Eine solche Lösung zeigte sofort nach der Herstellung einen Titer von 56.46 (ccm $^{1}/_{10}$ Normal-Hyposulfit pro 25 ccm der Lösung); nach 4×24 Stunden 56.28, und nach weiteren 3×24 Stunden 56.27. Sie ist also noch weit constanter, als die Waller'sche Lösung.

Mit dieser Lösung arbeitet man ganz wie mit der Hübl'schen. Nur braucht man beim Titriren weniger Jodkalium zuzusetzen (10 ccm 10-procentiger Lösung genügen). Vorstehende Tabelle giebt die nach dieser Methode erhaltenen Zahlen. Bei jedem Oele ist auch die Hübl'sche Jodzahl angeführt.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass für die Oele mit niedriger Jodzahl die Addition beim angeführten Ueberschuss in 3-4 Minuten beendet ist. Bei den Oelen mit höherer Jodzahl geschieht sie langsamer. Nimmt man nicht allzu viel Oel, so werden 10 Minuten immer genügen.

Die erhaltenen Jodzahlen desselben Oeles zeigen eine genauere Uebereinstimmung, als sie gewöhnlich nach Hübl's Methode erzielt wird.

Die Zahlen sind fast alle etwas höher, als die Hübl'schen. Zur Controlle, ob diese Zahlen die richtigeren sein könnten, habe ich einen Versuch mit Allylalkohol, den ich speciell hierfür gereinigt hatte, angestellt. Die theoretische Jodzahl ist 435 (Atomgewicht J = 124.75). Lewkowitsch¹) erhielt nach Hübl's Methode mit diesem Alkohol Zahlen von 349-376. Ich fand mittels einer 2 Tage alten Hübl'schen Lösung bei 75 pCt. Ueberschuss und 20 Stunden Einwirkung 425, und mit Jodchlorid in Essigsäure bei einem Ueberschuss von gleichfalls 75 pCt. nach 5 Minuten 434.1 und nach 10 Minuten 436.8.

Delft, Laboratorium der Olifabrik. März 1898.

144. R. Stoermer und M. Franke: Zur Kenntniss der Morpholinderivate.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 12. April.)

Vor einiger Zeit haben R. Stoermer und H. Brockerhof²) eine Reaction mitgetheilt, nach der sich aus dem von ihnen erhaltenen o-Nitrophenacetol, C₆H₄(NO₂). O. CH₂. CO. CH₃, sehr leicht synthetisch ein 2-Methylphenmorpholin erhalten liess. Wir haben aus verschiedenen Gesichtspunkten diese Untersuchungen fortsetzen zu müssen geglaubt, einmal um die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction spe-

¹⁾ Benedikt und Lewkowitsch, Oils, fats and waxes, S. 136.

²⁾ Diese Berichte 30, 1631.

ziell in der Naphtalinreihe zu erproben, also ein Methylnaphtomorpholin zu erhalten, dann aber, um womöglich die Constitution des bei der früheren Untersuchung in geringerer Menge auftretenden Nebenproductes festzustellen. Dies Letztere ist geglückt.

Wir haben auch bei der Gelegenheit noch das am Stickstoff methylirte Derivat des 2-Methylphenomorpholins dargestellt und gefunden, dass durch das Methyliren die Basicität noch ganz erheblich abgeschwächt wird, denn die Salze dieses 1.2-Dimethylphenmorpholins dissociiren schon mit viel Wasser vollständig. Das zu den Untersuchungen nothwendige σ-Nitrophenacetol, α-Nitro-β-Naphtacetol, sowie ein grösseres Quantum α-Nitro-β-Naphtol wurde uns durch die Liebenswürdigkeit der Höchster Farbwerke freigebigst zur Verfügung gestellt. Hrn. Prof. Roser daselbst ist auch die Angabe zu verdanken, dass das Methylphenmorpholin, im Grossen dargestellt, beim Abkühlen centimeterdicke Prismen bildet.

Dem oben genannten Nebenproduct bei der Darstellung des Methylphenmorpholins aus o-Nitrophenacetol, einer festen Base vom Schmp. 106°, kam nach der früheren Annahme vielleicht die Bruttoformel C9 H13 NO3 oder C9 H12 NO3 zu, doch wurde damals gleich auf den auffallenden Sauerstoffreichthum hingewiesen, der mit der Bildungsweise (Reduction des o-Nitrophenacetols mit Zinn und Salzsäure in siedender alkoholischer Lösung) kaum in Einklang zu bringen war. Die qualitative Prüfung ergab das Vorhandensein von reichlichen Mengen Chlor, nachdem wir uns überzeugt hatten, dass der angebliche Sauerstoffreichthum durch lange dauernde Reduction nicht zu entfernen war, dass also die Base nicht als directes Zwischenproduct anzusehen war. Der Eintritt von Chlor in das Molekül bei der Reduction mit Zinn und Salzäure hat nichts Ueberraschendes, wenn man sich früherer Arbeiten von Beilstein und Kuhlberg¹), R. Fittig²), Jannasch³), E. Kock⁴) und Hübner⁵) erinnert. So sind z. B. aus

$$\begin{array}{c|c} CH_2 & CH_3 \\ \hline \\ CH_3 & CI \\ \hline \\ CH_3 \end{array}$$

und aus

$$CH_3$$
 - Cl CH_3 NH_2

also chlorhaltige Nebenproducte gewonnen, deren Chloratome zu dem Stickstoff in Parastellung traten. Damit war auch zugleich der

¹⁾ Ann. d. Chem. 156, 81.

³⁾ Diese Berichte 7, 1175 und 8, 15.

³⁾ Ann. d. Chem. 176, 55. 4) Diese Berichte 20, 1567.

⁵) Ann. d. Chem. 156, 312.

Fingerzeig für die Lage des Chloratoms in unserer gechlorten Base gegeben, und die Analysen stimmten recht gut zu der Formel C₉ H₁₂ NO Cl, woraus sich leicht die Formel eines Chlor-dihydromethylphenmorpholins aufstellen lässt. Wäre die Base wirklich zweifach hydfirt gewesen, so hätte, da sie sich als eine secundäre herausstellte, nur eine Lösung der Doppelbindungen im Benzolkern und zugleich daselbst eine Anlagerung von Salzsäure stattfinden können, was im Widerspruch zu der Thatsache steht, dass die Base beim Kochen mit Natriumäthylat und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge im Rohr vollständig unverändert bleibt.

So blieb als Erklärung für den constant zu hoch gefundenen Wasserstoffgehalt eben nur das Vorhandensein von Chlor übrig, zumal alle Analysen vorher nur im Kupferoxydrohr ausgeführt waren. Bei Anwendung von Bleichromat ging sofort der Wasserstoffgehalt auf den für die Formel C₉H₁₀NOCl berechneten herunter und auch der Kohlenstoffgehalt stimmte besser zu dieser Formel. Dass die Bildung dieser festen Base wirklich in diesem Sinne

verlief, liess sich durch die Synthese des Körpers aus o-Nitrometachlorphenol¹) und Chloraceton darthun, nach welcher ein Körper von genau denselben Eigenschaften und dem Schmp. 106° in reichlicher Ausbeute erhalten wurde.

Das aus α -Nitro- β -naphtacetol, $C_{10}H_6{<}^{NO_2}_{O.CH_2.CO.CH_3}$, dargestellte Methylnaphtomorpholin, dem folgende Structur zukommt:

ist fest und bildet gut krystallisirende derbe Prismen, deren Lösung in Aether schön blau fluorescirt. Es ist eine noch schwächere Base, als das Phenmorpholin und lässt sich nicht durch Hydriren mit Natrium und Amylalkohol in eine dem Morphin ähnlichere, stärkere Base verwandeln.

¹⁾ Uhlemann, diese Berichte 11, 1161.

Experimenteller Theil.

1, 2-Dimethylphenmorpholin.

Reines 2-Methylphenmorpholin¹), das übrigens unter gewöhnlichem Druck unzersetzt bei $254-256^{\circ}$ siedet, wird mit überschüssigem Jodmethyl zusammengebracht und einige Tage sich selbst überlassen, wobei das Reactionsproduct meist krystallinisch erstarrt. Es enthält neben dem erwarteten Dimethylderivat auch noch jodwasserstoffsaures Methylphenmorpholin und Trimethylphenmorpholoniumjodid. Man macht zunächst alkalisch und zieht mit Aether die secundäre und tertiäre Base aus. Die alkalische Flüssigkeit wurde, um das gleich vorweg zu nehmen, mit Salzsäure neutralisirt und zur Trockne verdampft. Der hieraus erhaltene, absolut alkoholische Auszug — nochmals in der gleichen Weise behandelt — wurde schliesslich mit viel wasserfreiem Aether versetzt, wobei das Trimethylphenmorpholoniumjodid in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 170° ausfiel, die einen intensiv bitteren Geschmack besassen.

Aus dem obigen ätherischen Auszug wurde der Aether abdestillirt und das Gemisch der beiden Basen durch Benzoylchlorid und Natronlauge getrennt. Die Dimethylbase geht dann aus Aether leicht in Salzsäure über. Dimethylphenmorpholin bildet eine hellgelbe ölige Flüssigkeit, die sich im Geruch von der nicht am Stickstoff methylirten Base wesentlich unterscheidet und naphtalinähnlich riecht. Sie siedet bei 259 — 261° unter gewöhnlichem Druck und giebt mit Eisenchlorid eine carminrothe Färbung.

Das salzsaure Salz der Base — erhalten durch Eindunsten der Base mit rauchender Salzsäure im Vacuum, bildet nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rhombische Blättchen, die auch bei 170° schmelzen, aber nur einen scharfen Geschmack zeigten.

Das Platindoppelsalz ist sehr zersetzlich, kann aber erhalten werden, wenn man die Lösung der Base in wenig Salzsäure mit einem

^{&#}x27;) Die früheren Angaben von Brockerhof und Stoermer führen zuweilen zu einer primären Base, daher sei hier die genaue Darstellung mitgetheilt: 10 g o-Nitrophenacetol werden in 75 g Alkohol gelöst und die abgekühlte Lösung mit 40 g Zinn und 100 g rauchender Salzsäure auf einmal versetzt. Darauf wird längere Zeit bis zu fast völliger Entfärbung gekocht. Im Uebrigen s. diese Berichte 30, 1635.

nur sehr geringen Ueberschuss von 10-procentiger Platinchloridlösung versetzt. Innerhalb weniger Secunden scheidet sich das Salz in bräunlich gelben, glänzenden Kryställchen ab, die ohne Zersetzung umzukrystallisiren nicht gelingt. Auch an der Luft zersetzt es sich nach kurzer Zeit. Schmp. 144—146° unter Zersetzung.

Ber. Pt 26.44. Gef. Pt 26.16.

Fügt man einen Ueberschuss von Platinchlorid hinzu und filtrirt die ausgeschiedenen Krystalle sofort ab, so färbt sich das Filtrat allmählich blutroth mit grüner Fluorescenz und das ganze Gefäss erfüllt sich mit einem Gewirr langer haarfeiner, filzig zusammengewachsener, röthlich weisser Krystallnadeln, deren Untersuchung vorläufig wegen Mangel an Material unterbleiben musste. Der Schmelzpunkt lag bei 116°.

Das Pikrat des Dimethylphenmorpholins ist leicht zu erhalten und stellt ein grüngelbes krystallinisches Pulver vom Schmp. 136° dar. Ber. 14.29. Gef. 14.34.

Untersuchung der durch Reduction von o-Nitrophenacetol entstehenden festen Base vom Schmp. 10601).

Um den früher²) angenommenen hohen Sauerstoffgehalt zu verringern, wurde die Base 4 Stunden mit überschüssigem Zinn und rauchender Salzsäure in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht. Die Menge der zurückerhaltenen Base war dieselbe, wie vorher und auch der Schmelzpunkt hatte sich nicht geändert. Dies war so auffallend, dass wir unverzüglich eine qualitative Prüfung auf Halogen anstellten und zu unserer Ueberraschung grosse Mengen von Chlor nachweisen konnten, das sich nach obigem Versuch mit ziemlicher Sicherheit im Benzolkern befinden musste. Freilich ergaben die wiederholt angestellten Analysen, die übrigens mit den früheren sehr gut übereinstimmten, und auch die Analysen des salzsauren Salzes und des Nitrosamius der Base stets einen zu hohen Wasserstoffgehalt, aber dieser war, wie sich nach der Ermittelung des Chlorgehaltes ergab, auf die bei der Verbrennung mit Kupferoxyd entstandenen flüchtigen Chlorverbindungen zurückzuführen. Die Kohlenstoffwasserstoffanalysen, mit Bleichromat ausgeführt , Stickstoff bestimmung, wie gewöhnlich im Kupferoxydrohr vorgenommen, ergaben nun folgende Resultate:

> Gef. I C 58.83, H 5.11, N 8.07, Cl 18.98, » II » 58.78, » 5.16,

^{&#}x27;) Wir verdanken eine grössere Menge dieser Base gleichfalls der Liberalität der Höchster Farbwerke, der wir auch an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen wollen.

²⁾ Diese Berichte 30, 1640.

woraus sich als einfachste Formel C₉ H₁₀ NO Cl ergiebt, während sich nach den früheren Analysen stets annähernd die Formel C₉ H₁₂ NO Cl berechnete. Für die Formel C₉ H₁₀ NO Cl berechnen sich

Ber. C 58.86, H 5.45, N 7.63, Cl 19.35.

Um die Natur der Base festzustellen, wurden folgende Reactionen vorgenommen.

Phenylharnstoff der Base,
$$CO < NH.C_6H_5$$

N. C_9H_9OCL

Phenylcyanat reagirt nur sehr langsam und schwierig mit der Chlorbase. (Nach früheren Versuchen mit sehr kleinen Mengen hatte eine Einwirkung anscheinend überhaupt nicht stattgefunden.) Beim Reiben mit einem Glasstabe und nach dem Durchfeuchten mit wenig Alkohol wird die Masse allmählich fest und bildet dann nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol feine weisse Nädelchen, die bei 148° schmelzen, und leicht in Aether, kaum in Wasser löslich sind.

Ber. N 9.33. Gef. N 9.50.

Dass die Base keine primäre ist, ergab sich aus dem Fehlen der Isonitrilreaction, sowie daraus, dass beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit in eiskalter Lösung die von einem sich ausscheidenden Product ablaufende Lösung nicht mit alkalischem \(\beta\)-Naphtol kuppelte. Die ausgeschiedene Masse stellte das

Nitrosamin, C9H9NOCl.NO,

dar. Es bildet, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt, dünne, schön citronengelbe Nadeln vom Schmp. 96.5°. Beim Kochen mit rauchender Salzsäure allein scheint sich die Nitrosogruppe hier nicht glatt abspalten zu lassen, sehr leicht erfolgt dies dagegen mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Ber. C 50.82, H 4.24, N 13.18. Gef. > 50.61, > 4.52, > 13.11.

Ferner wurde noch das salzsaure Salz der Base dargestellt durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet das Salz weisse, sternförmig angeordnete Nadeln, die bei 105-106° schmelzen. Es dissociirt mit Wasser sehr leicht und verändert sich allmählich unter Schwarzwerden.

Ber. C 49.09, H 5.00. Gef. C 48.79, H 5.31.

Die Natur der Base war nach Obigem als secundäre festgestellt; es lag nahe, sie als gechlortes 2-Methylphenmorpholin anzusprechen. In den meisten Fällen tritt bei der Reduction von Nitroverbindungen, wenn sich überhaupt ein chlorhaltiges Nebenproduct bildet, das Chlor in p-Stellung zum Stickstoff; es sind aber einige wenige Fälle be-

kannt¹), in denen es in o-Stellung trat. Wir haben deshalb den Körper synthetisch aufgebaut und uns zunächst nach den Angaben von Uhlemann²) das entsprechende Nitrochlorphenol,

das sich übrigens aus m-Chloranilin recht gut erhalten lässt, bereitet. 5 g des Kaliumsalzes, wie früher 3) angegeben, dargestellt, wurden mit 10 g Chloraceton, das mit 15 g trocknen Acetons verdünnt war, im Oelbade auf 130 — 150° rückfliessend erhitzt. Die Abscheidung des Chlornitrophenacetols erfolgte in derselben Weise, wie früher beim Nitrophenacetol. Es bildet feine glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 86°. Zur Charakterisirung wurde es in das

Semicarbazon, C₆H₃Cl.(NO₂).O.CH₂.C(:N.NH.CO.NH₂).CH₃, übergeführt, das, aus Alkohol krystallisirt, ein federleichtes, flockiges Krystallpulver bildet vom Schmp. 195°.

Ber. N 19.55. Gef. N 19.53.

Zur Gewinnung des Morpholins wurde das Chlornitrophenacetol in Alkohol gelöst, mit überschüssigem Zinn und rauchender Salzsäure mehrere Stunden rückfliessend erhitzt und dann nach dem Alkalisiren der Flüssigkeit mit Wasserdämpfen behandelt. Die entstandene Base war damit sehr schwer flüchtig, und krystallisirte in ebensolchen glänzenden, feinen, weissen Blättchen, die denselben scharfen Schmelzpunkt 1060 besassen, wie das oben beschriebene Nebenproduct.

Damit ist die Identität beider Körper bewiesen und wir schlagen vor, zur Bezeichnung der Substituenten dieselbe Bezifferung der Atome wie in den Tetrahydrochinolinen vorzunehmen, mit denen diese Art Basen grosse Aehnlichkeit haben, und die Base zu bezeichnen als

2-Methyl-5-Chlorphenmorpholin.

 $\text{$\alpha$-Nitro-$\beta$-Naphtacetol, $C_{10}H_6$<$} \frac{NO_2}{O\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$}.$

Dies Keton lässt sich ebenso wie das o-Nitrophenacetol aus Nitronaphtolkalium und Chloraceton erhalten, doch fanden wir es

^{&#}x27;) z. B. Ann. d. Chem. 156, 312.

²⁾ Diese Berichte 11, 1161.

³⁾ Diese Berichte 30, 1634.

schliesslich zweckmässiger, da die Körper nur verhältnissmässig träge auf einander einwirken und die Reaction von heftigem Stossen begleitet ist, die Umsetzung im Rohr vor sich gehen zu lassen. 10 g des Kaliumsalzes werden mit je 20 g Chloraceton und trocknem Aceton in ein Rohr eingeschlossen, tüchtig durchgeschüttelt und dann 12 Stunden auf 100° erhitzt. Im Uebrigen wurde genau ebenso verfahren, wie früher¹) für o-Nitrophenacetol angegeben. Das Keton bildet kleine, gelbliche, derbe Nadeln, die bei 145° schmelzen, in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol. leicht in heissem und ziemlich leicht löslich sind in Aether und Eisessig.

Ber. C 63.67, H 4.49, N 5.71. Gef. » 63.34, » 4.25, » 6.07.

Die Bisulfitverbindung krystallisirt in weissen Schüppchen und wird schon durch Wasser zerlegt. Das Phenylhydrazon bildet kleine, gelbe, zersetzliche Blättchen vom Schmp. 120°. Das Semicarbazon stellt kleine derbe Nadeln von gelblich weisser Farbe dar, die den Schmp. 208° besitzen.

Ber. N 18.54. Gef. N 18.69.

Das Oxim zeigt den Schmp. 158°.

Methylnaphtomorpholin.

6.25 g des obigen Ketons wurden in 40 g Alkohol gelöst, mit 50 g rauchender Salzsäure und 20 g Zinn auf einmal versetzt und 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Entfernen des übrigen Zinns und dem Verjagen des Alkohols wurde alkalisch gemacht und das Morpholin mit Wasserdämpfen abgetrieben, was auch bei kleinen Mengen ziemlich lange Zeit in Auspruch nimmt. Der erhaltene Körper, dessen Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie beträgt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol dicke weisse Nadeln, die sich an der Luft allmählich etwas violet bis braun färben sich aber in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefäss anscheinend beliebig lange unverändert aufbewahren lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 95.5°. Ein gechlortes Nebenproduct wurde nicht wahrgenommen.

Ber. C 78.39, H 6.53, N 7.04. Gef. » 78.06, » 6.79, » 7.39.

Das salzsaure Salz der Base bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine, strahlenförmig von einem Punkte ausgehende, feine Nadeln vom Schmp. 229°. In Wasser dissociirt das Salz sehr leicht. Mit

¹⁾ Diese Berichte 30, 1635.

einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, liefert die wässrige Lösung eine tiefblaue Färbung, die bald in grün und gelb übergeht.

Ber. Cl 15.08. Gef. Cl 15.31.

Das sehr zersetzliche Platindoppelsalz, mit alkoholischer Platinchloridlösung bereitet, bildet kleine braungelbe Krystalle vom Schmp. 237°.

Ber. Pt 24.09. Gef. Pt 23.90.

Die nach Schotten dargestellte Benzoylverbindung, aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei 183.5° und ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether.

Das Nitrosamin lässt sich ohne Verschmierung nur erhalten, wenn man die alkoholische Lösung der Base mit wenig Salzsäure und darauf mit der berechneten Menge Amylnitrit versetzt. Man erhält es so als voluminösen, flockigen, citronengelben Niederschlag, der sich aus Aceton umkrystallisiren lässt. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes verhält es sich eigenthümlich. Bei 150° färbt sich die Substanz gelbbraun, sinkt bei 160—165° zusammen und schmilzt unter Tiefbraunfärbung bei 190—195°. Es ist leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, noch schwerer in Aether und kaum in Petroläther. Die Liebermann'sche Reaction zeigt es sehr schön und durch Zinnchlorür und Salzsäure wird es leicht in die Base zurückverwandelt.

Ber. N 12.27. Gef. N 12.11.

Der Phenylharnstoff entsteht erst nach langer Einwirkung von Phenylcyanat auf die Base, und bildet, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, feine, wollige Nädelchen, die bei 180° schmelzen.

Ber. N 8.81, Gef. N 8.62.

Die Acetylverbindung entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, und bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine derbe Tafeln vom Schmp. 124°.

Ber. N 5.81. Gef. N 6.19.

Rostock, April 1898.