

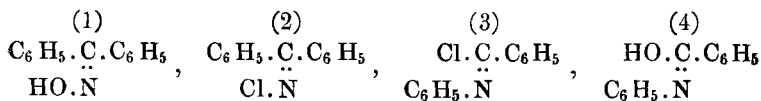
591. A. Hantzsch:

Notiz zur Ueberführung von Bromamiden in Amine.

(Eingegangen am 17. October 1902.)

Wie ich gezeigt habe¹⁾, sind die Säureamide, und speciell auch die Chlor- und Brom-Amide Pseudosäuren; sie entsprechen als solche der üblichen Formel $R.CO.NH(Cl, Br)$; ihre Alkalisalze sind dagegen auf den Hydroxyltypus der »Isoamide« $R.C(OH):N(Cl, Br)$ zu beziehen und entsprechen der Formel $R.C(ONa):N(Cl, Br)$. Diese Thatsachen sind in einer kürzlich erschienenen Arbeit von Graebe²⁾ unberücksichtigt geblieben, da in derselben die früher üblichen Formeln $R.CO.NNa(Cl, Br)$ beibehalten worden sind. Letztere sind also gemäss meiner wohl hinlänglich begründeten Auffassung durch die obigen zu ersetzen. Dies führt in den meisten Fällen nur zu einer rein formalen Aenderung; in einem Falle jedoch zu einer nicht unerheblich anderen Auffassung; und da derselbe die bekannte wichtige Hofmann'sche Reaction der Ueberführung von Säureamiden in Aminbasen betrifft, dürfte eine kurze berichtigende Notiz nicht überflüssig sein.

Bekanntlich haben bereits Hoogewerff und van Dorp diese Umlagerung sehr richtig mit derjenigen von Beckmann (Oxime \rightarrow Säureamide) verglichen. Diese Parallele, die durch die bisherigen alten Formeln als eine ziemlich entfernte erscheint, wird durch die neuen Formeln vollständig ausgedrückt. Die Beckmann'sche Umlagerung durchläuft bekanntlich, wenn man die Umwandlung von Benzophenonoxim in Benzanilid durch Phosphorpentachlorid als Beispiel wählt, folgende Phasen:



wobei das Isoamid (4) natürlich in das echte Säureamid übergeht.

Diese Umlagerung vollzieht sich also an einem Körper mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff unter Platzwechsel zwischen dem am Stickstoff gebundenen Halogen und dem am Kohlenstoff gebundenen Benzolrest. Nun sind aber die Salze aus Bromamiden gemäss meiner neuen Formel $R.C(ONa):N.Br$ (nicht aber nach der alten Formel) ganz analoge Verbindungen; die Umwandlung stellt sich z. B. für das Natriumsalz des Benzbromamids ganz analog dar:



¹⁾ Diese Berichte 35, 226 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2747 [1902].

wobei natürlich das letztere Product, als nicht existenzfähig, entweder im Sinne der alten Auffassung primär in Phenylisocyanat, oder in Phenylcarbaminsäure, oder im Sinne der Graebe'schen Auffassung umgewandelt wird.

Diese erste Phase der Hofmann'schen Reaction entspricht den Phasen (2) und (3) in der obigen Formulirung vollständig; erst damit werden die Beckmann'sche Umlagerung und die von Hofmann vollständig analog; beide vollziehen sich mit völlig entsprechenden

Körpern $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C : N(OH, Cl)$ und $\begin{matrix} R \\ NaO \end{matrix} > C : N.Br.$ Hierdurch wird auch erklärt, dass die Hofmann'sche Reaction nur in alkalischer Lösung, d. i. nur mit den Bromamidsalzen ausgeführt werden kann, nicht aber mit den freien Bromamiden $R.CO.NHBr$, da diese eben gar keine Körper mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff sind.

592. E. Wedekind und R. Oechslen: Die Reaction zwischen Jodessigsäureestern und Kairolin.

(X. Mittheilung¹⁾ über das fünfwerthige Stickstoffatom²⁾.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. October 1902.)

Vor einiger Zeit theilte der Eine³⁾ von uns mit, dass der Vergleich der beiden Combinationen Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäureäthylester + Jodmethyl (α) und *N*-Methyltetrahydrochinolin (Kairolin) + Jodessigsäureäthylester (β) einen unerwarteten Verlauf nahm; während nämlich die quartären Salze, die einerseits aus Kairolin und Allyljodid (α) und andererseits aus *N*-Allyltetrahydrochinolin und Methyljodid (β) entstehen, identisch sind, wurden in dem erstgenannten Fall Producte von verschiedenem Zersetzungspunkt und verschiedener

¹⁾ Frühere Mittheilungen siehe E. Wedekind, diese Berichte **32**, 511 ff., 517 ff., 722 ff., 1409, 3561 ff. [1899]; **34**, 3986 ff. [1901]; **35**, 178 ff., 766 ff., 1075 ff. [1902]; vergl. auch Ann. d. Chem. **318**, 90 ff. [1901].

²⁾ Hr. Prof. Hantzsch bittet mich um Berichtigung eines Passus in seiner mit A. Horn veröffentlichten Arbeit »Zur Isomerie quaternärer Ammoniumsalze« (diese Berichte **35**, 883 [1902]). An Stelle des Satzes auf S. 885, Z. 20: »während die Wedekind'sche Base bei der zweiten Rectification trotz des höheren Drucks von 42 mm etc.« sollte es heissen: »während die Wedekind'sche Base bei der ersten Rectification trotz des niederen Drucks von 5 mm etc.« ein Irrthum, der bei Umarbeitung der Dissertation des Hrn. Horn untergelaufen ist. Wedekind.

³⁾ E. Wedekind, diese Berichte **35**, 180 [1902]; vergl. auch **32**, 527 [1899].