

## 293. R. Stoermer und H. Brockerhof:

Ueber Nitrophenacetole und eine Synthese des 2-Methylphenmorpholins ( $\beta$ -Methylidihydrobenzoparoxazins).

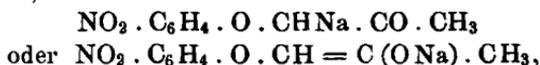
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Veranlasst durch eine Mittheilung von O. Unger<sup>1)</sup> über Derivate des Benzoparathiazins, erlauben wir uns unsere Untersuchungen über die Acetonäther des *p*- und *o*-Nitrophenols vorzulegen. Wie der Eine von uns vor einiger Zeit mittheilte<sup>2)</sup>, entstehen aus Monochloraceton und den Natrium- oder Kalium-Salzen von Phenolen Acetonäther (oder Phenyläther des Acetonalkohols), die mit dem Namen »Acetole« belegt wurden. Wie an anderer Stelle demnächst eingehender dargelegt werden soll, sind diese Acetole befähigt, unter Wasseraustritt sehr leicht in  $\beta$ -methylirte Cumaronderivate überzugehen. Dieser Uebergang war maassgebend für die Darstellung nitrirter Phenacetole, um auf diese Weise zu nitrirten Methylcumaronen zu gelangen.

Ueberraschender Weise versagte hier die sonst so überaus leicht und glatt erfolgende Reaction, und es ist uns auf keine Weise gelungen, aus *p*- oder *o*-Nitrophenacetol ein Nitromethylcumaron zu gewinnen, obwohl die Versuche in verschiedenster Weise abgeändert wurden. Es ist dies um so auffallender, als es bekanntlich Nuth<sup>3)</sup> auf dem von Hantzsch erfolgreich beschrittenen Wege gelang, aus *p*-Nitrophenol und  $\alpha$ -Chloracetessigester einen *p*-Nitromethylcumarilsäureester zu gewinnen. Als Condensationsmittel dienten uns concentrirte Schwefelsäure (unter verschiedenen Bedingungen), rauchende Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid, allein und in Verbindung mit Natriumacetat, Chlorzink und Eisessig oder Essigsäureanhydrid, doch gelang es nie, obwohl sich die Bildung eines Nitrocumarons durch Farbenreactionen constatiren liess, dasselbe zu isoliren. Ebenso vergeblich verliefen die Versuche bei dem Einwirkungsproduct von Chloraceton auf *p*-Amidophenolnatrium und das Natriumsalz des *p*-Acetamidophenols, hier jedoch wohl aus anderen Gründen.

Die Nitrophenacetole, deren Bildung erst bei erhöhter Temperatur, also bei weitem nicht so leicht erfolgt, wie die des Phenacetols selbst oder die seiner Homologen, reagiren nicht nur als Ketone, sondern stellen auch schwache Säuren dar und bilden Salze, wie der Acetessigester, also entweder



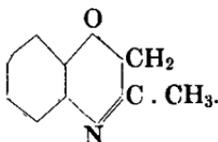
1) Diese Berichte 30, 607.

2) Diese Berichte 28, 1253.

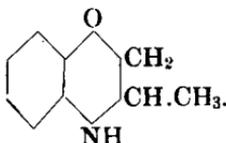
3) Diese Berichte 20, 1333.

doch sind die Untersuchungen über die Einwirkungsproducte von Halogenalkylen auf diese Salze noch nicht abgeschlossen.

Bei dem näheren Studium des *o*-Nitrophenacetols zeigte es sich, dass unter dem Einfluss von Reductionsmitteln je nach den Bedingungen verschiedene Körper entstehen können. Reducirt man mit einer kalten concentrirten Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, so entsteht eine tertiäre Base, die sehr zersetzlich ist und der jedenfalls die Constitution eines Methylbenzoparoxazins zukommt:

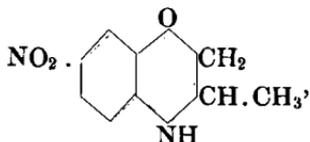


Wir haben diese Base jedoch nicht so eingehend untersucht, wie die Reductionsproducte, die man durch Einwirkung von rauchender Salzsäure und Zinn auf die alkoholische Lösung des *o*-Nitrophenacetols in der Wärme erhält. Hier entstehen zwei Basen, eine flüssige secundäre und eine krystallisirte tertiäre, die sich durch ihre verschiedene Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen trennen lassen. Der ersteren, leichter flüchtigen kommt die empirische Formel  $C_9H_{11}NO$  zu und sie stellt nach unserer Untersuchung ein Methylderivat des von Knorr<sup>1)</sup> erhaltenen Phenmorpholins von folgender Constitution dar:



Für die schwerer flüchtige, nur in sehr geringer Menge auftretende feste Base konnten wir bisher keine sichere Formel aufstellen, obwohl die Analysen untereinander ausgezeichnet übereinstimmen. Auch aus ihren Reactionen war vorläufig ein Anhaltspunkt nicht zu gewinnen.

Aus dem Nitrosamin des Methylphenmorpholins konnte nach einer erst später zu publicirenden Reaction in ausgezeichneter Ausbeute ein Nitrokörper erhalten werden, dem sehr wahrscheinlich diese Formel zukommt:



und der sich leicht zu einem Amidomethylphenmorpholin reduciren liess. Die erhaltene Base zeigte die Reactionen eines secundären und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2085.

primären Amins. Die zahlreichen Derivate der Ketone und der Basen sind im experimentellen Theil beschrieben.

### Experimenteller Theil.

#### *p*-Nitrophenacetol, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir zuerst vom Natriumsalze des *p*-Nitrophenols aus, bis wir fanden, dass das Kaliumsalz besser reagirt, d. h. die Reaction mit Monochloraceton schon früher eintreten lässt, wodurch ziemlich starker Zersetzung vorgebeugt wird. Man erhitzt 1 Mol. *p*-Nitrophenolkalium, das staubtrocken sein muss, mit etwa der sechsfachen theoretischen Menge Monochloraceton in einem geräumigen Kolben ca. 3 Stunden am Rückflusskühler bis nicht ganz zum Siedepunkte des Chloracetons. Danach wurde mit Wasserdampf das letztere abgetrieben und im Rückstande eine braune Masse erhalten, die alsbald erstarrte. Aus der alkoholischen, mit Thierkohle digerirten Lösung schieden sich beim Erkalten kleine schuppenförmige Krystalle ab, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus viel Wasser und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das erhaltene *p*-Nitrophenacetol bildet schwach gelbliche Blättchen und schmilzt bei  $81^\circ$ . Schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether, Chloroform. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe und kann durch Säuren daraus unverändert ausgefällt werden. Die Ausbeute beträgt bei Anwendung des *p*-Nitrophenolkaliums 50 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. Procente: C 55.38, H 4.61, N 7.17.

Gef. » » 55.68, » 4.93, » 7.45.

#### Semicarbazon, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ .

Weisser flockiger Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein krystallinisches Pulver bildet. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei  $216^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: N 22.22.

Gef. » » 21.97.

Die Bisulfitverbindung des Ketons wird erhalten beim Erwärmen mit etwa der 15-fachen Menge Bisulfitlösung. Nach dem Abfiltriren des Ungelösten scheidet sie sich aus dem Filtrat als glänzend-weißes, krystallinisches Pulver ab, das in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich ist.

Das Phenylhydrazon wurde in der gewöhnlichen Weise als dunkelbraunes, bald erstarrendes Oel erhalten, das aus Alkohol umkrystallisirt in kleinen, intensiv gelben Nadeln anschoss. Schmp.  $140^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: N 14.73.

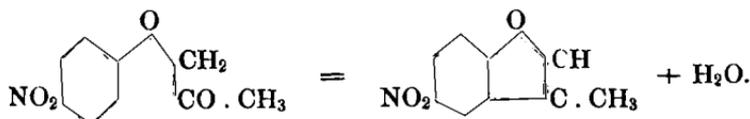
Gef. » » 14.97.

Das Oxim bildet eine rein weisse Krystallmasse, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und warmem Alkohol. Schmp. 119°.

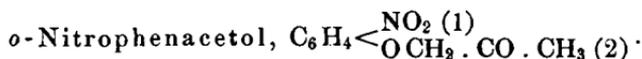
Analyse: Ber. Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.35.

Sehr zahlreich waren die Versuche, die auf die Bildung eines Cumaronringes abzielten:



Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, die nach den Versuchen des Einen von uns bei allen methyilirten Phenacetolen schon in der Kälte ausserordentlich leicht eine Ringschliessung herbeiführt, wurde selbst nach dem Erwärmen neben etwas verkohlter Substanz nur das unveränderte Keton zurückgewonnen, wie sich aus der Bestimmung des Schmelzpunktes ergab. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert das Keton eine intensiv violette Färbung, die für Cumarone charakteristisch ist, doch entsteht ein solches offenbar nur in ganz untergeordneter Menge. Rauchende Schwefelsäure liefert ein sehr hoch schmelzendes, schwefelhaltiges Product von wenig einladendem Aussehen. Dieselben negativen Resultate wurden auch mit allen übrigen Condensationsmitteln erhalten.



Die Einwirkung von Monochloraceton auf Alkalisalze des *o*-Nitrophenols ist bei weitem heftiger, als bei der Paraverbindung. Das Natriumsalz anzuwenden ist nicht zweckmässig, da der Punkt der Umsetzung erst bei 115° eintritt, dann aber meist unter Feuererscheinung oder völliger Verkohlung, selbst wenn Verdünnungsmittel angewendet werden. Das Kaliumsalz reagirt schon bei 90°, und die Einwirkung verläuft, wenn in verdünnter Lösung gearbeitet wird, gleichmässig.

Vollkommen trockenes *o*-Nitrophenolkalium stellten wir in der Weise dar, dass wir die berechnete Menge Kaliumäthylat mit 1 Mol. *o*-Nitrophenol zusammenbrachten und den Alkohol im Vacuumheizexiccator verdunsteten. Wenn man aus diesem nach einigen Stunden den festen Kuchen des Kaliumsalzes herausnimmt, pulvert, und noch einmal längere Zeit in demselben Apparat erhitzt, so erhält man ein von Alkohol und Wasser absolut freies Präparat, das auch vollkommen frei von Reductionsproducten ist. Man übergiesst dann in einem Kolben das gepulverte Kaliumsalz mit so viel trockenem Aceton, dass ein gleichmässig dünner Brei entsteht, setzt dann die 2½-fache theoretische Menge Chloraceton hinzu und erhitzt im Oel-

bade auf  $90^{\circ}$ , wo meist sofort die Umsetzung beginnt. Wir verwandten jedesmal 17.8 g *o*-Nitrophenolkalium, 15 g Aceton und 20 g Chloraceton. Nach beendeter Einwirkung wurde noch  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $115 - 120^{\circ}$  erhitzt und dann das überschüssige Chloraceton, Aceton und zurückgebildete *o*-Nitrophenol mit Wasserdämpfen abgetrieben. Der hellbraune, nach dem Abkühlen feste, krystallinische Rückstand wurde mit Wasser mehrfach durchgeschüttelt, mit heissem Alkohol aufgenommen und mit Thierkohle behandelt. Nach dem Filtriren schieden sich sofort beim Abkühlen nadelförmige Krystalle ab, die aus heissem Wasser umkrystallisirt, in langen, seidenglänzenden, feinen, fast farblosen Nadeln anschossen. Das so erhaltene *o*-Nitrophenacetol schmilzt bei  $69^{\circ}$ , ist kaum löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem, ebenso in warmem Alkohol, leicht in Aether, Benzol etc., und ist zum Unterschied von *o*-Nitrophenol nicht mit Wasserdämpfen flüchtig.

Analyse: Ber. Procente: C 55.38, H 4.61, N 7.17.

Gef. » » 55.70, » 4.44, » 7.55.

Die Bisulfitverbindung bildet glänzende weisse Schüppchen; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol.

Das Semicarbazon ist ein weisses krystallinisches Pulver; schwer löslich in Wasser, auch in heissem, ebenso in Alkohol und Aether. Schmp.  $178^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: N 22.22.

Gef. » » 22.34.

Das Phenylhydrazon schied sich zunächst als dunkles Oel aus, das nach dem Erstarren beim Umkrystallisiren kleine, gelbe, zersetzliche Blättchen lieferte. Löslich in Aether und warmem Alkohol; Schmp.  $101^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: N 14.73.

Gef. » » 14.86.

Das Oxim bildet feine weisse Nadeln; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol beim Erwärmen. Schmp.  $102^{\circ}$ .

Analyse: Ber. Procente: N 13.33.

Gef. » » 13.42.

#### Reductionsproducte des *o*-Nitrophenacetols.

Die alkoholische Lösung des Ketons wurde mit rauchender Salzsäure versetzt; sodann wurden unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade langsam Zinnspähne hinzugefügt, bis etwa nach anderthalb Stunden Entfärbung der anfangs schwach gefärbten Flüssigkeit eingetreten war. Nach dem Abfiltriren von überschüssigem Zinn und dem Verdunsten des Alkohols wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Die beiden bei dieser Reduction ent-

standenen Basen sind durch fractionirte Dampfdestillation trennbar. Die ölförmige secundäre Base ist leichter flüchtig, die krystallisirte tertiäre geht erst später über; die erstere ist, wenn auch schwer, so doch etwas löslich in Wasser, die letztere so gut wie unlöslich. Der flüssige Körper entsteht in weitaus überwiegender Menge, es gelang schliesslich, aus 25 g *o*-Nitrophenolkalium 6 g der reinen Base zu erhalten; die krystallisirte Base dagegen entsteht auch unter den verschiedenlichst abgeänderten Bedingungen immer nur in sehr kleiner Menge.

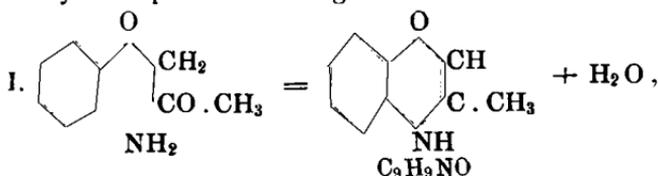
Analysen der flüssigen Base:

Gef. Procente: C 71.79, 72.65, 72.36, H 7.70, 7.72, 7.47, N 9.25.

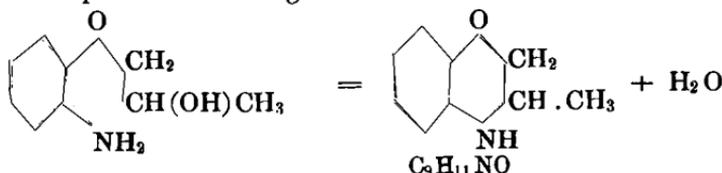
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel  $C_9H_{11}NO$ , welche folgende Werthe verlangen würde:

Ber. Procente: C 72.48, H 7.38, N 9.39.

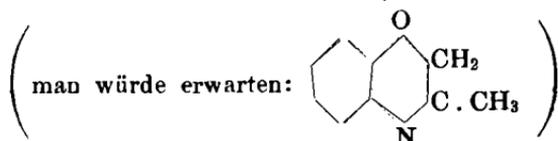
Die Möglichkeiten, welche in einfacher Weise die Bildung von secundären Basen erklären, sind die beiden folgenden. Es bildet sich zuerst *o*-Amidophenacetol, welches unter Verlust eines Mol. Wasser in ein Methylbenzoparoxazin übergeht:



oder es entsteht durch weitere Reduction des *o*-Amidophenacetols ein secundärer Alkohol, aus dem unter Wasserabspaltung ein Methylhydrobenzoparoxazin hervorgeht:



Die erste Base, der die Formel  $C_9H_9NO$  zukommt, würde fordern: Proc.: C 73.46, H 6.12, N 9.52, für die zweite berechnen sich die oben angegebenen Werthe. Besonders der Wasserstoffgehalt spricht entschieden zu Gunsten der zweiten Formel. Abgesehen davon, dass die Bildung einer ungesättigten secundären Base nach Gleichung I etwas Unwahrscheinliches hat,



spricht auch das ganze Verhalten des Körpers für das einer Hydroverbindung, so vor allem die grosse Beständigkeit. Die bei gelinder

Reduction in der Kälte thatsächlich entstehende Base  $C_9H_9NO$  (s. u.) ist sehr unbeständig und sehr empfindlich gegen oxydative Einflüsse.

Die ölige Base lässt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren; sie siedet bei 24 mm bei  $150-152^\circ$  und stellt ein farbloses Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen dar. Bei längerem Stehen färbt sie sich schwach, ohne an Reinheit einzubüssen. Das spec. Gewicht = 1.1148 bei  $15^\circ$ , der Brechungsindex  $n_D = 1.577$ . Die Molekularrefraction ergibt sich daraus  $M = 43.851$ , berechnet = 43.341.

Zur weiteren Charakterisirung wurden folgende Derivate dargestellt:

Das salzsaure Salz,  $C_9H_{11}NO \cdot HCl$ , wird beim Eindampfen der salzsauren Lösung der Base nach längerem Stehen in Form von grossen, schwach gefärbten, rhombischen Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und sich nach einiger Zeit grün färben.

Analyse: Ber. Procente: Cl 19.13.  
Gef. » » 19.00.

Das Platindoppelsalz,  $(C_9H_{11}NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , wird dargestellt, indem man die Lösung der Base in Salzsäure mit Aether überschichtet und mit Platinchlorid versetzt. Es entsteht sofort eine fein-krystallinische, gelbbraune Fällung, die abfiltrirt und mit Aether nachgewaschen wird. Bei den Versuchen, das Salz aus Wasser oder Alkohol umzukrystallisiren, zersetzt es sich. Schmp.  $197^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: Pt 27.47.  
Gef. » » 27.26.

Harnstoff des Methylphenmorpholins,  $CO \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ NC_9H_{10}O \end{matrix} \right.$

Beim Versetzen von 1 g der in Salzsäure gelösten Base mit der berechneten Menge Kaliumcyanat schieden sich nach einiger Zeit spiessige Krystalle ab, die aus sehr verdünntem heissen Alkohol umkrystallisirt, ein feines, glänzend-weisses, krystallinisches Pulver bildeten vom Schmp.  $119^\circ$ , leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: N 14.58.  
Gef. » » 14.81.

Der Sulfoharnstoff,  $CS \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ NC_9H_{10}O \end{matrix} \right.$ , wurde in analoger Weise aus der Base und Rhodankalium erhalten. Die Verbindung ist wegen ihrer grossen Löslichkeit schwer umzukrystallisiren und auch an der Luft leicht veränderlich. Schön ausgebildete, ziemlich derbe Krystalle (aus Benzol) vom Schmp.  $93^\circ$ .

Analyse: Ber. Procente: S 15.38.  
Gef. » » 15.53.

Der Phenylharnstoff,  $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_9\text{H}_{10}\text{O} \end{matrix}$ , entsteht aus Phenylcyanat in nicht heftiger Reaction als zuerst zähe, glasartige Masse, die beim Verreiben mit wenig Alkohol fest wird. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet er feine, weisse, wollige Nadelchen vom Schmp. 138°. Leicht löslich in Aether, schwer in Wasser.

Analyse: Ber. Procente: N 10.41.

Gef. » » 10.52.

Phenylsulfoharnstoff,  $\text{CS} < \begin{matrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_9\text{H}_{10}\text{O} \end{matrix}$ .

Viel weniger energisch, als Phenylcyanat wirkt Phenylsenföl auf die Base ein. Erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade tritt Reaction ein, und man erhält aus verdünntem Alkohol krystallisirt kleine, stark lichtbrechende, plattenförmige Krystalle vom Schmp. 125°.

Analyse: Ber. Procente: N 9.85.

Gef. » » 10.26.

Acetylmethylphenmorpholin,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{COCH}_3$ .

Ein Gemisch der Base und Essigsäureanhydrid wurde längere Zeit rückfliessend erhitzt und sodann in Wasser gegossen; die ausgeschiedene Acetylverbindung bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt weisse, derbe Nadeln, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Schmp. 87°.

Analyse: Ber. Procente: N 7.32.

Gef. » » 7.36.

Die Benzoylverbindung,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{CO} \text{C}_6\text{H}_5$ , nach Schotten-Baumann dargestellt, bildet weisse, stark lichtbrechende, derbe Krystalle vom Schmp. 126°.

Analyse: Ber. Procente: N 5.49.

Gef. » » 5.71.

Das Pikrat,  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$ , entsteht sofort auf Zusatz einer conc. Pikrinsäurelösung zu einer Lösung der Base in möglichst wenig Alkohol. Sie bildet grünlich-gelbe, kleine Würfel vom Schmp. 141°.

Analyse: Ber. Procente: N 14.81.

Gef. » » 14.43.

Das Nitrosamin,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO} \cdot \text{NO}$ , aus der salzsauren Lösung der Base und Natriumnitrit bereitet, ist ein dickes, dunkelgelbes Oel von eigenthümlichem, stark an Pfefferminze erinnerndem Geruche, das die Liebermann'sche Reaction schön zeigt. Es zersetzt sich bei der Destillation im Vacuum.

Analyse: Ber. Procente: N 15.70.

Gef. » » 15.73.

Das Nitrosamin geht nach einer erst später eingehender zu publicirenden Reaction glatt in ein Nitronitrosamin über, das aus Alkohol krystallisirt in leuchtend orangegelben, glänzenden Krystallen erhalten wird. Die Analysen stimmen wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz nicht ganz genau, doch lassen die Reactionen des Körpers keinen Zweifel an dieser Zusammensetzung übrig.

Analyse: Ber. für  $C_9H_9NO \cdot (NO) \cdot (NO_2)$ .

Procente: C 48.43, H 4.03, N 18.83.

Gef. » » 48.19, » 3.99, » 18.11, 17.83, 17.98.

Das Nitronitrosamin ist sehr schwer löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, und schmilzt bei  $159^\circ$ . Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist der Körper beständig, von Salzsäure wird er wie alle Nitrosamine unter Abspaltung der Nitroso-Gruppe in das entsprechende secundäre Amin, hier also das Nitromethylphenmorpholin, übergeführt.

Nitro-methylphenmorpholin,  $C_9H_{10}NO \cdot NO_2$  <sup>1)</sup>.

Kocht man die Nitronitrosoverbindung mit überschüssiger conc. Salzsäure, so geht unter Gasentwicklung (NO und Cl) alsbald Alles in die salzsaure Lösung, aus der durch Zusatz von Wasser das Nitromethylphenmorpholin fast vollständig ausgefällt wird. Diese Substanz ist naturgemäss eine sehr schwache Base, die sich nur in conc. Säure löst (mit rein gelber Farbe), andererseits aber auch eine schwache Säure, wie aus ihrer Löslichkeit in conc. Natronlauge hervorgeht. Sie löst sich schon in kaltem Alkohol, sehr leicht in heissem und ist dadurch deutlich vom Nitronitrosamin verschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei  $132^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $C_9H_{10}NO \cdot NO_2$ .

Procente: C 55.67, H 5.51, N 14.43.

Gef. » » 55.76, » 5.58, » 14.57.

Diese Analysen lassen keinen Zweifel auch an der Zusammensetzung des Nitrosokörpers.

Amidomethylphenmorpholin,  $C_9H_{11}NO \cdot NH_2$ .

Etwa 2 g des Nitrosokörpers werden unter Erwärmen mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Lösung mit Natronlauge übersättigt und dann ausgeäthert. Nach dem Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein schwach bräunlich gefärbtes, stark basisches Oel, das, weil es sich nach längerem Stehen sehr verändert, alsbald mit Phenylcyanat versetzt wurde. Es trat sofort heftige Reaction ein und nach dem Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus verdünntem

<sup>1)</sup> Ueber die Stellung der Nitrogruppe lässt sich vorläufig Genaueres noch nicht sagen, doch machen neuere Beobachtungen die in der Einleitung gegebene Formel wahrscheinlich.

Alkohol resultirte ein feines, weisses, mikrokrySTALLINISCHES Pulver vom Schmp. 207°.

Analyse: Ber. für  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}_9\text{H}_9\text{O} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .  
 Procente: N 13.93.  
 Gef. » » 14.21.

Es war also Amidomethylphenmorpholin entstanden, das den Harnstoffrest zwei Mal aufzunehmen gestattet.

Die bei der Reduction des *o*-Nitrophenacetols entstehende feste Base.

Diese Base, die, wie angeführt, leider immer nur in sehr kleiner Menge entsteht, besitzt einen relativ hohen Schmelzpunkt, nämlich 106°. Sie ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, krystallisirt in glänzenden, feinen, weissen Blättchen und hält sich unverändert. Sie reagirt weder mit Chloroform und Kalilauge, noch mit Phenylcyanat, ist also wahrscheinlich eine tertiäre Base. Die zahlreichen Analysen, bei denen besonders der niedrige Kohlenstoffgehalt und der Sauerstoffreichthum auffällt, haben nicht zur Aufstellung einer sicheren Formel geführt, wenigstens nicht in Uebereinstimmung mit dem chemischen Befund.

Analysen: Gef. Procente: C 58.80, 58.89, 58.90, H 6.32, 6.40, 6.39,  
 » » N 8.04, 8.10.

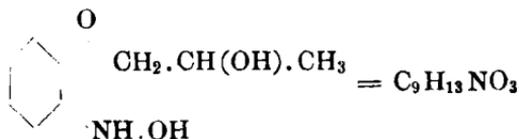
Als einfachste Formeln berechnen sich hieraus diese beiden:  
 I.  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_3$  und II.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3$ . Die erstere würde verlangen

I. Procente: C 59.01, H 7.10, N 7.65.

Die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NO}_3$ :

II. Procente: C 59.29, H 6.59, N 7.69.

Wie man sieht, stimmen die Analysen besser zu II, besonders im Wasserstoffgehalt, doch würde gerade die Construction dieser Formel grössere Schwierigkeiten machen und wohl die Verdoppelung des Moleküls erfordern. Für die Formel I liesse sich z. B. folgendes Structurbild aufstellen:



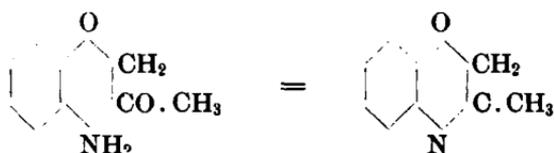
doch würde dieses mit der Thatsache im Widerspruch stehen, dass sich Phenylhydroxylamine nie in saurer Lösung bilden, resp. durch Mineralsäuren leicht in Amidophenole umgelagert werden, während in der That ein primäres Amin nicht vorliegt. Hoffentlich bringt die Fortsetzung dieser Versuche bald Licht in diese Angelegenheit.

### Reduction des *o*-Nitrophenacetols durch Zinnchlorür in der Kälte.

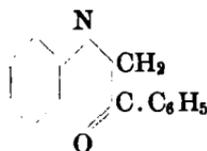
Die alkoholische Lösung des Ketons wurde zu einer conc. Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure hinzugegeben und 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Dann wurde etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und danach die Flüssigkeit alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem Destillat konnte durch Aether eine kleine Menge eines hellgelben, stechend riechenden Oeles isolirt werden, das beim Stehen an der Luft schnell Veränderung erlitt. Mit Salzsäure färbte es sich gelb und gab mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelviolette Färbung. Da die Base sich so nicht gut analysiren liess, und mit Phenylcyanat ein Harnstoff nicht zu erzielen war, wurde das Platinsalz dargestellt, das eine gelblich-braune Krystallmasse bildet. Mit Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet schmolz es über 250°, also wesentlich höher, als das Platinsalz des Methylphenmorpholins.

Analyse: Gef. Procente: Pt 27.58.

Der Körper ist jedenfalls durch Wasseraustritt aus dem primär gebildeten *o*-Amidophenacetol entstanden.



Sein Platinsalz verlangt Proc. Pt 27.59. Die Base ist somit  $\alpha$ -Methylbenzoparoxazin und ist ein Analogon des von Lellmann und Donner<sup>1)</sup> aus dem Phenacyläther des *o*-Nitrophenols erhaltenen  $\alpha$ -Phenylphen-pazoxins



Die Arbeit soll nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.  
Rostock, im Juni 1897.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 172.