

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].

Krystallform erhalten. Eine genauere Prüfung derselben ergab, dass bei der β -Combination nicht nur ein von der α -Combination verschiedenes, sondern gleichzeitig das mit dieser identische Salz entsteht. Bei ähnlichen Versuchen mit Jodessigsäuremethylester und Kairolin wurde sogar das gleichzeitige Auftreten von drei Körpern beobachtet, von denen nur einer identisch ist mit der Combination Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäuremethylester + Jodmethyl¹⁾.

Da die bei den α -Combinations auftretenden Nebenproducte Analysenresultate lieferten, welche um ca. 1 pCt. von den für das normale Product berechneten Zahlen ahwichen, so war zwar die Möglichkeit, dass hier Isomere vorlagen, so gut wie ausgeschlossen, aber es galt doch, die Natur dieser Nebenproducte und den Mechanismus der Reaction zwischen Kairolin und Jodessigestern aufzuklären.

Wir haben zu dem Zweck die genannten Umsetzungen mit grösseren Mengen und unter verschiedenen Bedingungen wiederholt und zunächst gefunden, dass sowohl der Aethyl- als auch der Methyl-Ester der Jodessigsäure mit Kairolin drei Jodide liefern können, welche indessen nicht bei jeder Darstellung gleichzeitig auftreten.

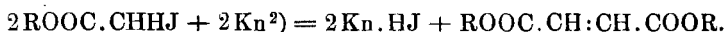
Bei der Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf die Tertiärbase ist das Hauptproduct der Reaction der schon früher beschriebene Kairoliniumjodidessigsäureäthylester²⁾, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_6)\text{N}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$, vom Zersetzungspunkt 118—119^o, welcher auch durch Addition von Jodmethyl an Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäureäthylester entsteht; durch fractionirte Krystallisation erhält man ferner einen Körper vom Zersetzungspunkt 166—167^o und schliesslich zuweilen eine Substanz vom Zersetzungspunkt 176^o. Das Jodid vom Zersetzungspunkt 166—167^o schied bei der Behandlung mit kalter Natronlauge ein Oel ab, war also tertiär und gab sich durch die Analyse als jodwasserstoffsäures Kairolin, $(\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_6)\text{N}.\text{CH}_3.\text{HJ}$, zu erkennen. Der Körper vom Zersetzungspunkt 176^o war quartär; er erwies sich analytisch als Kairolinjodmethylat, $(\text{C}_6\text{H}_4:\text{C}_3\text{H}_6)\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$, und konnte mit einem synthetischen Präparat durch Schmelzpunkt und Krystallform identificirt werden.

Wichtig ist, dass die beiden Nebenproducte, welche aus der Einwirkung des Methylesters der Jodessigsäure auf Kairolin resultiren, identisch sind mit den eben genannten aus Jodessigsäureäthylester, dem Kairolinhydriodid und dem Kairolinjodmethylat, während das Hauptproduct aus dem schon früher beschriebenen Kairoliniumjodidessigsäuremethylester besteht, welcher auch durch Addition von Jodmethyl an Tetrahydrochinolino-*N*-essigsäuremethylester erhältlich ist³⁾.

1) Vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 114.

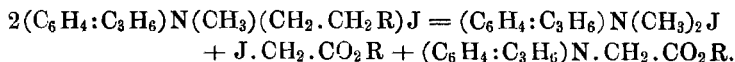
2) Vergl. Ann. d. Chem. 118, 111. 3) Vergl. Ann. d. Chem. 118, 114.

Was nun die Erklärung dieser abnormen Reactionen betrifft, so ist zunächst zu bemerken, dass die besprochenen Einwirkungen ausserordentlich langsam verlaufen, wodurch Gelegenheit zu Ausweicherscheinungen und secundären Umsetzungen gegeben ist. Die Entstehung von Kairolinhydrojodid ist zweifellos auf die theilweise Entziehung von Jodwasserstoff aus Jodessigester unter dem lang andauernden Einfluss der Base zurückzuführen; ähnliche Erscheinungen sind ja auch gelegentlich bei anderen Halogenfettsäureestern und neuerdings auch bei zweibasischen Estern (Brommalonsäureester) beobachtet worden¹⁾. Im vorliegenden Falle müsste sich Fumarsäure- bzw. Maleinsäure-Ester als Ausweichproduct bilden, entsprechend der Gleichung:



Da der Nachweis eines ungesättigten Esters in den Mutterlaugen, welche ein unentwirrbares Gemisch von Jodessigester, Tetrahydrochinolinoessigester, Kairolin u. s. w. darstellen, nicht gelang, so muss die Richtigkeit dieser Annahme natürlich dahingestellt bleiben.

Schwieriger zu verstehen ist die Bildung des zweiten Nebenproductes, des Dimethyltetrahydrochinoliniumjodids; einen Fingerzeig für die richtige Deutung derselben geben die kürzlich von uns studirten Erscheinungen der Doppeldissociation von Ammoniumessigestern²⁾: so liefert Kairoliniumjodidessigsäureester beim Schmelzen Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid (neben Jodessigester und Tetrahydrochinolinoessigester), entsprechend der Gleichung:



Nun wurden aber die Einwirkungen von Jodessigester auf Kairolin bei Zimmertemperatur ausgeführt, bei welcher Doppeldissociation des festen Kairoliniumjodidessigsäureesters nicht stattfindet. Man wird also entweder zu der Annahme geführt, dass ein Theil des Kairoliniumjodidessigesters in statu nascendi dieselbe Doppeldissociation erleidet, wie beim Erhitzen, oder man gelangt an der Hand des Pyramidenmodelles⁴⁾ des Stickstoffes zu folgender Interpretation: bei der Anlagerung von Jodessigester an Kairolin gehen sowohl der Essigsäurerest als auch das Jod zunächst an die beiden disponiblen Nebenvalenzen des Stickstoffes; da das Halogen bestrebt ist, den isolirten Platz an der Spitze der Pyramide einzunehmen, so erfolgt

1) Vergl. E. Wedekind, diese Berichte 34, 2077 [1901].

2) Kn = Kairolin. 3) E. Wedekind, diese Berichte 35, 768 [1902]; E. Wedekind und R. Oechslen, ibid. 1075.

4) Ann. d. Chem. 318, 117; vergl. Chemiker-Ztg. 1902, No. 45.

0.1104 g Sbst.: 0.1758 g CO₂, 0.0519 g H₂O. — 0.1816 g Sbst.: 0.2102 g CO₂. — 0.2508 g Sbst.: 0.2138 g AgJ. — 0.2324 g Sbst.: 0.1983 g AgJ.

C₁₀H₁₄NJ. Ber. C 43.64, H 5.09, J 46.18.

Gef. » 43.43, 43.56, » 5.26, » 46.06, 46.10.

Das Jodid scheidet schon auf Zusatz von kalter Natronlauge die ölige Base (Kairolin) ab.

Aus 29 g Kairolin konnten in einem Fall auf die geschilderte Weise 5 g reinstes Hydrojodid gewonnen werden. Die Krystalle dieses Körpers wurden schon früher von Hrn. Dr. A. Fock gemessen¹⁾; da die neuerdings erhaltenen aber wesentlich vollkommener ausgebildet waren, so wurde eine Neuberechnung aufgestellt, deren Resultate hier mitgeteilt seien.

Jodwasserstoffsäures Kairolin.

Krystallsystem: monoklin.

a : b : c = 1.1023 : 1 : 1.3274. β = 71° 53'.

Beobachtete Formen:

c = {001}, b = {010}, m = {110}, o = {111} und q = {021}.

Die etwas gelblich gefärbten Krystalle sind meist tafelförmig nach dem Pinakoïd c {001} und nach der Axe a verlängert. Manche Individuen erscheinen auch mehr prismatisch nach dem Doma q {021}. Die Dicke beträgt etwa 1/2 mm, die Länge bis zu 3 mm. Von den angegebenen Formen treten b = {010} und o = {111} nur untergeordnet auf, geben aber ebenso wie m = {110} gute Spiegelbilder, während die Flächen des Domas q {021} gekrümmt erscheinen.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = (110) : (110) =	92° 40'	—
m : c = (110) : (001) =	77° 36'	—
o : c = (111) : (001) =	69° 46'	—
o : o = (111) : (111) =	88° 11'	88° 3'
b : q = (010) : (021) =	ca. 21°	21° 37'

Spaltbarkeit deutlich nach c {001}.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch c {001} tritt eine optische Axe aus und zwar scheinbar ca. 10° geneigt gegen die zugehörige Normale im stumpfen Winkel β.

Die Analyse des zweiten Jodides (vom Zersetzungspunkt 176°), welches im Unterschied zu dem ersten quartär ist, da es von Alkalilaugen nicht verändert wird, stimmte scharf auf Kairolinjodmethylat (Dimethyltetrahydrochinoliniumjodid).

0.1021 g Sbst.: 0.1706 g CO₂, 0.052 g H₂O. — 0.3361 g Sbst.: 0.2717 g AgJ.

C₁₁H₁₆NJ. Ber. C 45.67, H 5.54, J 43.94.

Gef. » 45.57, » 5.70, » 43.68.

¹⁾ Vergl. E. Wedekind, Zur Stereochemie des fünfwerthigen Stickstoffs, Leipzig 1899, S. 71.

Das so erhaltene Kairolinjodmethylat wurde mit einem synthetischen Präparat verglichen: beide Körper stimmten sowohl im Schmelzpunkt als auch in der Krystallform vollkommen überein. Ueber Letztere theilt Hr. Dr. A. Fock freundlichst Folgendes mit:

Kairolinjodmethylat.

Krystallform: rhombisch.

$$a : b : c = 0.8386 : 1 : 0.5319.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$, $a = \{100\}$, $b = \{010\}$ und $0 = \{111\}$.

Zur Untersuchung lagen 2 Präparate vor, das eine synthetisch dargestellt, das andere bei der Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Kairolin erhalten. Beide erwiesen sich als völlig identisch. Die Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und etwa bis 4 mm lang und 1 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone treten die Pinakoide $a \{100\}$ und $b \{010\}$ meist zurück oder fehlen auch ganz. Die Pyramide $0 \{111\}$ ist vielfach nur unvollständig ausgebildet, indessen ohne dass sich eine bestimmte Gesetzmäßigkeit erkennen lässt.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}\bar{1}0) =$	$79^\circ 58'$	—
$m : 0 = (110) : (111) =$	$50^\circ 23'$	—
$b : 0 = (010) : (111) =$	—	$65^\circ 49'$
$a : 0 = (100) : (111) =$	$60^\circ 50'$	$60^\circ 45'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach $c \{001\}$. Ebene der optischen Axen = $c \{001\}$.

Durch jede der Prismenflächen tritt eine optische Axe aus, und zwar scheinbar etwa 18° geneigt gegen die zugehörige Normale in der Richtung zur Axe a .

Aus 34 g Kairolin wurden auf dem geschilderten Wege 4 g reinstes Kairolinjodmethylat erhalten.

Jodessigsäuremethylester und Kairolin.

Aequimolekulare Mengen der Componenten werden gut gemischt und ca. 24 Stunden sich selbst überlassen; die nach dieser Zeit ausgeschiedene Krystallmasse wird an der Pumpe scharf abgesogen und mit Aceton gewaschen. Diese Fraction (I) besteht zum grössten Theil aus dem normalen Additionsproduct, dem Methyltetrahydrochinoliniumjodidessigsäuremethylester (Zersetzungsp. $150 - 155^\circ$), welcher schon früher beschrieben wurde und identisch ist mit dem Jodmethylat des Tetrahydrochinolinoessigsäuremethylesters¹⁾. Durch langsame Krystallisation aus warmem Wasser erhält man die Fraction I in triklinen Tafeln, welche von einer sehr geringen Menge farbloser Nadeln (II) begleitet sind. Letztere zersetzen sich gegen 170° und stellen feine Prismen dar, deren Auslöschungsrichtungen des Lichtes parallel und senkrecht zu den Kanten liegen. Trotzdem mit den vorhandenen kleinen Quantitäten keine Analyse ausge-

¹⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 118, 114.

führt werden konnte, ist kein Zweifel, dass sie aus Kairolinjodmethylat bestanden, das ja auch als Nebenproduct der Einwirkung von Jodessigsäureäthylester auf Kairolin auftritt. Hr. Dr. Fock, der die Freundlichkeit hatte, die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate krystallographisch zu vergleichen, theilt darüber Folgendes mit: »Ein Grund, an der Identität der vorliegenden feinen Nadeln mit Kairolinjodmethylat zu zweifeln, scheint mir nicht vorhanden zu sein; denn bei rhombischen Prismen (s. o.) liegen die Auslöschungsrichtungen parallel und senkrecht zu den Kanten, und wenn die Prismen klein und dünn werden, so erhält man eben Nadeln.«

Das Filtrat von Fraction I, sowie das Waschaceton enthalten ein drittes Jodid, welches aus Wasser in grossen, gelben, scharfkantigen Tafeln krystallisirt und sich bei 166—167° zersetzt (III). Dasselbe wird durch Alkalilauge in der Kälte unter Abscheidung von Kairolin zersetzt und ist identisch mit dem einen Nebenproduct aus Jodessigsäureäthylester und Kairolin, dem Kairolinhydrojodid (s. o.).

0.161 g Sbst.: 7.3 ccm N (19.5°, 764 mm).

$C_{10}H_{14}NJ$. Ber. N 5.09. Gef. N 5.2.

Auch krystallographisch sind die auf beiden Wegen erhaltenen Hydrojodide identisch.

Das Verhalten der beiden homologen Jodessigester gegen Kairolin unterscheidet sich somit nur dadurch, dass der Methylester die Nebenproducte als letzte Fractionen liefert, während dieselben bei Anwendung des Aethylesters primär auftreten.

Schliesslich sei zur Ergänzung der früher von uns dargestellten Reihe von Ammoniumjodidessigestern der

Chinoliniumjodid-essigsäureäthylester,

$(C_6H_4:C_3H_5)N(CH_2.CO_2C_2H_5)J$,

beschrieben.

Derselbe entsteht durch Mischen von molekularen Mengen Chinolin und Jodessigsäureäthylester und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct ist eine zähe, braune Masse, die, auf Thon gestrichen, krystallinisch wird. Man wäscht das anhaftende Oel mit Alkohol weg und erhält schliesslich nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, braunrothe Krystalle, die bei 174° schmelzen.

0.3427 g Sbst.: 0.2941 g AgJ.

$C_{13}H_{14}O_2NJ$. Ber. J 46.61. Gef. J 46.37.

Nebenproducte wurden hier nicht beobachtet.

Aus diesem Ammoniumessigester nach dem Reductionsverfahren (Zinn und Salzsäure) Tetrahydrochinolinoessigester darzustellen, gelang nicht; auch die Anwendung von Aluminiumamalgam führte nicht zum Ziel.

Hrn. Dr. A. Fock haben wir für seine oft bewährte Hülfe wiederum verbindlichst zu danken.