

Bei dieser weitgehenden Aehnlichkeit im Verhalten beider Basen schien es mir nicht überflüssig, ihre Verschiedenheit durch den Vergleich von Derivaten zu bestätigen.

Ich habe deshalb das Jodmethylat und das Pikrolonat des Vinyläthers vom Dimethyl-*o*-amidophenol dargestellt und mit den gleichen Derivaten des Methylphenmorpholins verglichen.

Das Jodmethylat, $C_{11}H_{16}NOJ$, krystallisirt aus dem gekühlten Gemisch gleicher Theile Base, Methylalkohol und Jodmethyl über Nacht in Prismen, die sich zu kugelförmigen Krystallaggregaten gruppieren.

0.2358 g Sbst.: 0.1817 g Ag.

$C_{11}H_{16}NOJ$. Ber. J 41.64. Gef. J 41.64.

Das Pikrolonat, $C_{10}H_{13}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten langsam in feinen Nadeln vom Schmp. 145—146°.

0.2228 g Sbst: 30.8 ccm N (7°, 754 mm).

$C_{20}H_{21}N_5O_6$. Ber. N 16.39. Gef. N 16.63.

Das zum Vergleich dargestellte Pikrolonat des Methylphenmorpholins kommt aus heissem Alkohol sehr rasch als schweres, sandiges Krystallpulver vom Schmp. 164—165° heraus.

0.1485 g Sbst : 21.0 ccm N (7°, 754 mm).

$C_{19}H_{19}N_5O_6$. Ber. N 16.91. Gef. N 17.00.

Bei dieser und der vorhergehenden Untersuchung erfreute ich mich der Hülfe meines Assistenten, Hrn. Dr. Julius Schmidt. Ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

102. Ludwig Knorr und Hermann Matthes:

Ueber die Zerlegung des Morpholins durch erschöpfende Methylierung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

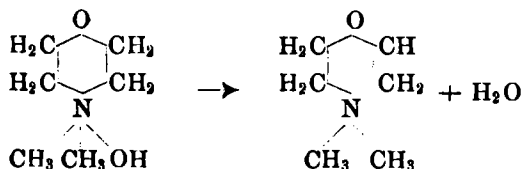
(Eingegangen am 14. März.)

Der Eine von uns hat früher bei der Zerlegung einer kleinen Menge Methylmorpholin-Methylhydroxyd das Auftreten von Aldehyd und Dimethyläthanolamin beobachtet und daraus die Schlussfolgerung gezogen, dass der dem sogenannten Dimethylpiperidin entsprechende Vinyläther des Dimethyläthanolamins nicht existenzfähig sei, sondern unter Wasseraufnahme weiter in Dimethyläthanolamin und Aldehyd zerfalle.

Nachdem die Morpholinbasen durch neuere Arbeiten Knorr's¹⁾ leicht zugänglich geworden sind, haben wir das Studium der Zerlegung des Dimethylmorpholiniumhydroxyds durch die Wärme wieder

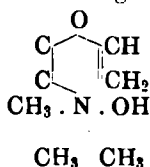
¹⁾ D. R.-P. 97102; D. R.-P. 95854; diese Berichte 30, 910 und 918; Ann. d. Chem. 301, 1.

aufgenommen und konnten bei Anwendung grösserer Substanzmengen zeigen, dass bei der Spaltung dieser Ammoniumbase Aldehyd und Dimethyläthanolamin nur als Nebenproducte auftreten, während als Hauptproduct in der That der gesuchte Vinyläther des Dimethyläthanolamins nach dem Schema:



entsteht.

Wir führten dieses erste Spaltungsproduct in das Jodmethylat über, verwandelten dieses durch aufgeschlämmtes Silberoxyd in die Ammoniumbase

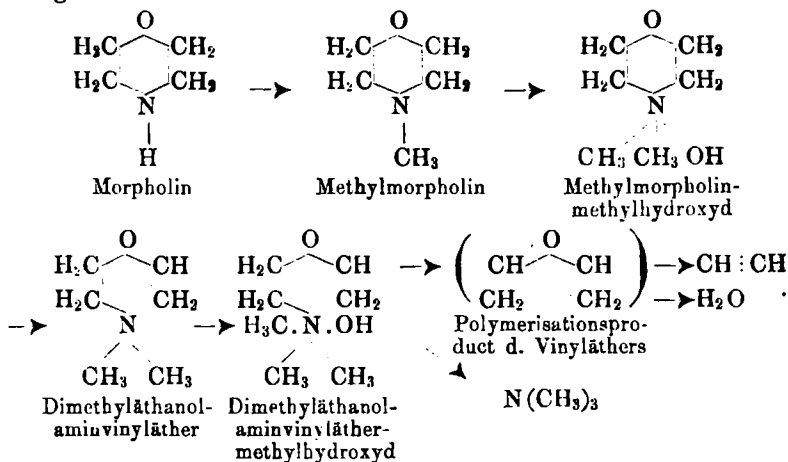


und unterwarfen die Lösung dieser Base der Destillation, in der Hoffnung, neben Trimethylamin den dem Piperylen entsprechenden, schwer zugänglichen und deshalb noch wenig studirten Divinyläther ¹⁾,



zu gewinnen, konnten aber neben dem Trimethylamin nur ein festes Polymerisationsproduct des Divinyläthers gewinnen, welches in der Hitze unter Abgabe von Acetylen zerfiel.

Die Aufspaltung des Morpholins bei der erschöpfenden Methylierung nach A. W. Hofmann lässt sich also durch folgende Formelirung illustriren:



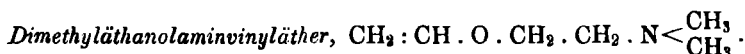
¹⁾ Semmler, Ann. d. Chem. 241, 114.

Die überraschende Aehnlichkeit¹⁾ von Morpholin und Piperidin, auf welche früher bereits aufmerksam gemacht worden ist, tritt also auch bei der Aufspaltung durch erschöpfende Methylierung deutlich hervor.

Methylmorpholinjodmethylat.

Dieses quaternäre Jodid erhält man, wie früher bereits angegeben, zweckmässig durch Vermischen ätherischer Lösungen von Methyl-Morpholin²⁾ und Jodmethyl oder durch Erhitzen³⁾ des Morpholins mit überschüssigem Jodmethyl und Methylalkohol.

Es krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen langen Nadeln, welche, rasch erhitzt, gegen 246° schmelzen.



100 g Methylmorpholinmethyljodid wurden in concentrirter, wässriger Lösung mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxydes entjodet.

Die stark alkalisch reagirende Lösung des Dimethylmorpholiniumhydroxydes wurde im Fractionirkolben eingedampft. Nachdem die Flüssigkeit auf ca. 250 ccm eingedampft worden war, ging mit den Wasserdämpfen, entsprechend der früheren Beobachtung, reichlich Aldehyd über. Bei weiterer Concentration der Lösung liess sich durch Titration des Destillates mit Fehling'scher Lösung nachweisen, dass die Aldehydabspaltung nach und nach geringer wurde und zuletzt destillirte eine stark alkalisch reagirende, concentrirte Lösung des Dimethyläthanolaminvinyläthers über, welche Fehling'sche Lösung nicht reducirt und auf Zusatz von Natronlauge die Base als Oelschicht abschied. Das Oel wurde mit wenig Aether aufgenommen, mit Aetznatrium getrocknet und durch Destillation gereinigt.

Es konnten aus 100 g Jodmethylat 34 g der reinen Base, das ist 72 pCt. der Theorie, gewonnen werden.

Der Dimethyläthanolaminvinyläther stellt eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit dar, deren Geruch sowohl an Dimethyläthanolamin, als an Methylmorpholin erinnert. Die Base siedet constant bei 124° (F. g. i. D.) und 740 mm Druck.

$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$. Ber. C 62.61, H 11.30, N 12.26.

Gef. » 62.72, » 11.30, » 12.21.

Volumgewicht bei 20° 0.8304

Brechungsindex n_D bei 20° 1.4235

Molekularrefraction ber. für $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$. . 35.355

Gefunden 35.309

¹⁾ Ann. d. Chem. 301, 1.

²⁾ Diese Berichte 22, 2091; Ann. d. Chem. 301, 13.

³⁾ Ann. d. Chem. 301, 8.

Dimethyläthanolaminvinyläther ist in jedem Verhältniss mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch. Die Base verflüchtigt sich sehr leicht.

0.3772 g zeigten beim Stehen an der Luft bei 8° in einer Stunde einen Gewichtsverlust von 0.0122 g.

Auch mit Wasser- und Aether-Dämpfen geht die Base sehr leicht über.

Mit Alkaloidreagentien liefert sie meist schwer lösliche Niederschläge.

Quecksilberchlorid fällt aus Lösungen der Base bis zur Verdünnung 1:1000 einen weissen Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss der Base löst, in überschüssigem Quecksilberchlorid dagegen unlöslich ist. Der Niederschlag kann aus heissem Wasser leicht umkrystallisirt werden.

Phosphormolybdänsäure fällt einen hellgelben Niederschlag, unlöslich sowohl im Ueberschuss der Base, als auch des Reagenses. Die Fällung ist noch sehr deutlich in der Verdünnung 1:1000, tritt dagegen nicht mehr in der Verdünnung 1:10000 auf.

Kaliumcadmiumjodid giebt noch in Lösung 1:500 weisse gallertartige Fällung.

Kaliumquecksilberjodid giebt in Lösung bis 1:10000 blassgelbe käsige Fällung.

Jod in Jodkalium wird durch die Lösung der Base entfärbt. Ein Ueberschuss des Reagenses erzeugt eine braunrothe Trübung.

Nessler's Reagens ruft noch in der Verdünnung 1:10000 fast farblose Trübung hervor.

Tanninlösung fällt noch in der Verdünnung 1:500 einen amorphen, im Ueberschuss des Reagenses leicht löslichen Niederschlag.

Kaliumwismuthjodid erzeugt einen tief orangerothern Niederschlag. Die Fällung ist in Verdünnung 1:1000 noch stark, in Verdünnung 1:10000 noch wahrnehmbar.

Pikrinsäure erzeugt selbst in 20-procentiger Lösung keine Fällung.

Das *Pikrat* kommt aus concentrirter wässriger Lösung in hellgelben rhombischen Täfelchen heraus, welche bei 85° schmelzen. Es ist sowohl in Wasser, als auch in Alkohol ziemlich leicht löslich.

$C_8H_{13}NO \cdot C_6H_2N_3O_7$. Ber. N 16.18. Gef. N 16.35.

Das *Pikrolonat* ist besonders charakteristisch. Es krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, braungelben Würfelchen mit abgestumpften Ecken. Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich. Es schmilzt unter Zersetzung bei 138°.

$C_8H_{13}NO \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 18.44. Gef. N 18.41.

Das *Hydrochlorat* wurde in langen derben Nadeln gewonnen. Da es sich als hygroskopisch erwies, wurde es nicht analysirt.

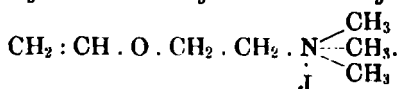
Das *Chloraurat* kommt aus heissem Wasser in zarten, hellgelben, schwer löslichen Nadeln heraus. Es konnte trotz wiederholten Umkrystallisirens nicht ganz frei von metallischem Gold erhalten werden.

$(C_6H_{13}NO \cdot HCl) AuCl_3$. Ber. Au 43.20. Gef. Au 45.92, 45.70.

Auch das *Chloroplatinat*, welches in Wasser leicht löslich ist und durch Alkohol aus der wässrigen Lösung als blassrother Niederschlag ausgefällt werden kann, konnte nicht rein erhalten werden. Beide Salze eignen sich deshalb zur Identificirung der Base weniger gut, als das Pikrolonat.

$(C_6H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 30.60. Gef. Pt 32.20, 32.00.

Jodmethylat des Dimethyläthanolaminvinyläthers.



Jodmethyl reagirt mit dem Dimethyläthanolaminvinyläther äusserst heftig. Man stellt das Jodmethylat der Base deshalb zweckmässig in ätherischer Lösung dar. Es scheidet sich als weisser voluminöser Niederschlag allmählich aus und krystallisirt aus einem Gemisch von Methylalkohol und Aether in derben kleinen Kryställchen. Es konnten Octaëder und Combination von Octaëdern mit Rhombendodekaëdern beobachtet werden.

$C_6H_{13}NO \cdot CH_3J$. Ber. J 49.60. Gef. J 49.87.

Spaltung des Dimethyläthanolaminvinyläthermethylhydroxydes in der Wärme.

Nachdem durch einige Vorversuche der Zerfall der aus dem Jodmethylat gewonnenen Ammoniumbase in Trimethylamin und Acetylen festgestellt worden war, wurden 30 g des Jodmethylates mit der berechneten Menge frisch gefällten, aufgeschlämmten Silberoxydes entjodet und die concentrirte, klare, nur schwach hellgelb gefärbte Lösung der Ammoniumbase in einem Fractionirkolben eingedampft, an dem ein Liebig'scher Kühler, eine mit Eiswasser gut gekühlte Vorlage und ein System von Waschflaschen, gefüllt mit 10 procentiger Salzsäure, ammoniakalischer Silberlösung und Brom angeschlossen waren.

Die ziemlich stark eingekochte Lösung der Ammoniumbase färbte sich bräunlich und schied plötzlich braune Flocken ab, die sich bei weiterem Eindampfen rasch vermehrten und zu einer lockeren braunen Masse (Polymerisationsproducte des Divinyläthers) zusammenballten. Gleichzeitig begann eine lebhaft entwickelte Entwicklung von Trimethylamin und Acetylen. Ersteres wurde in Salzsäure absorbirt und in Form des Goldsalzes und des Pikrolonates identificirt.

Das Aurat krystallisirte in den charakteristischen Prismen vom Zersetzungspunkt 253°.

$(C_3H_5N \cdot HCl) AuCl_3$. Ber. Au 49.27. Gef. Au 49.28.

Das charakteristische Pikrolonat krystallisirt in hellgelben rhombischen Täfelchen vom Zersetzungspunkt 252°.

$C_3H_5N \cdot C_{10}H_8N_4O_5$. Ber. N 21.67. Gef. N 21.90.

Das Salz wurde zum Vergleich aus Kahlbaum'schem Trimethylaminhydrochlorat bereitet. Beide Präparate erwiesen sich vollkommen gleich.

Der Rest des gewonnenen Trimethylamins wurde in Form der freien Base durch den Siedepunkt identificirt.

Das Acetylen, welches besonders reichlich nach dem vollständigen Eindampfen der Lösung des Ammoniumhydroxydes beim Erhitzen des oben beschriebenen Polymerisationsproductes entwickelt wurde, kam zum Theil in ammoniakalischer Silberlösung, zum Theil in reinem Brom zur Absorption.

Das so gewonnene Acetylentetrabromid siedete ebenso, wie ein aus Calciumcarbid bereitetes Vergleichspräparat bei 140° (F. g. i. D.) und 35–40 mm Druck. Es zeigte beim Stehen an der Luft die charakteristische, durch Wasseranziehung veranlasste Trübung.

$C_2H_2Br_4$. Ber. Br 92.48. Gef. Br 92.39.

Der in der ammoniakalischen Silberlösung abgeschiedene weisse Niederschlag zeigte alle Eigenschaften des Acetylsilbers. Die Analyse weist auf die Formel C_2Ag_2 hin.

C_2Ag_2 . Ber. Ag 89.96. Gef. Ag 88.14, 87.80.

Da sich in der Literatur widersprechende Angaben über die Zusammensetzung des Acetylsilbers finden, so stellten wir zum Vergleich etwas Acetylsilber aus Calciumcarbid dar und erhielten mit diesem Präparat ebenfalls Zahlen, welche auf die von E. H. Keiser¹⁾ und Friedr. Brandstaetter²⁾ befürwortete Formel C_2Ag_2 stimmen.

C_2Ag_2 . Ber. Ag 89.96. Gef. 89.70.

In dem wässrigen Destillate, das in der Vorlage aufgefangen worden war, liessen sich natürlich ebenfalls Trimethylamin und Acetylen nachweisen.

Neben diesen Gasen konnten wir in dem Destillat trotz der sorgfältigsten Prüfung nur Spuren einer Substanz nachweisen, welche ihren Eigenschaften nach der gesuchte Divinyläther sein könnte.

Das Destillat wurde unter guter Kühlung mit Salzsäure neutralisirt und dann in einem Fractionirkolben, an den eine mit Kältemischung gekühlte Vorlage angeschlossen war, allmählich erhitzt.

Aus dem Apparat entwich dabei Acetylen, an seiner stark rasenden Flamme leicht erkennbar. In der gekühlten Vorlage condensirte sich eine sehr kleine Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit, deren Dampf mit blauer, nicht leuchtender Flamme brannte und mit Luft gemischt verpuffte.

¹⁾ Diese Berichte 26, Ref. 83; Americ. Chem. Journ. 15, 535–539.

²⁾ Chem. Centralbl. 1897, II, 92; Zeitschr. physik.-chem. Unterricht 10, 140–142. Pilsen.

Da die erhaltene Quantität dieser Flüssigkeit zur Analyse und Siedepunktsbestimmung nicht ausreichend war, so müssen wir es unentschieden lassen, ob wirklich Vinyläther vorlag oder vielleicht Methylalkohol, der ja nach den vorliegenden Literaturangaben bei dem Zerfall derartiger Ammoniumbasen als Nebenproduct manchmal beobachtet worden ist.

Theoretisch hätten aus dem Jodmethylat des Dimethyläthanolaminvinyläthers 8.3 g Divinyläther hervorgehen können. Es ist also zweifellos nach dem Ergebniss unseres Versuches fast die ganze Menge des erwähnten Aethers in das oben beschriebene Polymerisationsproduct verwandelt worden, welches sich beim Erhitzen unter Abgabe von Acetylen zersetzte.

Es scheint uns nicht unmöglich, dass die Polymerisation des Divinyläthers durch Abänderung der Versuchsbedingungen vermieden oder wenigstens eingeschränkt werden kann und wir beabsichtigen, Versuche in dieser Richtung anzustellen.

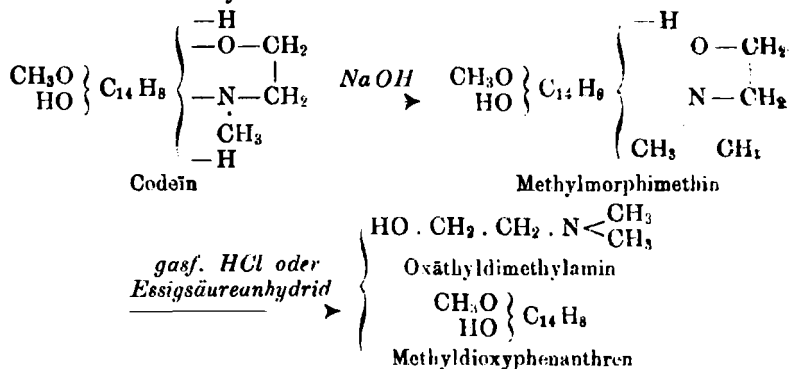
Auch die Untersuchung des Dimethyläthanolaminvinyläthers wird fortgesetzt. Wir haben aus dieser Base durch Addition von Brom und successive Abspaltung von Bromwasserstoff merkwürdige Basen gewinnen können, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und über die wir in einer späteren Mittheilung berichten werden.

103. Ludwig Knorr: Ueber die Zerlegung des Naphtalanmorpholins durch erschöpfende Methylierung, ein Beitrag zur Constitutionsfrage des Morphins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. März.)

Meine Auffassung des Morphins¹⁾ als Combination eines tetrahydrierten Dioxypheanthrens mit dem Morpholinring²⁾ gründet sich bekanntlich auf die Umwandlung des Codeinjodmethyلاتes in das Methylmorphimethin und dessen Spaltung in Methylendioxyphenanthren und Aethanoldimethylamin.



¹⁾ Diese Berichte 22, 1113.

²⁾ Ann. d. Chem. 301, 1.