

der kürzlich von Wislicenus und Elvert¹⁾ durchgeführten Synthese des Formyl-naphthyl-1- und des Formyl-naphthyl-2-essigesters — auch die zwei Tropasäuren der Naphthalinreihe leicht wird zu fassen erlauben.

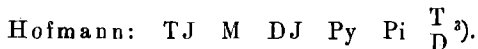
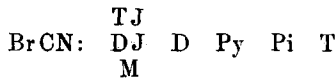
Breslau, Anfang November 1917.

24. J. v. Braun und Z. Köhler: Die relative Festigkeit cyclischer Basen. VI.: Der Morpholinring.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 6. November 1917.)

Nachdem durch die in der letzten Mitteilung²⁾ beschriebenen Versuche die Bearbeitung der einfacheren, bekannteren fünf- und sechsgliedrigen Ringbasen (Pyrrolidin, Piperidin, Dihydro-indol, Dihydroisoindol, Tetrahydro-chinolin und Tetrahydro-isochinolin) ihren Abschluß gefunden hat, wandten wir uns beim Betreten des weiteren Gebietes ringförmiger Stickstoffderivate zunächst dem Morpholinring zu. Dieser Komplex weckte unser besonderes Interesse deshalb, weil er gleich dem Piperidin ein sechsgliedriges Ringgebilde darstellt und die Entscheidung der Frage ermöglichte, ob die Festigkeit — wenigstens bei Einzelringen — mehr durch die Zahl der Ringglieder und den durch sie bedingten Symmetriegrad des ganzen Moleküls, oder auch mehr durch deren chemischen Charakter beeinflußt wird. Das letztere scheint nach dem Resultat unserer Untersuchung der Fall zu sein. Wir stellten nämlich fest, daß der Morpholin-Komplex in der Bromcyan-Festigkeitsreihe links vom Pyrrolidin zu stehen kommt, und daß er sich bei der Hofmannschen Aufspaltung lockerer als das Dihydroisoindol, aber fester als das Tetrahydro-isochinolin gebaut erweist, seinen Platz also zwischen beiden zugewiesen erhält:



Das ist bemerkenswert, weil daraus deutlich der Einfluß der Art der Ringglieder auf den Grad der Festigkeit des Ringes hervorgeht.

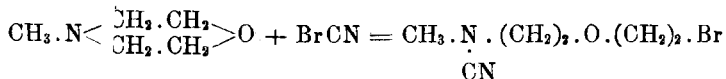
¹⁾ B. 49, 2820 [1916].

²⁾ B. 51, 100 [1918].

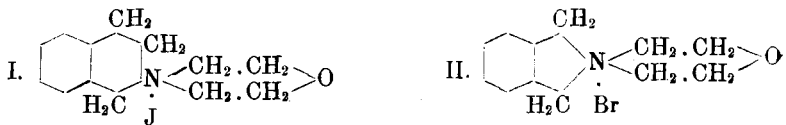
³⁾ TJ = Tetrahydro-isochinolin, DJ = Dihydro-isoindol, M = Morpholin, Py = Pyrrolidin, Pi = Piperidin, T = Tetrahydro-chinolin, D = Dihydro-indol.

Das Resultat läßt es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß an Ringkohlenstoffatomen alkylierte oder andersartig substituierte Derivate des Pyrrolidins, Piperidins usw. eine ganz andere Festigkeit als die Stamminge aufweisen und eine von diesen verschiedene Stellung in den Festigkeitsreihen einnehmen werden.

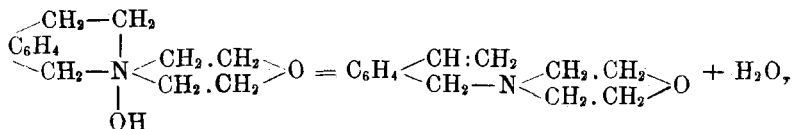
Für die Beurteilung der Festigkeit des Morpholinringes gegenüber dem Bromcyan genügte, wie beim Dihydro-indol, die Untersuchung seines *N*-Methylderivats; es zeigte sich, daß es, ohne eine Entmethylierung zu erleiden, so gut wie vollständig nach dem Schema:



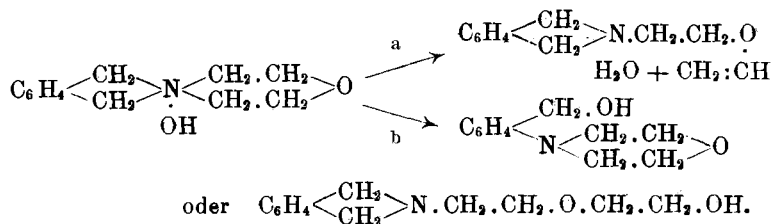
verändert wird, während beim Methyl-piperidin und Methyl-tetrahydrochinolin eine vollständige, beim Methyl-pyrrolidin und Methyl-dihydroindol wenigstens eine partielle Ablösung der Methylgruppe stattfindet. Für die Beurteilung der Festigkeit bei der Hofmannschen Aufspaltung synthetisierten wir die zwei quartären Halogenverbindungen mit dem Morpholin- und dem Tetrahydro-isochinolin- resp. dem Dihydroisindol-Komplex:



und unterwarfen die ihnen entsprechenden Hydroxyde der Destillation: bei (I.) verlief der Zerfall ausschließlich nach der Gleichung:



ohne daß der Morpholinring auch nur spurenweise geöffnet wurde, bei (II.) lieferte die Spaltung zwei Verbindungen: in vorwiegender Menge eine von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ON}$, die ihre Entstehung nur der Öffnung des Morpholinringes verdanken kann (a), daneben in



untergeordneter Menge eine kohlenstoff- und stickstoffärmere, aber sauerstoffreichere, die wir nicht in absolut reiner Form fassen und in ihrer Konstitution aufklären konnten, die aber sicher ihre Bildung der intramolekularen Veränderung des quartären Ausgangshydrats ohne gleichzeitigen Wasseraustritt (b) verdankt: es ist wahrscheinlich, daß sie durch Ringöffnung des Dihydro-isoindol-Komplexes zu Stande kommt, ganz ähnlich, wie das z. B. beim Dihydro-isoindol-

piperidiniumhydroxyd, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle \overset{\cdot}{N} \cdot C_5H_{10}^1$ und beim Dimethyl-

OH

dihydro-isoindoliumhydroxyd, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N : (CH_3)_2 \cdot OH^2$ beobachtet

wurde; wir möchten indessen die Möglichkeit, daß auch der Morpholinring partiell ohne Wasserverlust aufgerissen wird, von vornherein nicht ganz von der Hand weisen, nachdem sich früher gezeigt hatte³⁾, daß der Pyrrolidinring bei der analogen Umsetzung teils die Butenylkette $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, teils die Oxybutylkette $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ liefern kann. Wie dem auch sei, da die Ringöffnung nach (a) überwiegt, setzt der Morpholin-Ring unter allen Umständen der Aufspaltung nach Hofmann einen geringeren Widerstand, als der Dihydro-isoindol-Ring entgegen.

Versuchs-Teil.

Wenn man Methyl-morpholin, das wir nach Knorrs Vorschrift⁴⁾ aus Methylamin und Äthylenoxyd über das Methyl-diäthanolamin, $CH_3 \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2$, bereiteten, unverdünnt mit Bromcyan versetzt, so findet eine Einwirkung von explosionsartiger Heftigkeit statt; auch bei Gegenwart von viel Äther ist die Reaktion noch recht energisch und führt alsbald unter Erwärmung zur Abscheidung einer voluminösen, farblosen Krystallmasse. Man läßt einige Stunden in der Kälte stehen, filtriert, wäscht gut mit Äther aus und behandelt den Niederschlag mit Alkohol. Während das meiste sich darin leicht auflöst, hinterbleibt ein sehr geringer, auch in heißem Alkohol kaum löslicher Rückstand, der von viel heißem Wasser aufgenommen wird, daraus in dicken Nadeln krystallisiert, bromfrei ist und mehreren Analysen zufolge die Zusammensetzung $C_8H_{12}N_5O$ besitzt; seine Natur konnten wir bei der geringen Ausbeute bis jetzt nicht aufklären. Der in Alkohol leicht lösliche Teil wird durch Äther in farblosen Nadelchen gefällt, ist sehr hygroskopisch, schmilzt bei 150° nach vorhergehendem Sintern von etwa 145° ab und erweist sich als reines Bromhydrat

¹⁾ B. 49, 2629 [1916].

²⁾ B. 51, 100 [1918].

³⁾ B. 49, 2629 [1916].

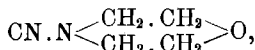
⁴⁾ A. 301, 10 [1898].

des Methyl-morpholins, welches frei ist von Methyl-morpholin-Brom-methylat. Es wurde noch zur Sicherheit in das Chlorhydrat verwandelt und dieses mit Platinchlorid zusammengebracht, wobei das bereits bekannte, in Wasser ziemlich lösliche Platinsalz des Methyl-morpholins (Schmp. 192°) resultierte.

0.1718 g Sbst.: 0.0542 g Pt.

$C_{10}H_{24}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 31.75. Gef. Pt 31.55.

Das ätherische Filtrat des Methyl-morpholin-Bromhydrats und des Körpers $C_8H_{12}N_5O$ enthält zunächst noch etwas Methyl-morpholin, das der Reaktion mit Bromcyan entgangen ist. Entfernt man es durch Ausschütteln mit verdünnter Säure und verdunstet den Äther, so hinterbleibt ein nicht destillierbares, bromhaltiges Öl, das nur die auf S. 256 formulierte Verbindung und kein Cyan-morpholin,



enthält; denn wenn man es mit etwas überschüssigem Piperidin erwärmt, erhält man eine in verdünnten Säuren klar lösliche Flüssigkeit, aus der Alkali ein Gemenge von Piperidin und einem basischen, bei 170—175° unter 30 mm siedendem Öl in Freiheit setzt, und dieses besitzt die zu erwartende Zusammensetzung der Verbindung $CH_3 \cdot (CN)N \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot N < C_8H_{10}$.

0.1350 g Sbst.: 24.4 ccm N (22.5°, 757 mm).

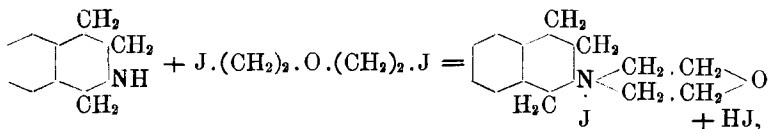
$C_{11}H_{21}ON_3$. Ber. N 19.93. Gef. N 20.33.

Das Platinsalz der neuen Ätherbase ist in Wasser leicht löslich und kommt beim Verdunsten in dicken, roten Tafeln vom Schmp. 166° heraus. Das Pikrat ist in Alkohol leicht löslich und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther den Schmp. 139—140°.

0.1344 g Sbst.: 23.4 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{17}H_{24}O_2N_6$. Ber. N 19.13. Gef. N 19.59.

Zur Darstellung eines quartären Ammoniumderivats, das am Stickstoff den Tetrahydro-isochinolin- und den Morpholin-Komplex enthält, bot sich nur ein einziger Weg, nämlich die Einwirkung von β, β' -Dijodäther auf das Tetrahydro-isochinolin:



eine Reaktion, die der kürzlich beschriebenen Synthese des Tetrahydro-isochinolin-piperidiniumjodids¹⁾ ganz analog ist. Daß sie zum

¹⁾ J. v. Braun, B. 49, 2629 [1916].

Ziele führen würde, war deswegen wahrscheinlich, weil vor einer Reihe von Jahren der Entdecker des Dijodäthers, J. Sand, gezeigt hat, daß die Kohlenstoff-Sauerstoff-Kette des Dijodäthers sich in glatter Weise ringförmig an den Stickstoff des Toluolsulfamids anlagert¹⁾ und Clarke später²⁾ auf ähnliche Weise einige tertiäre Morphin-derivate erhalten hat.

Die Reaktion läßt sich in der Tat in unserem Fall durchführen, wenn auch die Ausbeuten — vermutlich wegen der Leichtzersetzlichkeit des Dijodäthers — schlechter als bei analogen Umsetzungen mit 1.5-Dijodpentan und 1.4-Dijodbutan sind. Es ist wesentlich, daß man eine künstliche Wärmezufuhr vermeidet und nur die Reaktionswärme und die Zeit wirken läßt. Man bringt in einen Kolben 1 Mol. Dijodäther, den man nach Sand nur durch Wasserdampf-Destillation reinigt³⁾, setzt 1 Mol. Natronlauge in 10-prozentiger wäßriger Lösung und 1 Mol. Tetrahydro-isochinolin zu, verschließt den Kolben und schüttelt andauernd, indem man den Stopfen von Zeit zu Zeit lüftet: es setzt bald eine Erwärmung ein, die man, falls sie zu stark werden sollte, durch Eintauchen in kaltes Wasser mäßigt, und nach 30—45 Minuten erstarrt das am Boden liegende Öl zu einer festen, gelb gefärbten Masse. Man läßt noch unter häufigem Durchschütteln 1½—2 Stunden stehen, setzt mehr Alkali zu, saugt ab, und krystallisiert das in einer Ausbeute von rund 55 % gebildete quartäre Jodid aus absolutem Alkohol um. Es ist schwach gelblich gefärbt, schmilzt bei 214—215° und wird schwer von Alkohol, Wasser und Chloroform aufgenommen.

0 1876 g Sbst.: 0.3231 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.2618 g Sbst.: 10.05 ccm N (21°, 764 mm). — 0.2203 g Sbst.: 0.1570 g AgJ.

C₁₃H₁₈ONJ. Ber. C 47.12, H 5.48, N 4.23, J 38.34.

Gef. » 46.97, » 5.70, » 4.38, » 38.51.

Das dem Jodid entsprechende Chlorid gibt mit Platinchlorwasserstoffsäure selbst in ganz verdünnter Lösung einen wenig gefärbten, käsigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen in ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 230° verwandelt.

0.3160 g Sbst.: 0.0756 g Pt.

C₂₆H₃₆O₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 23.88. Gef. Pt 23.92.

Setzt man das Jodid mit Silberoxyd um und dampft die Lösung des quartären Hydroxyds ein, so beginnt schon auf dem Wasserbad ein partieller Zerfall unter Abscheidung von Öltropfen. Destilliert man dann im Vakuum, so geht das meiste als wenig gefärbtes, basisch riechendes Öl über, ein Teil bleibt aber im Destillierkolben als glasige.

¹⁾ J. Sand, B. 34, 2906 [1901].

²⁾ Soc. 101, 1788 [1912].

³⁾ l. c. und B. 34, 1391 [1901].

in Wasser und Äther unlösliche Masse zurück. Beim Rektifizieren des Zerfallproduktes, dessen Siedepunkt unter 25 mm bei 195—200° liegt, hinterbleibt wieder etwa der sechste Teil als Glas; dieselbe Erscheinung, die im Lichte der weiter unten zu beweisenden Formel der Verbindung, als gewöhnliche Styrol-Polymerisation aufzufassen ist, beobachtet man, allerdings in geringem Umfange, wenn man bei noch niedrigerem Druck destilliert: unter 6 mm verflüchtigt sich die Verbindung bei 138—142°, indem sie nicht ganz den zehnten Teil im Kolben zurückläßt; und endlich zeigt sich, daß auch beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur langsam dieselbe Umwandlung einsetzt: die gleich nach der Destillation sich ganz klar in Äther lösende Base zeigt schon nach mehreren Tagen auf Zusatz von Äther eine geringe Trübung, und nach noch längerem Stehen setzt sich das Polymerisationsprodukt in amorphen, dicken Flocken ab¹⁾.

0.1797 g Sbst.: 0.5023 g CO₂, 0.1390 g H₂O. — 0.1962 g Sbst.: 11.85 ccm N (19°, 752 mm)

C₁₃H₁₇ON. Ber. C 76.79, H 8.44, N 6.90.

Gef. » 76.23, » 8.65, » 6.85.

Das Chlorhydrat fällt in Äther als feines Krystallpulver aus; es ist etwas hygroskopisch und schmilzt bei 211°.

0.1389 g Sbst.: 0.3306 g CO₂, 0.0963 g H₂O. — 0.1246 g Sbst.: 0.0748 g AgCl.

C₁₃H₁₅ONCl. Ber. C 65.10, H 7.57, Cl 14.80.

Gef. » 64.91, » 7.75, » 14.84.

Das Platinsalz stellt rote, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln vom Schmp. 186° dar.

0.2344 g Sbst.: 0.0556 g Pt.

C₂₆H₃₆O₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 23.88. Gef. Pt 23.72.

Das Pikrat ist in Alkohol sehr schwer löslich und schmilzt bei 164°.

0.1752 g Sbst.: 19.7 ccm N (14.5°, 747 mm).

C₁₉H₂₀O₈N₄. Ber. N 12.99. Gef. N 12.97.

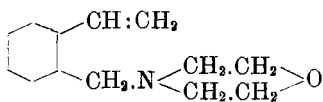
Das Jodmethylat bildet sich ziemlich langsam und ohne Erwärmung und wird von Alkohol recht leicht aufgenommen. Schmp. 155—156°.

0.1350 g Sbst.: 0.0918 g AgJ.

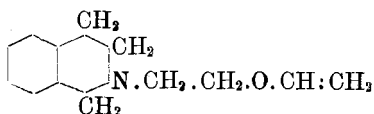
C₁₄H₂₀ONJ. Ber. J 36.76. Gef. J 36.74.

¹⁾ Es ist auffallend, wie außerordentlich verschieden die Tendenz zur Polymerisation beim Styrol und seinen Derivaten ist. Die Polymerisation tritt ungemein leicht ein beim Styrol, beim *o*-Vinyl-benzylbromid, CH₂:CH. C₆H₄.CH₂.Br (J. v. Braun, B. 50, 45 [1917]) und bei den Vinyl-phenol-äthern (Klages, B. 36, 3584 [1903]), schwieriger beim *o*-Vinylbenzyl-morpholin und noch schwieriger beim *o*-Vinylbenzyl-dimethylamin und *o*-Vinylbenzyl-piperidin, CH₂:CH. C₆H₄.CH₂.N<C₅H₁₀ (J. v. Braun, B. 49, 2633 [1916]); dieses läßt sich ohne Veränderung destillieren und monatelang unverändert aufbewahren.

Daß der Base, die völlig einheitlich ist, die Formel des *o*-Vinylbenzyl-morpholins (I.) und nicht die des isomeren basischen Äthers (II.):



I.



II.

zukommt, konnte auf zwei verschiedenen Wegen: durch die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure und durch die Reduktion und den weiteren Abbau des Reduktionsproduktes bewiesen werden.

Löst man die Base in stark überschüssiger, rauchender Bromwasserstoffsäure, läßt 24 Stunden stehen und macht unter guter Kühlung alkalisch, so scheidet sich ein bromhaltiges, in Äther klar lösliches Öl ab. Schon beim Stehen in der Kälte, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade fängt es an sich zu trüben, wird allmählich fest, in Äther unlöslich, in Wasser löslich und verwandelt sich in ein gut aus Alkohol krystallisierendes Bromid vom Schmp. 213—215° und der Zusammensetzung $C_{13}H_{17}ON$, HBr.

0.1433 g Sbst.: 0.2868 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1372 g Sbst.: 0.0906 g AgBr.

$C_{13}H_{18}ONBr$. Ber. C 54.91, H 6.39, Br 28.14.

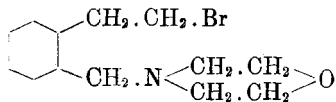
Gef. » 54.58, » 6.67, » 28.10.

Beim Erwärmen mit Wasser, auch wenn man die Operation längere Zeit hindurch fortsetzt, erleidet das Bromid nicht die geringste Veränderung, beim Umsetzen mit Chlorsilber und Fällen mit Platinchlorwasserstoffsäure gibt es ein rotes, gut krystallisierendes Platinsalz, das in Wasser leichter als das auf S. 258 beschriebene Platinsalz löslich ist und bei 220—223°, also 7—10° niedriger schmilzt.

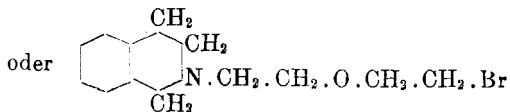
0.1796 g Sbst.: 0.0429 g Pt.

$C_{26}H_{36}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 23.88. Gef. Pt 23.86.

Aus den Eigenschaften des Platinsalzes folgt, daß das primäre Bromwasserstoff-Anlagerungsprodukt an die ungesättigte Base, aus dem dann durch intramolekulare Umlagerung das quartäre, ätherunlösliche Bromid resultiert, nicht der Formel:

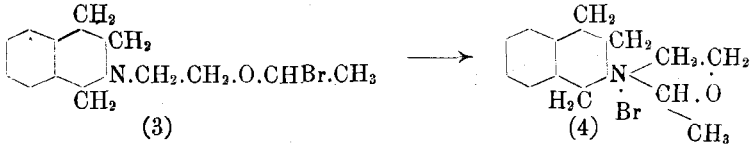


(1)

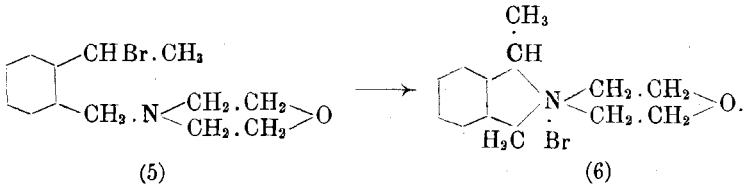


(2)

entsprechen kann; das Verhalten des quartären Bromids gegen Wasser schließt die Formel (3) aus, aus der ein leicht durch Wasser zersetzliches Oxazolidinderivat (4) resultieren müßte:



Somit bleibt für das quartäre Bromid nur Formel (6), für das Produkt der BrH-Anlagerung Formel (5) und für die Base nur die Formel I des Vinylbenzyl-morpholins übrig:



Ganz in Einklang mit diesem Resultat stehen die Ergebnisse der Wasserstoff-Addition an die Base und der weiteren Veränderung des Reduktionsproduktes. In methylalkoholischer Lösung verschluckt die Base bei Gegenwart von Palladiumchlorür leicht zwei Atome Wasserstoff. Das in der üblichen Weise isolierte Produkt der Reduktion stellt ein farbloses, dickliches Öl dar, das unter 11 mm bei 138—140° siedet:

0.1356 g Sbst.: 0.3778 g CO₂, 0.1137 g H₂O.

C₁₃H₁₉ON. Ber. C 76.03, H 9.33,

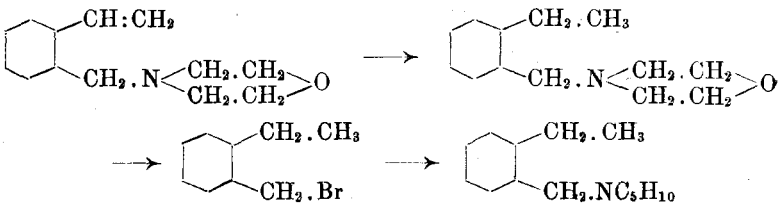
Gef. » 75.98, » 9.38,

ein ziemlich schwer in Alkohol lösliches Pikrat vom Schmp. 142° und ein in Wasser leicht lösliches Platinsalz vom Schmp. 189°:

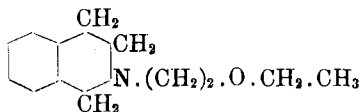
0.1219 g Sbst.: 0.0286 g Pt.

C₂₆H₄₀O₂N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 23.60, Gef. Pt 24.01,

bildet und mit Bromcyan leicht unter Erwärmung reagiert. Neben kleinen Mengen eines ätherunlöslichen, festen Körpers wird ein stark in die Augen beißendes, bromhaltiges Öl gebildet, das unter 14 mm bei 105—108° siedet und *o*-Äthylbenzylbromid (wahrscheinlich neben Cyan-morpholin) enthält: denn wenn man es kurze Zeit mit Piperidin auf dem Wasserbade erwärmt, so resultiert reines, unter 19 mm bei 149—150° siedendes *o*-Äthylbenzyl-piperidin:

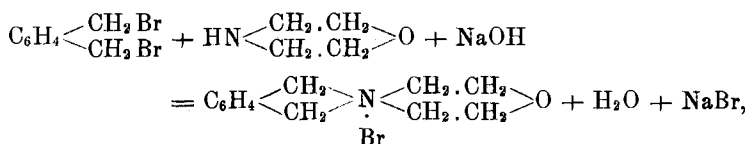


das durch sein charakteristisches, bei 158° schmelzendes Goldsalz¹⁾ identifiziert wurde. Die Ätherbase:



müßte im Gegensatz hierzu mit Bromcyan unter Ringöffnung ein nicht destillierbares, gebromtes Cyanamid liefern.

Für die Synthese einer quartären Ammoniumverbindung, deren Stickstoff mit einem Morpholin- und einem Dihydro-isoindol-Ring beladen ist, kamen zwei Wege in Betracht: die Umsetzung des β, β' -Dijodäthers mit Dihydro-isoindol, $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \rangle \text{NH}$, oder die Umsetzung des *o*-Xylylenbromids, $\text{C}_6\text{H}_4 \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{Br} \end{smallmatrix} \rangle$ mit Morpholin. Wir wählten den letzteren Weg und ließen nach der Gleichung:



o-Xylylenbromid, Morpholin und 10-prozentige Natronlauge auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln auf einander einwirken, wobei das Xylylenbromid sehr bald zu verschwinden beginnt. Wenn keine Verminderung des in Wasser noch ungelösten Öls mehr sichtbar ist — das ist nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden der Fall —, läßt man erkalten, gießt die Flüssigkeit durch ein Filter und salzt das quartäre Bromid mit viel konzentrierter Natronlauge aus. Es scheidet sich als dickes, dunkel gefärbtes Öl ab, das auch nach stundenlangem Stehen in Eis nicht erstarrt, ist äußerst leicht in Wasser, schwer in Chloroform löslich und kann der alkalischen Flüssigkeit nur mit viel Chloroform entzogen werden. Äther scheidet es aus der Chloroformlösung wieder ölig ab, und auch durch mehrfaches Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther konnten wir es — vermutlich, weil es zu rapide Feuchtigkeit anzieht — nicht fest fassen. Zur Analyse wurde es daher in das Chlorid verwandelt und dieses in das Platin- und Golddoppelsalz übergeführt.

Das Platinsalz fällt zunächst als wenig gefärbter, amorpher Niederschlag aus, der aber beim Erwärmen in wäßriger Suspension gelb und krystallinisch wird. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und schmilzt bei 225°, nachdem es bei 220° angefangen hat, sich zu schwärzen.

¹⁾ J. v. Braun, B. 49, 45 [1917].

0.1202 g Sbst.: 0.1600 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1007 g Sbst.: 0.0251 g Pt.

C₂₄H₃₂O₂N₂Cl₆Pt. Ber. C 36.54, H 4.09, Pt 24.74.

Gef. » 36.30, » 4.35, » 24.92.

Das Goldsalz scheidet sich zuerst auch in amorpher, etwas klebriger Form ab, verwandelt sich aber bald in einen Brei gelber Kryställchen, die in Wasser auch heiß sehr schwer löslich sind und bei 147° schmelzen.

0.1731 g Sbst.: 0.0649 g Au.

C₁₂H₁₆ONCl₄Au. Ber. Au 37.24. Gef. Au 37.49.

Löst man das Dihydroisindol-morpholinumbromid in Wasser und behandelt mit Silberoxyd, so erhält man eine farblose Lösung, die sich beim Eindampfen dunkel färbt. Beim Destillieren im luftverdünnten Raum geht, nachdem das Wasser sich verflüchtigt hat, das meiste etwas unterhalb von 200° über, dann folgt ein geringer Nachlauf, und es hinterbleibt im Kolben ein kleiner, nicht destillierbarer, dunkler Rückstand. Das basische Destillat enthält zwei Verbindungen, die sich nur schwer und unvollständig durch Destillation von einander trennen lassen: der größere Teil siedet bei 176—180° unter 12 mm Druck, dann steigt die Temperatur, und es folgt bis 215° (Hauptmenge 205—215°) die kleinere Hälfte, indem eine kleine Menge wieder als dunkles Harz zurückbleibt. Die niedriger siedende Verbindung besitzt die Zusammensetzung des durch die Morpholin-Ringsprengung entstehenden ungesättigten Äthers $C_6H_4 \begin{matrix} \langle CH_2 \\ CH_2 \rangle \end{matrix} N.(CH_2)_2.O.CH.CH_2$:

0.1580 g Sbst.: 0.4376 g CO₂, 0.1163 g H₂O.

C₁₂H₁₅ON. Ber. C 76.12, H 7.99,

Gef. » 75.54, » 8.23,

und entfärbt in der Tat momentan Permanganatlösung.

Das Gold- und das Platindoppelsalz sind ölig. Das Pikrat scheidet sich zunächst als Öl ab, wird aber bald fest. In Alkohol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte schwer löslich, krystallisiert daraus in schönen Blättchen und schmilzt bei 105°.

0.1070 g Sbst.: 12.7 ccm N (23°, 753 mm).

C₁₈H₁₈O₈N₄. Ber. N 13.43. Gef. N 13.23.

Die Bildung des Jodmethylats erfolgt unter Erwärmung. Das Produkt löst sich ziemlich leicht in Alkohol und scheidet sich daraus in schönen, glänzenden Kryställchen vom Schmp. 129° ab.

0.1474 g Sbst.: 0.1040 g AgJ.

C₁₃H₁₆ONJ. Ber. J 38.37. Gef. J 38.13.

Die höhere Fraktion besteht, wie die Analyse zeigte, im wesentlichen aus einer kohlenstoffärmeren und sauerstoffreicheren Verbindung,

0.1249 g Sbst.: 0.3282 g CO₂, 0.0952 g H₂O.

C₁₂H₁₅NO. Ber. C 76.12, H 7.99,

C₁₂H₁₇NO₂. » » 69.51, » 8.27,

Gef. » 71.66, » 8.53,

und dürfte im wesentlichen eine Oxybase $C_{12}H_{17}NO_2$ enthalten. Ob diese auch der Sprengung des Morpholin-Ringes oder, was uns zunächst wahrscheinlicher erscheint, dem Aufreißen des Dihydro-isindol-Ringes ihre Bildung verdankt, konnten wir, wie in der Einleitung bemerkt, in Anbetracht der kleinen Quantität nicht feststellen: für die Entscheidung der Frage, um derenwillen die ganze Reaktion untersucht wurde, ist die Sache ohne Belang, da der ungesättigte Äther, $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle N.(CH_2)_2.O.CH:CH_2$, das Hauptprodukt der Reaktion ausmacht und seine vorwiegende Bildung das Festigkeitsverhältnis des Dihydro-isindols und Morpholins eindeutig festlegt.

Breslau, Anfang November 1917.

25. Max Bodenstein und Lili Wachenheim: Herstellung von Argon im Laboratorium.

(Eingegangen am 7. November 1917.)

Einem befreundeten Physiker haben wir auf seine Bitte etwas Argon hergestellt. Das hierzu verwendete Verfahren kann auf Originalität keinen Anspruch machen; aber wir haben es gründlich durchgearbeitet und fanden es sehr handlich, so daß wir glauben, mit seiner Beschreibung vielleicht hier und da einem Fachgenossen nützen zu können.

Von Claude¹⁾ und Morey²⁾ ist darauf hingewiesen worden, daß der käufliche, aus der Luft gewonnene Sauerstoff meist als Verunreinigung erhebliche Mengen Argon enthält (über 3%, bzw. 2.8%), und die Firma Griesheim-Elektron hat kürzlich ein Patent genommen³⁾ auf Herstellung des Argons aus solchen Gasgemischen dadurch, daß diese mit einer möglichst äquivalenten Menge Wasserstoff verbrannt werden. Dies Verfahren schien uns auch für das Laboratorium geeignet, und wir haben es daher verwendet, und zwar zunächst ganz so wie die Patentschrift angibt, daß nämlich hinter die Verbrennungskammer ein mit Kupfer und Kupferoxyd gefülltes erwärmtes Glasrohr geschaltet wird, dessen Farbänderungen erkennen lassen, ob Wasserstoff oder Sauerstoff im Überschuß einströmt. Wir fanden aber bald, daß dies Kriterium unerwünscht langsam anspricht, wir haben es dann ersetzt — wenigstens als Kennzeichen für erreichte Äquivalenz der Gase — durch ein Strömungsmanometer, das bei fehlendem Überschuß

¹⁾ C. r. 151, 752 [1910].

²⁾ Am. Soc. 34, 491 [1912].

³⁾ D. R. P. 295572 vom 7. 6. 1913; C. 1917, I, 148.