Hauptprodukt der Reaktion zwischen Methylamin und γ -Brompropyl-benzoësäureester gebildet wird, das Mono-[benzoyloxy-propyl]-methylamin in so untergeordneter Ausbeute entsteht, daß es als Ausgangsmaterial für die vier nachfolgenden Operationen seiner geringen Menge wegen nicht in Betracht kommt.

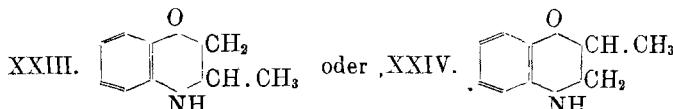
Erst der dritte Anlauf brachte uns ans Ziel. Anilin und γ -Brompropyl-benzoësäureester liefern recht glatt die Base XV., die nach der Verseifung und Vereinigung mit Äthylenoxyd in das *N*-Phenylderivat des β -Oxyäthyl- γ -oxypropyl-amins (XVII.) übergeht; dieses liefert — zwar nicht glatt, aber mit erträglicher Ausbeute — durch intramolekulare Dehydratation die Ätherbase XVIII. und deren nach einer Reihe von Vorversuchen von uns rein gewonnenes *p*-Nitroso-derivat ließ sich endlich unter Bildung des Homo-morpholins spalten:



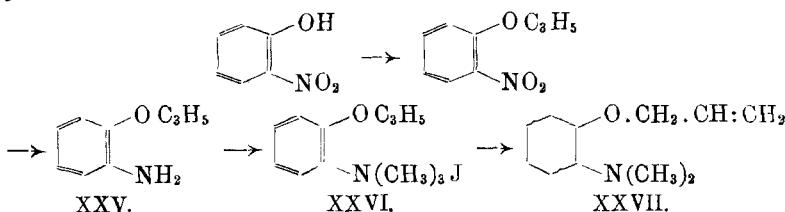
Weniger zahlreich waren die Operationen, die uns in den Besitz des Benzoderivats des Homo-morpholins brachten. *o*-Anisidin und γ -Brompropyl-benzoësäureester kondensieren sich glatt zur Base XX., die nach der Verseifung zum *N*- γ -Oxypropyl-*o*-anisidin (XXI.) der Einwirkung von konz. Salzsäure unterworfen wird. Dabei lässt sich — wie aber auch erst nach mühsamen Versuchen festgestellt wurde — unter eng begrenzten Bedingungen ein glatter Übergang in das feste und gut krystallisierende *N*- γ -Chlorpropyl-*o*-amino-phenol (XXII.) bewerkstelligen, und diesem wird durch Einwirkung von Alkali Chlorwasserstoff — zum sehr geringen Teil allerdings — intramolekular so entzogen, daß der Sauerstoff zur Brücke zwischen dem aromatischen Ring und der Trimethylenkette wird:



Daß im Benzo-homomorpholin die Trimethylenkette in unverzweigter Form vorliegt, daß nicht etwa bei der Synthese eine Isomerisation zu:



unter Verkürzung der Kette stattfindet, ließ sich zunächst in bezug auf XXIII. leicht zeigen: denn das neue Produkt erwies sich verschieden vom längst bekannten 2-Methyl-benzomorpholin von Störmer¹⁾. Daß auch Formel XXIV. ausscheidet, konnte weiterhin durch die Hofmannsche Aufspaltung erwiesen werden. Das dem Benzo-homomorpholin entsprechende quartäre Jodmethylat liefert beim Kochen mit Alkali eine tertiäre, dimethylierte Ätherbase C₁₁H₁₅ON, welche am Sauerstoff die normale Allylkette trägt; denn sie erweist sich identisch mit dem Amin XXVII., das man, ausgehend vom o-Nitrophenol, durch folgende Reihe von Umsetzungen:



synthetisieren kann. Die Formel VIII. des Benzo-homomorpholins kann demnach als vollkommen streng bewiesen gelten.

Ob auch bei der Abspaltung von Wasser aus dem β -Oxyäthyl- γ -oxy-propyl-anilin die Äthylen- und die Trimethylenkette unverändert in ihrer Struktur bleiben, ob also das N-Phenyl-homomorpholin und das Homo-morpholin tatsächlich einen siebengliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Ring aufweisen, diese Frage konnten wir zunächst mit Sicherheit nur in bezug auf die kürzere der beiden Kohlenstoffketten beantworten. Weder das Homo-morpholin noch das Benzo-homomorpholin enthalten den Komplex .N.CH(CH₃).O.; denn wäre

¹⁾ B. 30, 1632 [1897]; 31, 752 [1898].

dies der Fall, würde etwa bei ihrer Bildung unter Verkürzung der Ring $\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{CH}_3).\text{O} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ entstehen, dann würde nach allem, was man über die Eigenschaften der Gruppierung $>\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array}$ weiß, für beide Basen eine ähnliche Unbeständigkeit charakteristisch sein, wie man sie z. B. für die leicht durch Säuren spaltbaren Oxazolidine mit dem Komplex $\text{N} \begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$ kennt. Das ist aber nicht der Fall; das Homo-morpholin und sein *N*-Phenylderivat erweisen sich vielmehr hydrolytischen Agenzien gegenüber als ganz resistent, sie zeigen eine weit größere Widerstandskraft, als wir von vornherein anzunehmen geneigt waren.

Auch sonst ist ihr Ring fester zusammengefügt, als wir ursprünglich dachten. So wird z. B. das Jodmethylat des Phenyl-homomorpholins beim Kochen mit Alkali auch nicht spurenweise unter Ringöffnung angegriffen; es liefert glatt das tertiäre Amin zurück. Diese Festigkeit hat es uns bis jetzt unmöglich gemacht, den aus dem γ -Brompropyl-benzoësäureester stammenden Trimethylen-Baustein herauszuschälen und seine unveränderte Existenz im neuen Ringgebilde exakt zu beweisen. Wir müssen uns einstweilen mit dem Hinweis darauf begnügen, daß die unveränderte Gegenwart des Trimethylen-Komplexes im siebengliedrigen Benzo-homomorpholin auch sehr stark für sein Vorhandensein im Homo-morpholin spricht, sehen aber in diesem Analogieschluß eine recht starke Stütze unserer Auffassung.

In ihren allgemeinen Eigenschaften schließen sich die neuen Basen recht eng an die niederen Ringhomologen an, genau so wie der Übergang von Piperidin zum Hexamethylenimin und von Tetrahydrochinolin zum Homo-tetrahydrochinolin nur geringe Änderungen im Gesamtverhalten bedingt. Feinere Unterschiede, die sicher vorhanden sind, werden wir uns bemühen, beim weiteren Studium der neuen Ringbasen und ihrer Abkömmlinge aufzudecken, und bei dieser Gelegenheit auch zahlenmäßig das Verhältnis ihrer Ringfestigkeit zur Festigkeit des Homo-piperidins und Homo-tetrahydrochinolins genau so festzulegen, wie dies unlängst von uns¹⁾ für das Morpholin und das Piperidin geschehen ist.

Versuche.

Die Wechselwirkung zwischen

Ammoniak und γ -Brompropyl-benzoësäureester
muß wegen der leichten Verseifbarkeit der Benzoylgruppe genau so wie dies

¹⁾ B. 51, 255 [1918].

früher¹⁾ bei sekundären Basen beschrieben worden ist, in hydroxylfreien Lösungsmitteln, am besten in Benzol bei 100°, durchgeführt werden. Selbst bei Anwendung von überschüssigem Ammoniak erhält man aber — neben einem Produkt von quartärem Charakter — ein in weiten Grenzen siedendes Gemenge von Basen, aus dem sich zwar eine unter 15 mm um 150° siedende Fraktion von der annähernden Zusammensetzung des γ -Aminopropylbenzoësäureesters (IX.) isolieren läßt, deren Menge aber sich als ganz außerordentlich gering erweist.

Methylamin und γ -Brompropyl-benzoësäureester

setzen sich schon etwas reichlicher im Sinne einer Monoalkylierung um²⁾. Erwärmst man 2.5 Mol. Methylamin in 7 proz. benzinischer Lösung mit 1 Mol. gebromten Ester im zugeschmolzenen Rohr 8 Stdn. in der Wasserbad-Kanone, setzt Wasser und verdünnte Säure zu, äthert aus, macht alkalisch und fraktioniert das mit Äther aufgenommene und getrocknete Basengemenge, so erhält man im wesentlichen zwei Fraktionen: eine im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe unterhalb und eine oberhalb von 200° siedende. Die erste liefert nach zweimaligem Rektifizieren als Hauptteil den unter 10 mm bei 144—145° siedenden [γ -Methylamino-propyl]-benzoësäureester (XII.) als farbloses, stark basisch riechendes Öl.

0.1327 g Sbst.: 0.3285 g CO₂, 0.0948 g H₂O
 C₁₁H₁₅O₂N. Ber. C 67.69, H 7.77.
 Gef. » 67.52, » 7.94.

Seine Menge ist so gering, daß es uns nicht möglich war, aus 50 g Brompropylbenzoat mehr als 2 g davon zu fassen.

Viel reichlicher tritt das in der höheren Fraktion enthaltene Di-[γ -benzoyloxy-propyl]-methyl-amin (XIV.) auf. Es destilliert nach mehrmaligem Fraktionieren unter 6 mm bei 268—272° als gleichfalls farblose, sehr zähe Flüssigkeit von schwachem basischen Geruch, die auch nach längerem Abkühlen nicht erstarrt. Aus je 50 g Brompropylbenzoësäureester konnten wir bis zu 12 g davon isolieren.

0.1433 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0926 g H₂O.
 C₂₁H₂₅O₄N. Ber. C 70.98, H 7.04.
 Gef. » 70.86. » 7.18.

Das Chlorhydrat fällt in Äther fest aus und krystallisiert aus einem Gemisch von Alkohol und Äther in silberglänzenden, nicht hygrokopischen Blättchen vom Schmp. 137°.

¹⁾ J. v. Braun, B. 49, 966 [1916].

²⁾ Die ersten Versuche darüber sind schon vor mehreren Jahren von Hrn. Dr. E. Müller ausgeführt worden.

0.1246 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 0.0140 g Cl¹⁾.

C₂₁H₄₆O₄NCl. Ber. C 64.37, H 6.64, Cl 9.07.

Gef. » 64.15, » 6.81, » 9.05.

Das Gold- und das Platinsalz sind ölig. Das Jodmethylat dagegen krystallisiert gut aus Alkohol und schmilzt bei 187°.

Kocht man die Base in wäßrig-alkoholischer Lösung etwa 1½ Stdn. mit überschüssigem Natriumhydroxyd (8—10 Mol.), macht sauer, treibt den Alkohol ab, entfernt die Benzoesäure mit Äther und übersättigt die saure Flüssigkeit mit Alkali, so scheidet sich das Di-γ-oxypropyl-methyl-amin, CH₃.N[(CH₂)₃.OH]₂, als dickes Öl ab, das nach dem Aufnehmen in Äther und kurzem Trocknen über Stangenkalj unter 13 mm bei 164—165° analysenrein in einer Ausbeute von 80% destilliert.

0.1635 g Sbst.: 0.3410 g CO₂, 0.1735 g H₂O.

C₇H₁₇O₂N. Ber. C 57.14, H 11.57.

Gef. » 56.88, » 11.79.

Es liefert ein öliges Chlorhydrat, Goldsalz und Platinsalz, dagegen ein festes, aus Alkohol-Äther gut krystallisierendes Pikrolonat vom Schmp. 136°,

0.1105 g Sbst.: 16.8 ccm N (19°, 742 mm¹).

C₁₇H₂₅O₇N₅. Ber. N 17.24. Gef. N 17.31,

und ein gleichfalls festes Jodmethylat, das aus Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 110° anschließt.

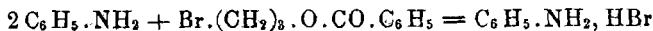
0.2096 g Sbst.: 0.1670 g AgJ.

C₈H₂₀O₉NJ. Ber. J 43.94. Gef. J 44.10.

Wasserentziehende Mittel greifen die doppelt hydroxylierte Base an; wir werden auf die dabei entstehenden Produkte, deren Untersuchung außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit lag, bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

N-γ-Oxypropyl-anilin.

Wenn man Anilin (2 Mol.) und γ-Brompropyl-benzoesäureester (1 Mol.) bei Wasserbad-Temperatur zusammenbringt, so beginnt schon nach ca. 10 Min. eine Krystallabscheidung, und nach 1½—2 Stdn. ist die im wesentlichen im Sinne der Gleichung:



verlaufende Umsetzung beendet. Wenn man in verd. Säure löst, Spuren des unveränderten gebromten Esters durch Äusäthern entfernt, alkalisch macht und das abgeschiedene Basengemenge fraktioniert, so verflüchtigt sich im Vakuum erst unterhalb von 100° Anilin, dann

¹⁾ Nach Dennstedt.

steigt die Temperatur schnell auf über 200°, und von 270—310° (Hauptmenge 270—280°) folgt, unter Hinterlassung eines nicht unbedeutenden Rückstandes und unter merklichen Zersetzungerscheinungen eine zweite, zähe, gelblich gefärbte Fraktion, die im wesentlichen aus γ -Anilinopropyl-benzoësäureester (XV.) besteht, sich aber bei der Analyse als nicht ganz rein erweist. Auch eine nochmalige Destillation liefert das Produkt nicht in reinerer Form, da sich wieder Zersetzungerscheinungen bemerkbar machen.

Wir haben infolgedessen auf die Isolierung des basischen Esters verzichtet und ihn, so wie er im Gemisch mit Anilin erhalten wird, durch Verseifung direkt in das *N*- γ -Oxypropyl-anilin (XVI.) verwandelt. Zu diesem Zweck kocht man 1 Stde. in wäßrig-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Alkali, säuert an, treibt den Alkohol mit Wasserdampf ab, macht wieder alkalisch, äthert das abgeschiedene basische Öl aus, trocknet kurz über geschmolzener Pottasche und fraktioniert. Nachdem das Anilin übergetrieben ist, destilliert — nur wenig Rückstand hinterlassend¹⁾ — bei 160—200° (10 mm) eine Fraktion, die bei nochmaligem Destillieren fast ganz zwischen 173—180° übergeht, ziemlich farblos ist und reine Oxybase darstellt. Die Ausbeute beträgt 80 % der Theorie.

0.1203 g Sbst.: 0.3152 g CO₂, 0.0965 g H₂O. — 0.1150 g Sbst.: 9.6 ccm N (22°, 755 mm).

C₉H₁₃ON. Ber. C 71.52, H 8.61, N 9.27.
Gef. » 71.46, » 8.91, » 9.34.

Das *N*- γ -Oxypropyl-anilin, dessen Dichte (d_4^{19}) wir gleich 1.073 fanden, ist vor kurzem — nachdem wir schon lange die Verbindung in der Hand gehabt hatten — von Rindfuß und Harnack²⁾ beschrieben worden. Die Autoren erhielten es aus Anilin und Trimethylenchlorhydrin und beschreiben es als citronengelbe Flüssigkeit, die beim Stehen rot wird; sie haben die Base zweifellos nicht frei von Verunreinigungen erhalten.

Die Nitrosoverbindung des *N*- γ -Oxypropyl-anilins konnten wir nur in öliger Form fassen. Auch das Chlorhydrat zeigt wenig Tendenz zum KrySTALLISIEREN und das Platinsalz stellt ein rotes Öl dar. Während das Pikrat zwar fest ist, sich aber wegen der ungemein großen Löslichkeit nur schlecht aus Alkohol umkristallisieren lässt (der Schmp. liegt — nicht ganz scharf — bei 70°), krystallisiert das Pikrolonat aus Alkohol recht gut; es schmilzt bei 165°. Schön krystallisiert erhält man endlich auch das quartäre Jodmethylat C₆H₅.N(CH₃)₃(CH₂.CH₂.CH₂.OH).J, das nach dem Behandeln der Base mit Soda und Jodmethyl mit konz. Lauge als bald erstarrendes

¹⁾ Vergl. weiter unten.

²⁾ Am. Soc. 42, 1720 [1920]; C. 1920, II 837.

Öl gefällt wird und sich aus heißem Alkohol in großen Tafeln abscheidet (Schmp. 135°).

0.1796 g Sbst.: 0.1367 g AgJ.

$C_{11}H_{18}ONJ$. Ber. J 41.18. Gef. J 41.14.

Aliphatische Monoalkyl- β -oxyäthyl-amine, wie z. B. $CH_3.NH.[CH_2]_2.OH$ vermögen sich bekanntlich nach Knorr und Matthes¹⁾ mit Aldehyden zu Oxazolidinen (z. B. $CH_3.N < \begin{matrix} CH_2 & CH_2 \\ | & | \\ CH & CH(CH_3)O \end{matrix} >$) umzusetzen.

Ob auch N - β -Oxyäthyl-anilin dazu befähigt ist, scheint noch nicht geprüft zu sein; N - γ -Oxypropyl-anilin ist dazu jedenfalls nicht im Stande. Selbst bei stundenlangem Kochen mit Acetaldehyd in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Pottasche bleibt es ganz unverändert.

Der beim Destillieren des N - γ -Oxypropyl-anilins zurückbleibende sehr geringe ölige Rückstand ist das N -Di- γ -oxypropyl-anilin, $C_6H_5.N[(CH_2)_3.OH]_2$. Es stellt ein sehr dickes, gelblich gefärbtes Öl dar, siedet unter 10 mm bei ca. 240—245° und unterscheidet sich vom N -Mono-oxypropyl-anilin dadurch, daß sein Pikrat, das in Äther erst ölig ausfällt, beim Stehen aber fest wird, aus Alkohol in schönen großen Krystallen vom Schmp. 108° gewonnen werden kann.

0.1078 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 767 mm).

$C_{18}H_{22}O_9N_4$. Ber. N 12.78. Gef. N 12.86.

N - γ -Oxypropyl- N - β -oxyäthyl-anilin (XVII.).

Beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge Äthylenoxyd in 50-proz. Chloroform-Lösung bei Gegenwart einer Spur Wasser auf 50° während 6 Stdn. geht das N -Oxypropyl-anilin fast quantitativ in die in der Überschrift genannte Dioxybase über. Sie bleibt nach dem Absaugen des Lösungsmittels im Vakuum als sehr dickes Öl zurück, das unter 9 mm fast farblos bei 220—225° destilliert. Für die Dichte der Base wurde gefunden: $d_4^{17} = 1.099$.

0.1997 g Sbst.: 0.4964 g CO_2 , 0.1620 g H_2O .

$C_{11}H_{17}O_9N$. Ber. C 67.70, H 8.72.

Gef. • 67.76, » 9.07.

Ihr Chlorhydrat und ihr Jodmethylat sind ölig. Das Pikrat scheidet sich in Äther zunächst auch ölig ab, wird aber allmählich fest und schießt beim Stehen der alkoholischen, reichlich mit Äther versetzten Lösung in schönen sternförmig angeordneten Kräställchen vom Schmp. 102° an.

0.2067 g Sbst.: 24 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{17}H_{20}O_9N_4$. Ber. N 13.21. Gef. N 13.11.

¹⁾ B. 34, 3484 [1901].

Die Produkte der Kernbromierung und Nitrierung ließen sich nicht in krystallisierter Form fassen.

N-Phenyl-homomorpholin (XVIII.).

Wenn man nach dem von Knorr¹⁾ für die Darstellung des *N*-Phenyl-morpholins ausgearbeiteten Verfahren versucht, aus *N*- β -Oxyäthyl-*N*- γ -oxypropyl-anilin mit Schwefelsäure intramolekular Wasser unter Bildung der cyclischen Oxybase zu entziehen, so gelingt dies zwar, das Gelingen der Operation ist aber an sehr enge Bedingungen der Zeitdauer und Temperatur gebunden. Schwefelsäure von 70 % in 5-facher Menge, wie sie auch Knorr anwendet, erwies sich sehr geeignet, dagegen ist die von Knorr angewandte Zeitdauer von 8—10 Stdn. zu lang und das Temperatur-Intervall 160—170° zu weit. Sobald nämlich mit der Temperatur über 165° binausgegangen wird, macht sich weitgehende Verharzung bemerkbar, und es gelingt nur in minimaler Menge, das Anhydrisierungsprodukt zu fassen. Unterhalb von 160° verläuft die Reaktion ganz außerordentlich langsam. Um nun in erträglicher Ausbeute das Phenyl-homomorpholin zu fassen, fanden wir es nach sorgfältig durchgeführten Vorversuchen am zweckmäßigsten, im Rohr 6 bis höchstens 8 Stdn. in dem engen Intervall von 160—165° zu erhitzten.

Der dunkelrot gefärbte Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, wobei unter Abscheidung eines Öls hellgelbe Farbe auftritt, und mit Wasserdampf behandelt: während Produkte der Verharzung und eventuell kleine Mengen der unveränderten Dioxybase zurückbleiben, verflüchtigt sich das neue Ringamin ziemlich leicht. Es wird mit Äther gesammelt, getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei es sich sofort analysenrein in den engen Grenzen 155—158° (9 mm) als farblose, unangenehm basisch riechende Flüssigkeit verflüchtigt. Die Ausbeute beträgt rund 30 % der Theorie.

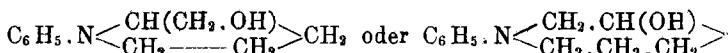
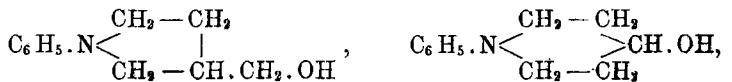
0.1431 g Sbst.: 0.3912 g CO₂, 0.1128 g H₂O. — 0.1650 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 764 mm).

C₁₁H₁₅ON. Ber. C 74.57, H 8.47, N 7.90.
Gef. > 74.54, > 8.75, > 8.02.

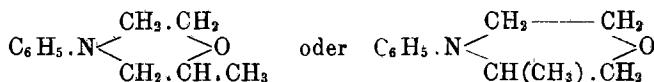
Das Chlorhydrat des *N*-Phenyl-homomorpholins ist fest, in Alkohol spielend leicht löslich und schmilzt bei 168—169°. Das Platinsalz fällt aus Wasser in undeutlich krystallinischen Flocken und zersetzt sich zwischen 196° und 197°, nachdem es sich schon vorher dunkel gefärbt hat. Das Pikrat wird in ätherischer Lösung erst ölig gefällt, erstarrt beim Reiben, lässt sich aus Alkohol gut umkristallisieren und zeigt dann den Schmp. 143°. Das Pikrolonat endlich, das aus Alkohol gleichfalls gut in rhombischen Blättchen krystallisiert, schmilzt bei 162—163°.

¹⁾ I. c.

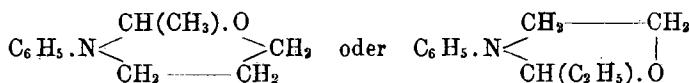
Gegen Essigsäure-anhydrid ist die Base völlig widerstandsfähig und kann damit stundenlang ohne Veränderung gekocht werden. Auch Chromsäure in Eisessig-Lösung ist ohne Wirkung → beides Beweise dafür, daß eine Wasserabspaltung aus dem Oxyäthyl-oxypropyl-anilin zwischen einem der Hydroxyle und einem am Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatom, unter Bildung der Verbindungen



nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Die Indifferenz gegen Chromsäure spricht auch dafür, daß eine Verkürzung der Trimethylenkette bei der Bildung des Ringamins — im Sinne der Formeln



wenig wahrscheinlich ist. Daß eine Verengung des Ringes im Sinne der Formeln



wegen der großen Widerstandsfähigkeit der Base gegenüber konz. und verd. Säuren als ausgeschlossen gelten kann, wurde bereits in der Einleitung hervorgehoben. Genau so wie das am Stickstoff aromatisch substituierte Piperidin¹⁾ — beim *N*-Phenyl-morpholin fehlen noch diesbezügliche Feststellungen — läßt sich das *N*-Phenyl-homomorpholin nach der Methode von A. W. Hofmann nicht aufspalten. Beim Erwärmen im Wasserbade vereinigt es sich leicht mit Jodmethyl. Das durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther isolierte Jodmethylat stellt einen dicken schwach gelben Sirup dar, der sich klar in Wasser löst, auch bei längerer Abkühlung und wochenlangem Stehen im Exsiccator jedoch nicht krystallisiert. Dieselbe mangelnde Krystallisierungsfähigkeit zeigt auch das zugehörige Chloromethylat, das aber mit Platinchlorid zu einem festen Platinsalz zusammentritt: Dieses stellt ein auch in heißem Wasser sehr schwer lösliches feines rotgelbes Pulver vom Schmp. 182—183° dar.

0.1275 g Sbst.: 0.0316 g Pt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$. Ber. Pt 24.62. Gef. Pt 24.78.

¹⁾ J. v. Braun, B. 40, 3921 [1907].

Kocht man das Jodmethylyat mit 50-proz. Kalilauge, so findet lediglich Rückbildung der tertiären Ausgangsbasis statt. Sie wurde mit Wasserdampf abgeblasen und durch die wohldefinierten und scharf schmelzenden Salze identifiziert.

Homo-morpholin (VI.).

Die Nitrosierungsversuche des *N*-Phenyl-homomorpholins führten bei verschiedenen Anläufen nicht zur Abscheidung eines krystallisierten Chlorhydrats des *p*-Nitrosoderivats, und die aus der rot-gelben nitrosierten Flüssigkeit in Freiheit gesetzte freie Nitrosoverbindung, die ölig erhalten wurde, bot keine Gewähr für Reinheit. Als es uns aber einmal bei Anwendung einer Temperatur von — 12° glückte, aus einer kleinen Probe etwas festes Chlorhydrat zu fassen, nahmen die Versuche — vermutlich dank der Gegenwart kleiner Krystallkeime — einen günstigeren Verlauf.

Es gelang uns. — indem wir uns ganz genau an die üblichen Nitrosierungsvorschriften (z. B. beim *N*-Dimethyl-anilin) hielten und nur darauf achteten, daß die Temperatur nicht über — 10° stieg — aus der nitrosierten Flüssigkeit bei nachfolgendem 6-stündigem Stehen in Eis-Kochsalz eine reichliche Abscheidung (fast 50% der Theorie) des *N*-*p*-Nitrosophenyl-homomorpholin-Chlorhydrats, NO.C₆H₄.

$$\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2)_2 \\ < \\ (\text{CH}_2)_2 \end{cases} > \text{O}, \text{HCl}$$
 zu erzielen. Das Salz stellt eine rotgelbe feine Krystallmasse dar, löst sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, kann aber aus wenig Alkohol bei starker Abkühlung gut umkrystallisiert und so analysenrein erhalten werden.

0.1466 g Sbst.: 0.2922 g CO₂, 0.0831 g H₂O. — 0.0773 g Sbst.: 0.0460 g AgCl.

C₁₁H₁₅O₃N₂Cl. Ber. C 54.43, H 6.19, Cl 14.64.

Gef. » 54.36, » 6.30, » 14.72.

Die in der üblichen Weise mit Natriumbicarbonat daraus in Freiheit gesetzte Nitrosoverbindung stellt ein grünes, in Äther leicht lösliches Öl dar, das sich auch bei Anwendung starker Kälte nicht zur Krystallisation bringen ließ.

Zur Abspaltung des Nitroso-phenyl-Restes bedienten wir uns statt der alkalischen Lauge wäßriger Natriumbisulfit-Lösung, die nach kürzlich von uns gemachten Erfahrungen¹⁾ bei dieser Spaltung den Vorzug verdient. 10 g Nitrosokörper wurden mit 400 ccm einer wäßrigen Natriumbisulfit-Lösung vom spez. Gewicht 1.2 übergossen, 1½ Stde. unter Rückfluß gekocht, mit 200 ccm Salzsäure versetzt, auf das halbe Volum eingedampft, alkalisch gemacht und Wasserdampf durchgeleitet. Die mit dem Wasser übergehende Base, die sich sehr

¹⁾ B. 51, 737 [1918].

schnell verflüchtigt, wurde in verd. Salzsäure aufgefangen und die Lösung zur Trockne gebracht, wobei eine feste, noch etwas klebrige Krystallmasse zurückblieb. Nach dem Ausziehen mit Alkohol und Fällen unter Eiskühlung mit Äther, erhielten wir das Chlorhydrat des Homo-morpholins als feines Krystallpulver in einer Ausbeute von 2 g (= 30% der Theorie), das sich nur als wenig verunreinigt erwies. Zur vollständigen Reinigung wurde es zweimal in Alkohol (worin es sich leicht löst) aufgenommen und mit Äther gefällt. Es schmilzt bei 174—175°.

0.1010 g Sbst.: 0.1611 g CO₂, 0.0824 g H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 0.1060 g AgCl.

C₅H₁₂ONCl. Ber. C 43.64, H 8.73, Cl 25.82.
Gef. » 43.48, » 9.04, » 26.17.

Das aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Homo-morpholin stellt eine wasserhelle, in Wasser sehr leicht lösliche Flüssigkeit von scharfem ammoniakähnlichem Geruch dar, die sich sehr schwer völlig entwässern läßt und die wir daher noch nicht im Zustande völliger Reinheit haben gewinnen können. Wier möchten daher die Angaben über ihre Konstanten (Siedepunkt, Dichte, Lichtbrechung) auf eine spätere Mitteilung verschieben und einstweilen über ihr Verhalten nur Folgendes sagen. Die Verbindung ist eine starke sekundäre Base, die an der Luft — ähnlich dem Morpholin — raucht, mit salpetriger Säure ohne Stickstoff-Entwicklung aber unter Bildung einer leicht löslichen, von uns noch nicht rein gefäßten Nitroso-verbindung reagiert und mit sog. Alkaloid-Reagenzien gleich dem Morpholin charakteristische Fällungen gibt; so z. B. erhält man mit Jod-Jodkalium eine rötlich-braune, mit Kaliumquecksilberjodid eine anfangs orangerote, beim Stehen bräunliche, mit Phosphor-molybdän-säure eine gelbliche, mit Sublimat eine weiße Fällung.

Wie das Morpholin, ist das Homo-morpholin beständig gegen hydrolysierende Mittel und bleibt z. B. unangegriffen, wenn man es mit dem mehrfachen Volum rauchender Salzsäure mehrere Stunden auf 130° im Rohr erwärmt. Daraus schließen wir auch, daß bei der hydrolytischen Ablösung des *p*-Nitroso-phenyl-Restes der sauerstoff-haltige basische Kern im Phenyl-homomorpholin intakt bleibt und unverändert im Homo-morpholin verhanden ist. Unterscheiden tut sich das Homo-morpholin vom Morpholin in seinem Verhalten gegen Platin-chlorwasserstoffsäure. Man erhält unter Grünfärbung der Flüssigkeit eine Abscheidung grüner amorpher Flocken.

Die Benzoylverbindung erhielten wir nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren nur als dickes Öl. Mit *p*-Nitro-benzoyl-chlorid aber resultiert das feste *p*-Nitro-benzoyl-Derivat, das

durch Waschen mit kaltem Äther, Abpressen auf Ton und nochmaliges Waschen mit Äther vom Schmp. 83—84° erhalten wird. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und entsteht der Analyse nach durch Aufnahme von nur einem Nitro-benzoyl-Rest.

0.1490 g Sbst.: 0.3144 g CO₂, 0.0734 g H₂O.
 $C_{12}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 57.60, H 5.60.
 Gef. > 57.55, » 5.47.

N- γ -Oxypropyl-*o*-anisidin (XXI.).

Wenn man *o*-Anisidin in geringem Überschuß (3 Mol.) mit γ -Brom-propyl-benzoësäureester (1 Mol.) auf dem Wasserbade anwärmt, so erstarrt das Gemisch sehr bald zu einer Krystallmasse. Man läßt noch 2 Stdn. in der Wärme stehen und versetzt ohne erst den gebildeten, nicht ganz ohne Zersetzung siedenden γ -Anisidinopropylbenzoësäureester, CH₃O.C₆H₄.NH.[CH₂]₃.O.CO.C₆H₅, zu isolieren, indem man überschüssige wäßrig-alkoholische Natronlauge zusetzt und 1 Stde. kocht. Das nach dem Abtreiben des Alkohols in der üblichen Weise isolierte Basengemisch läßt, wie bei der Darstellung des *N*- γ -Oxypropyl-anilins, eine sehr bequeme Trennung durch Destillation zu. Bis 130° (10 mm) geht Anisidin über, dann steigt die Temperatur schnell, und von 180—210° destilliert, nur einen geringen Rückstand hinterlassend, das rohe Oxypropyl-*o*-anisidin in einer fast 85% betragenden Ausbeute. Beim nochmaligem Rektifizieren verflüchtigt sich die Base als farblose, an der Luft ziemlich beständige Flüssigkeit im wesentlichen bei 194—196°.

0.2086 g Sbst.: 0.5034 g CO₂, 0.1615 g H₂O. — 0.1583 g Sbst.: 11.1 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$. Ber. C 66.29, H 8.3, N 7.73.
 Gef. » 65.87, » 8.6, » 7.84.

Das Chlorhydrat ist fest, aber äußerst hygroskopisch, das Pikrat ölig, das Pikrolonat dagegen krystallisiert gut und schmilzt bei 160—161°.

0.0910 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 757 mm).
 $C_{20}H_{23}O_7N_5$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.78.

Beim erschöpfenden Methylieren erhält man das quartäre Jodid CH₃O.C₆H₄.N.(CH₃)₂(CH₂.CH₂.CH₂.OH)J als einen durch konz. Alkali sofort fest ausfallenden Niederschlag, der sich aus heißem Alkohol in kleinen sternförmig angeordneten Kräställchen vom Schmp. 163° abscheidet.

0.1657 g Sbst.: 0.1144 g AgJ.
 $C_{12}H_{20}O_2N_5J$. Ber. J 37.50. Gef. J 37.32.

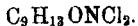
Die Nitrosoverbindung des Oxypropyl-*o*-anisidins ist ölig.

N-γ-Chlorpropyl-o-amino-phenol (XXII).

Während Knorr auf dem von Oxyäthyl-anisidin zum Phenmorpholin führenden Wege das als Zwischenprodukt auftretende Chlorprodukt $\text{o-OH.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$ rein nicht gefaßt hat, gelingt dies in der höheren Reihe, falls sehr vorsichtig gearbeitet wird. Er wärmt man die Oxybase mit der 4-fachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr 5 Stdn. auf genau 160° , so erhält man nach dem Öffnen des Rohrs und Entweichen des Chlormethyls ein in einer schwach gefärbten Flüssigkeit eingebettetes dunkles Öl, das sich in Wasser löst und das wir daher von Anfang an als ein Chlorhydrat erkannten. Seine Reindarstellung wollte uns lange Zeit hindurch nicht gelingen; erst als bei einem Versuch durch Abkühlung und Reiben eine Krystallisation des Öls erreicht worden war, ließ sich mit Hilfe der so gewonnenen Krystallkeime ohne Schwierigkeit auch in allen weiteren Versuchen eine Krystallisation erzielen. Man bewirkt durch Impfen, Reiben und eventuell Abkühlen ein möglichst vollständiges Festwerden des abgeschiedenen Öls, saugt die grau gefärbte Krystallmasse scharf ab, trocknet auf Ton, löst in Alkohol — das Salz ist in Alkohol und auch in Wasser bei Abwesenheit von Salzsäure nicht schwer löslich — und fällt mit Äther. Man erhält so ein rein weißes, an der Luft beständiges Krystallpulver, das bei $168-170^\circ$ schmilzt und das

Chlorhydrat des *N-γ-Chlorpropyl-o-amino-phenols*
darstellt. Die Ausbeute beträgt bei einiger Übung 80 % der Theorie.

0.1385 g Sbst.: 0.2490 g CO_2 , 0.0768 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 0.0831 g AgCl (mit AgNO_3 gefällt). — 0.1687 g Sbst.: 14.95 ccm $\frac{\text{v}}{\text{v}}\text{-AgNO}_3$ ¹⁾. — 0.1357 g Sbst.: 7.8 ccm N (22° , 758 mm).



Ber. C 48.65, H 5.85, N 6.31, Cl 16.00 (ionisierbar), Cl 31.97 (total).

Gef. » 49.03, » 6.16, » 6.46, » 15.89 (»), » 31.5 (»).

Um aus dem salzauren Salz das freie *N-γ-Chlorpropyl-o-amino-phenol* zu gewinnen, wird die mit Äther überschichtete wäßrige Lösung des Salzes mit Sodalösung versetzt, die Base in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung in ein Kölbchen gegossen und der Äther durch einen Wasserstoffstrom verjagt. Die als gelblichrot gefärbte, noch feuchte Krystallmasse zurückbleibende Base trocknet man, indem man, unter weiterem langsamen Durchleiten von Wasserstoff, evakuiert und gleichzeitig auf $50-60^\circ$ erwärmt. Dann löst man in wenig Äther, fällt mit Petroläther geringe dunkle Verunreinigungen

¹⁾ Nach Baubigny-Chavanne.

aus, gießt schnell durch ein Filter und verdunstet das Lösungsmittel wieder im Wasserstoffstrom. Das Chlorpropyl-aminophenol hinterbleibt in analysenreiner Form als fast farblose Krystallmasse vom Schmp. 76—77°.

0.1400 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.1159 g Sbst.: 6.05 ccm ^{n/10}-AgNO₃¹⁾.

C₉H₁₂ONCl. Ber. C 58.22, H 6.47, Cl 18.59.
Gef. » 58.17, » 6.84, » 18.51.

Die Base, die sich in allen organischen Lösungsmitteln leicht löst, ist an der Luft, namentlich bei Gegenwart von Feuchtigkeit äußerst unbeständig, indem sie sich unter Dunkelfärbung oxydiert. Aus demselben Grunde lassen sich von ihr weder das Pikrat noch das Platindoppelsalz ableiten. Bei der Destillation — auch im guten Vakuum — findet vollständige Zersetzung statt. Als Phenolbase, gibt die Verbindung mit Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung und löst sich in Alkali klar auf.

Gut charakterisiert ist das Nitrosoderivat, das aus der schwach sauren Lösung mit Natriumnitrit als bald erstarrendes dunkles Öl gefällt wird. Zur Reinigung löst man in Äther, scheidet mit Gasoline erst dunkle Flocken ab, bis sich die Lösung aufheilt, und fällt durch weiteren Zusatz die Nitrosoverbindung selber als feines, nur schwach gefärbtes Krystallpulver vom Schmp. 96—97°.

0.1072 g Sbst.: 12.3 ccm N (24°, 766 mm). — 0.1330 g Sbst.: 6.12 ccm ^{n/10}-AgNO₃¹⁾.

C₉H₁₁O₂N₂Cl. Ber. N 13.05, Cl 16.52.
Gef. » 13.00, » 16.32.

Benzohomomorpholin (VIII.).

Die zahlreichen Versuche, die wir mit dem Produkt der Einwirkung von Salzsäure auf das *N*- γ -Oxypropyl-*o*-anisidin — bevor es uns gelang das krystallisierte Chlorpropyl-aminophenol zu fassen — angestellt haben, um durch Einwirkung von Alkali den gewünschten Ringschluß herbeizuführen, verliefen völlig resultatlos. Neben teerigen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkten, erhielten wir einen geringen flüchtigen Teil, der aber stets in weiten Grenzen siedete und die Isolierung eines einheitlichen Stoffes nicht zuließ. Erst nachdem uns geglückt war, die gechlorten Base rein zu fassen, konnte die letzte, vor dem Benzohomomorpholin liegende Etappe mit Erfolg zurückgelegt werden.

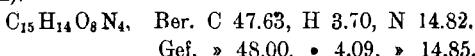
¹⁾ Nach Baubigny-Chavanne.

Um den Ringschluß zwischen der chlorhaltigen Stickstoff-Seitenkette und dem Phenol-Hydroxyl herbeizuführen, hat es sich am zweckmäßigsten erwiesen, die Base mit annähernd 1 Mol. Alkali in Lösung zu bringen und etwa $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade zu erwärmen; auch hier verläuft der Vorgang lange nicht quantitativ, denn als Konkurrenz-Reaktion tritt die — natürlich extramolekular verlaufende — Alkylierung der basischen Stickstoffatome durch die Chlorpropylgruppen auf; nimmt man aber überschüssiges Alkali, so wird diese letztere Reaktionsart zur fast alleinigen, das gewünschte Reaktionsprodukt ist in greifbarer Menge überhaupt nicht zu fassen.

Unter den erwähnten Bedingungen trübt sich die Flüssigkeit schon nach wenigen Minuten, und es macht sich ein basischer, unangenehmer, an das Benzo-morpholin von Knorr sehr erinnernder Geruch bemerkbar. Nach 30 Min. setzt man mehr Alkali zu und treibt Wasserdampf durch: die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bleibt als dunkle Masse zurück, 10 % kann man aber als flüchtiges, fast farbloses Öl fassen. Das so gebildete Benzo-homomorpholin siedet nach dem Trocknen unter 10 mm zwischen 150 und 160°, enthält aber noch ganz wenig Chlor, so daß wir einwandfreie Analysenresultate mit der freien Base nicht erhalten konnten.

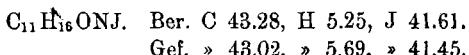
Wohl aber gelang uns dies mit den Salzen. Das Pikrat fällt in ätherischer Lösung langsam als feiner, krystallinischer Niederschlag aus, färbt sich über 160° dunkel und schmilzt bei 190°.

0.1054 g Sbst.: 0.1855 g CO₂, 0.0308 g H₂O. — 0.1428 g Sbst.: 18.8 ccm N (24°, 768 mm).



Das quartäre Jodmethylat entsteht in der üblichen Weise beim Erwärmen der wäßrigen Suspension der Base mit Soda und Jodmethyl. Das Jodmethylat läßt sich vom Jodnatrium durch seine viel geringere Löslichkeit in kaltem Alkohol trennen. Es krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 175—176°.

0.1228 g Sbst.: 0.1937 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1196 g Sbst.: 0.0916 g AgJ.



o-Dimethylamino-allylphenyläther (XXVII.).

Daß das Benzo-homomorpholin mit dem 2-Methyl-benzomorpholin (XXIII.) nicht identisch ist, folgt daraus, daß das Pikrat dieses letzteren bei 141° schmilzt. Um seine Verschiedenheit von der noch unbekannten 3-Methylverbindung (XXIV.) zu erweisen, haben wir das

vorerwähnte Jodmethyлат aufgespalten und konnten feststellen, daß das Aufspaltungsprodukt identisch ist mit dem *o*-Dimethylamino-allylphenyläther.

Synthetisch kommt man zu diesem noch unbekannten *o*-Amino-phenol-Derivat, wenn man den von Claisen und Eisleb¹⁾ dargestellten *o*-Nitrophenol-allyläther zum Ausgangspunkt nimmt. Er läßt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure in der üblichen Weise glatt zum Allyläther des *o*-Amino-phenols reduzieren, der nach zweimaligem Rektifizieren unter 10 mm konstant bei 129—130° als farblose Flüssigkeit siedet.

0.1395 g Sbst.: 0.3709 g CO₂, 0.0928 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 10.0 ccm N (27°, 760 mm).

C₉H₁₁ON. Ber. C 72.48, H 7.38; N 9.37.

Gef. > 72.51, > 7.39, > 9.30.

Die Derivate krystallisieren alle sehr gut. Das Pikrat färbt sich bei 162° dunkel und schmilzt bei 167—168°, das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Chlorhydrat zeigt den Schmp. 182—183°, der Phenyl-sulfoharnstoff, der von Alkohol schwer aufgenommen wird, 117°. Die erschöpfende Methylierung führt zu dem schwer in kaltem Wasser löslichen und daher leicht rein isolierbaren quartären Jodid (XXVI.), das bei 181—182° schmilzt:

0.1771 g Sbst.: 0.1305 g AgJ,

C₁₂H₁₆ONJ. Ber. J 39.81. Gef. J 39.83,

und beim Erhitzen im Vakuum glatt unter Abspaltung von Jodmethyl in die *N*-dimethylierte Base übergeht. Diese siedet unter 10 mm bei 118—119°

0.1520 g Sbst.: 0.4155 g CO₂, 0.1201 g H₂O. — 0.1200 g Sbst.: 8.85 ccm N (24°, 752 mm).

C₁₁H₁₅ON. Ber. C 74.58, H 8.47, N 7.91.

Gef. > 74.55, > 8.78, > 8.18,

und ist namentlich charakterisiert durch ihr sich in ätherischer Lösung langsam in schönen Krystallnadeln abscheidendes Pikrat, das bei 166—167° schmilzt.

0.1280 g Sbst.: 15.9 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₇H₁₈O₈N₄. Ber. N 13.79. Gef. N 13.90.

Während das Chlorhydrat ölig ist, fällt das Platinsalz als ockergelbes Pulver aus, das bei 160—161° schmilzt.

Wenn man nun das quartäre Jodmethyлат des Benzo-homomorpholins mit 30-proz. Kalilauge kocht, so geht es allmählich in ein basisches Öl über, das mit Wasserdampf flüchtig ist und im

¹⁾ A. 401, 21 [1913].

Vakuum (10 mm) unter Hinterlassung eines sehr geringen, erst gegen 160° siedenden Rückstandes (vielleicht des *N*-Methyl-benzo-homomorpholins) sich wie der synthetisch dargestellte *o*-Dimethylaminooallylphenyläther bei 120° verflüchtigt. Der Geruch ist derselbe, das Pikrat scheidet sich in ganz derselben Weise ab und schmilzt bei gleicher Temperatur (166°, Mischprobe).

0.1570 g Sbst.: 0.2879 g CO₂, 0.0642 g H₂O.
 $C_{17}H_{18}O_8N_4$. Ber. C 50.24, H 4.42.
 Gef. » 50.01, » 4.54.

Das Platinsalz zeigte eine zwar etwas dunklere Farbe, zerstetze sich aber scharf ebenfalls bei 160° (Mischprobe). Die Konstitution des Benzo-homomorpholins scheint uns demnach sicher gestellt zu sein.

86. Hj. Mandal: Anilino-Bleiverbindungen:

(Eingegangen am 6. Januar 1921.)

Über komplexe Verbindungen von zweiwertigem Blei von der Art der Ammoniak-Metallverbindungen sind eine ganze Reihe Abhandlungen publiziert worden, doch ist die Zahl der sicher bekannten Verbindungen ziemlich klein. Verbindungen von Bleihalogeniden mit Ammoniak wurden schon von Rose¹⁾ und Rammelsberg²⁾ dargestellt; später wurden solche von Ephraim³⁾ untersucht; auch Franklin⁴⁾ hat Ammoniak-Bleiverbindungen dargestellt; Shinn⁵⁾ erhielt Verbindungen mit Äthylamin (nicht analysiert), Röhler⁶⁾ Verbindungen mit Formamid. Verbindungen von Bleinitrat oder Bleihalogenide mit Pyridin wurden untersucht von Goebbels⁷⁾, Classen und Zahorski⁸⁾, Werner und Schmujlow⁹⁾, Pincussohn¹⁰⁾ und Reitzenstein¹¹⁾; die Löslichkeitskurve von Bleinitrat in Pyridin ist von Walton und Judd¹²⁾ bestimmt worden, die von den Bleihalogeniden in Pyridin von Heise¹³⁾. Verbindungen von Bleisalzen mit

¹⁾ Pogg. Ann. **20**, 157 [1830] ²⁾ Pogg. Ann. **48**, 166 [1839].

³⁾ Ph. Ch. **83**, 196 [1913]. ⁴⁾ Z. a. Ch. **46**, 1 [1905].

⁵⁾ Journ. Phys. Ch. **11**, 537 [1907]; C. **1908**, I 196.

⁶⁾ Z. El. Ch. **16**, 433 [1910]. ⁷⁾ B. **28**, 794 [1895].

⁸⁾ Z. a. Ch. **4**, 109 [1893]. ⁹⁾ Z. a. Ch. **15**, 13 [1897].

¹⁰⁾ Z. a. Ch. **14**, 384 [1897]. ¹¹⁾ Z. a. Ch. **18**, 289 [1898].

¹²⁾ Am. Soc. **83**, 1036 [1911].

¹³⁾ Journ. Phys. Ch. **16**, 373; C. **1912**, II 486.