

Verbindungen vom Typus  $C\alpha_4$ , zurzeit aber herrscht leider keineswegs Übereinstimmung hinsichtlich der Bewertung der auf diesen Wegen erzielten Ergebnisse<sup>3)</sup>.

Anmerkung bei der Korrektur: Es sei daher ausdrücklich betont, daß der Zweck dieser Bemerkung nicht etwa eine Verteidigung oder Befürwortung der einen oder der anderen Konfiguration ist, sondern nur auf eine interessante Einschränkung der chemischen Methoden aufmerksam machen soll.

Municipal College of Technology, Manchester.

### 387. E. Wedekind und G. L. Maiser:

**Umlagerungs-Geschwindigkeiten von Stereoisomeren, welche zugleich ein asymmetrisches Stickstoff- und Kohlenstoffatom enthalten, eine Parallele zur echten Autoracemisation stickstoff-aktiver Ammoniumsalze (56. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom<sup>1)</sup>).**

[Aus d. Chem. Institut d. Forstl. Hochschule Hann.-Münden.]  
(Eingegangen am 30. Oktober 1928.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren zeigten E. und O. Wedekind<sup>2)</sup>, daß der *N*-Äthyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester in zwei stereoisomeren Formen von verschiedener Löslichkeit, Drehung, Schmelzpunkt usw. auftritt, die den theoretisch vorauszuhenden Symbolen (+ —) und (— —) entsprechen. E. Wedekind und F. Ney<sup>3)</sup> haben dann etwas später eine homologe Reihe von Salzen der genannten Art dargestellt und die Stabilitäts-Verhältnisse der isomeren Salzpaare qualitativ untersucht. Das Anfangsglied dieser Reihe, der *N*-Methyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester, existiert nur in einer Form (das zu erwartende Isomere ist infolge der großen Beweglichkeit der Methylgruppe als äußerst unbeständig anzusehen). Die Isomerie tritt erst bei den Homologen auf. Von diesen sind der *N*-Äthyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester und das *N*-Propyl-Derivat annähernd gleich beständig, da keine Umlagerungs-Erscheinungen festgestellt werden konnten. Erst bei dem Isopropyl-Derivat traten Stabilitäts-Unterschiede deutlich hervor, die auch bei den höheren Homologen, den *N*-Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- usw. Salzen, mehr oder weniger stark bemerkbar waren. Diese Beobachtungen hatten seinerzeit zu der Erkenntnis geführt, daß erst mit Verzweigung der Kette bzw. mit merklicher Erhöhung des Gruppengewichts die Beständigkeit der einen Modifikation erheblich sinkt. Obwohl schon damals erkannt wurde, daß die Umlagerungs-Geschwindigkeit in die stabilen Formen von der Natur der benutzten Lösungsmittel abhängt, so waren doch noch

<sup>3)</sup> vergl. Hendricks, Ztschr. Kryst. **66**, 131 [1927]; Hettich, Schleede und Schneider, Naturwiss. **16**, 547 [1928]; Lonsdale, Phil. Mag. [VII] **6**, 433 [1928].

<sup>1)</sup> Die letzte (55.) Mitteilung, s. B. **61**, 1364ff. [1928].

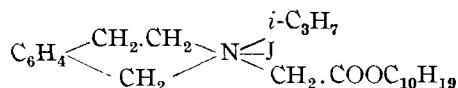
<sup>2)</sup> vergl. B. **41**, 456ff. [1908].

<sup>3)</sup> vergl. B. **42**, 2130ff. [1909] und B. **45**, 1298ff. [1912].

keine exakten kinetischen Messungen hierüber angestellt worden. Auch fehlte es noch an erkennbaren Regelmäßigkeiten über die Abhängigkeit von der Natur der Medien: Diese Feststellungen sind aber wichtig für die Deutung des Mechanismus der Umlagerungs-Erscheinung, namentlich zum Vergleich mit den entsprechenden Erscheinungen der echten Autoracemisation, von optisch-aktiven asymmetrischen Ammoniumsalzen, über die wir letzthin berichteten<sup>4)</sup>.

Wir haben uns deswegen die Aufgabe gestellt, diese Umlagerungs-Erscheinungen kinetisch zu studieren, besonders in Abhängigkeit von der Natur der Lösungsmittel und des Anions. Es galt zunächst, aus der oben angeführten homologen Reihe das geeignetste und am besten zugängliche Isomeren-Paar auszuwählen. Wir entschlossen uns, das Isopropyl-Derivat, und zwar den labilen *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester vom Schmp. 146–148<sup>0</sup> und der spezif. Drehung  $[\alpha]_D^{25} = -39.3^0$  unseren Untersuchungen zugrunde zu legen.

Die beiden isomeren Jodide



sind zwar damals isoliert, aber aus Mangel an Material nicht näher studiert worden. Eine eingehende Untersuchung, die seinerzeit bereits in Aussicht genommen wurde, erschien auch aus diesem Grunde durchaus angezeigt.

Die Ausbeuten an der erforderlichen Tertiärbase, dem Isopropyl-tetrahydro-isochinolin sind zwar recht schlecht, da man immer noch auf die veraltete, durchaus unergiebigere Methode der Hydrierung des Isochinolin-Jodisopropylats mit Zinn- und Salzsäure angewiesen war. Merkwürdigerweise hatten wir nämlich einen völligen Mißerfolg bei dem Versuch, das jetzt durch die modernen Hydrierungsmethoden viel leichter zugängliche Tetrahydro-isochinolin mit Isopropyljodid umzusetzen: das primäre Reaktionsprodukt, das im wesentlichen aus dem jodwasserstoffsäuren *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinolinium bestehen sollte, verwandelte sich nämlich jedesmal beim Alkalisich-machen in eine braunschwarze Schmiere, aus der nicht die geringste Menge der gewünschten Tertiärbase isoliert werden konnte.

Darstellung und Trennung der beiden isomeren Jodide verlief im übrigen nach den Angaben von E. Wedekind und F. Ney; lediglich die Angaben über Zersetzungspunkt und spezif. Drehung sind in Bezug auf die Zugehörigkeit zum hoch- bzw. niedrighschmelzenden Salz (Schmp. 146–148<sup>0</sup>) zu vertauschen. Dieses ist das leichter lösliche und umlagerungsfähigere, während das hochschmelzende Jodid (Schmp. 161<sup>0</sup>) das schwerer lösliche ist.

In Bezug auf den Einfluß der Lösungsmittel auf die Umlagerungs-Fähigkeit des niedrighschmelzenden Salzes, das von jetzt ab der Kürze halber als  $\alpha$ -Salz bezeichnet werden soll, haben wir Folgendes beobachtet: Die Umlagerung des  $\alpha$ -Salzes wird danach lediglich in Methyl- und Äthylalkohol bewirkt (Wasser mußte wegen der Schwerlöslichkeit der Salze ausscheiden). Aceton<sup>5)</sup> und Chloroform<sup>5a)</sup> sind ohne Wirkung auf die

<sup>4)</sup> E. Wedekind und G. Maiser, B. **61**, 1364ff. [1928].

<sup>5)</sup> Das Verhalten der Lösungsmittel Alkohol und Aceton in Bezug auf die Umlagerung ist beim *N-n*-Butyl-tetrahydro-chinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester merkwürdigerweise direkt umgekehrt (vergl. Wedekind und Ney, a. a. O.).

<sup>5a)</sup> Andere Lösungsmittel kommen praktisch nicht in Betracht.

Umlagerung des  $\alpha$ -Salzes; es konnte auch bei längerer Versuchsdauer stets unverändert wiedergewonnen werden.

Diese Feststellung scheint uns im Hinblick auf den oben angedeuteten Nebenzweck unserer Untersuchungen von Bedeutung zu sein, denn in Aceton bleibt, wie kürzlich gezeigt wurde, auch die Autoracemisierung des aktiven *N*-Methyl-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides aus. Daß Chloroform nicht umlagernd wirkt, läßt darauf schließen, daß das  $\alpha$ -Salz in diesem Lösungsmittel keinen Zerfall erleidet. Diese Beständigkeit in Chloroform wurde durch zeitliche Messungen des elektrischen Leitvermögens in diesem Medium bestätigt. Die Leitfähigkeit blieb auch bei längerer Versuchsdauer durchaus konstant.

Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu demjenigen des aktiven *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides und läßt den Schluß zu, daß bei diesem Salz die beobachtete Autoracemisation in Chloroform, die wir kürzlich<sup>6)</sup> auf spontanen Zerfall zurückführen konnten, nicht durch eine rein stereochemische Umwandlung überlagert wird.

Über die Ergebnisse der kinetischen Messungen der Umlagerung des  $\alpha$ -Jodides in das  $\beta$ -Jodid ist Folgendes anzuführen: Zunächst haben wir uns davon überzeugt, daß das hochschmelzende Jodid in sämtlichen, in Betracht kommenden Lösungsmitteln sich auch bei längerer Versuchsdauer nicht ändert. Die kinetischen Messungen wurden ausschließlich in reinem Methylalkohol vorgenommen, und zwar bei 25°. Die Umlagerungsgeschwindigkeit gehorcht streng dem Gesetz der monomolekularen Reaktion. Die Geschwindigkeits-Konstante ergab sich im Mittel zu  $k = 0.0050$ ; dieselbe zeigt keinen Gang, entsprechend den Erfahrungen bei der Autoracemisation des aktiven *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides. Die Geschwindigkeit der Umlagerung als solche ist ungefähr 10-mal so klein wie die der Autoracemisation des eben erwähnten aktiven Jodides. Der Temperatur-Koeffizient der Umlagerung (Intervall 25–35°) ergab sich zu 2.31, also nur wenig höher als der Temperatur-Koeffizient der Racemisation des stickstoff-aktiven Salzes.

Es schien uns nun noch von Wichtigkeit zu sein, zu prüfen, ob das Halogen bei der Umlagerungs-Erscheinung eine entscheidende Rolle spielt oder nicht, trotzdem ein Zerfall, wie bereits hervorgehoben, als Ursache der Erscheinung nicht in Betracht kommt. Zu diesem Zweck wurden die Nitrate der isomeren *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-*l*-menthylester hergestellt, welche im Gegensatz zu dem nicht krystallisierenden Nitrat des *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-isochinoliniums ganz ausgezeichnet krystallisieren.

Zunächst ist zu bemerken, daß sich die Isomerie auch in den Nitraten erhält, und zwar entspricht dem niedrigschmelzenden Jodid auch ein niedrigschmelzendes Nitrat, ebenso dem hochschmelzenden Jodid ein hochschmelzendes Nitrat. Im Gegensatz zu dem Verhalten des Jodides erleidet das Nitrat ( $[\alpha]_D = -66.61^\circ$ ) in sämtlichen, in Betracht kommenden Lösungsmitteln keine zeitliche Drehungsänderung; dasselbe gilt natürlich auch für das  $\beta$ -Nitrat ( $[\alpha]_D = -20.3^\circ$ ).

<sup>6)</sup> B. 61, 1365 [1928]; im Gegensatz zu der echten Autoracemisation, die in Wasser und Alkohol nachgewiesen wurde.

Es ergibt sich nun in Analogie zu dem Verhalten des aktiven *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinoliniumjodides, daß das Vorhandensein von Halogen als Anion für das Eintreten der Umlagerung in das hochschmelzende Salz in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln notwendig ist. Diese Feststellung, welche gut zu dem optischen Verhalten der entsprechenden Salze der aktiven *N*-Methyl-*N*-allyl-tetrahydro-chinolinium-Base paßt, scheint uns bemerkenswert zu sein, da hierin eine nicht zu erwartende Analogie zu den Erfahrungen bei der unechten Racemisation der früher studierten aktiven Ammoniumsalze vorliegt, die ausschließlich auf Zerfall beruht.

Damit ist bewiesen, daß das Halogen am Stickstoff, selbst wenn es in dissoziierenden Lösungsmitteln weitergehend abdissoziiert ist, eine Lockerung des Moleküls bewirkt, welche bei gewissen, nicht zerfallenden, asymmetrischen Ammoniumsalzen zur Racemisation, bzw. zur stereochemischen Umlagerung, führt.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs — wenigstens in Bezug auf die Autoracemisation bei gewöhnlicher Temperatur — durchaus ähnliche Regeln bestehen. P. Walden hat bekanntlich feststellen können, daß die eigentlichen Autoracemisations-Erscheinungen bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich eintreten, wenn sich an den betreffenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen Halogen befindet.

Waldens<sup>7)</sup> Beobachtungen erstreckten sich auf die aktiven Chlor- und Brombernsteinsäuren und deren Ester. Von anderen Abkömmlingen, die an Stelle von Halogen ein anderes Atom oder Radikal enthalten, ist nicht die Rede. Die flüssigen Brombernsteinsäure-ester verlieren ihre Drehung im freien Zustande, allerdings außerordentlich langsam: Für einen Drehungsabfall des *d*-Brombernsteinsäure-dimethylesters von +55.0<sup>o</sup> auf +5.3<sup>o</sup> waren bei Zimmer-Temperatur mehr als 11 Jahre erforderlich; für die entsprechenden *l*-Chlorbernsteinsäure-dimethylester für einen Drehungsabfall von —52.92<sup>o</sup> auf —52.0<sup>o</sup> 5 Jahre.

Anders gestalten sich die Racemisierungs-Geschwindigkeiten, wenn die genannten Ester in Lösungsmitteln polarisiert werden. Hier zeigt sich, wie bei den aktiven Ammoniumsalzen, eine starke Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels. Einige sind ohne merklichen Einfluß, wie Methylalkohol<sup>8)</sup>, andere wirken beschleunigend, wie Nitro-benzol, Aceton und andere Ketone, während wieder andere sogar hemmend auf den Vorgang einwirken, wie z. B. Benzol und Acetal.

Wie man sieht, auch hier im Prinzip eine Analogie zu der Wirkung der Medien auf aktive Ammoniumsalze und nur abweichend in Bezug auf die für eine Beschleunigung bzw. Hemmung in Betracht kommenden Lösungsmittel. Besonders auffallend ist in dieser Beziehung das entgegengesetzte Verhalten von Aceton, welches die Lebensdauer aktiver Brombernsteinsäure-ester auf einige Stunden herabmindert, während dasselbe Lösungs-

---

<sup>7)</sup> vergl. P. Walden, „Optische Umkehrungs-Erscheinungen“, Braunschweig 1919, S. 168.

<sup>8)</sup> vergl. den oben erwähnten Einfluß von Methylalkohol bzw. Aceton auf die Umlagerungs-Fähigkeit beim *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester und das Verhalten dieser Lösungsmittel bei der Umlagerung des *N*-*n*-Butyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-*l*-menthylesters, das gerade entgegengesetzt ist.

mittel die Racemisierung bzw. Umlagerung der in unseren Arbeiten erwähnten aktiven Salze praktisch verhindert.

Schon Walden betonte mit Recht, daß derartige Verhältnisse an die Wirkung der Lösungsmittel bei den Tautomerie-Erscheinungen erinnern. Über die ausschlaggebende Bedeutung des Halogens am asymmetrischen Zentrum hat er sich dagegen theoretisch nicht geäußert<sup>9)</sup>. Die Aufklärung nach dieser Richtung, sowohl in der Reihe des asymmetrischen Kohlenstoffs, wie des asymmetrischen Stickstoffs muß späteren eingehenden Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Ganz allgemein möge noch zum Verständnis der hier behandelten Vorgänge daran erinnert werden, daß es sich sowohl bei der Racemisierung, wie bei der Umlagerung um freiwillig verlaufende, arbeit-leistende Vorgänge handelt; die labilen aktiven Formen sind von vornherein geneigt, durch Energie-Abgabe unter intermolekularer Verschiebung in den beständigsten Zustand überzugehen, den bei den einfachen aktiven Salzen der Racemzustand repräsentiert. Demgemäß ist die Wirkung der verschiedenen Medien ausschließlich auf die Geschwindigkeit der betreffenden Vorgänge eingestellt und kann somit in das große Kapitel der Kontakt- bzw. katalytischen Vorgänge eingereiht werden. Die einzelnen Salze — auch solche, die einer homologen Reihe angehören — zeigen gegen ein und dasselbe Medium ein spezifisches Verhalten, so daß im allgemeinen nicht von einer Regelmäßigkeit der Wirkung der in Betracht kommenden Lösungsmittel die Rede sein kann.

In den früheren Veröffentlichungen wurde gezeigt, daß bei diesen Umlagerungs-Erscheinungen die labilen Formen stets rechtsdrehende Ammonium-Komplexe enthalten, welche entsprechend dem Schema:  $N + \dots C - \rightarrow N - \dots C -$  in die stabilen Formen mit linksdrehendem Stickstoff übergehen, der nach Abstoßung des kohlenstoff-aktiven Anteils direkt nachgewiesen wurde. Hierzu wurde seinerzeit folgende Erklärung gegeben: Der Einfluß des linksdrehenden, asymmetrischen Kohlenstoffatoms ist in den labilen Formen so vorherrschend, daß die Tendenz<sup>10)</sup> besteht, den rechts-

<sup>9)</sup> Einer Privatmitteilung des Hrn. Kollegen Walden, an den der eine von uns sich vor der Drucklegung dieser Arbeit wandte, ist für das hier behandelte Problem folgende Ansicht zu entnehmen: „Eine eindeutige, allgemeingültige Erklärung für die echte Autoracemisierung gibt es zur Zeit nicht. Das Gemeinsame der beschriebenen Beobachtungen ist der besondere Fall des asymmetrischen aktiven N-Atoms, das als Kation, also unter Abgabe eines Elektrons, zeitweilig (vielleicht bis zur Solvation) ungesättigt wird. Dieser ungesättigte Zustand tritt mit verschiedener Leichtigkeit und in verschiedenem Grade ein, je nach der Natur des Ionisators einerseits und der Natur des Anions andererseits. Die Halogene neigen nun zur Elektronen-Aufnahme (bzw. Anionen-Bildung), die  $NO_3$ -Gruppe entsprechend weniger. Die Abtrennung des Elektrons vom N-Atom wird naturgemäß zu einem ungesättigten Zustand führen, wenn keine Solvation desselben vorliegt; dabei tritt eine Verzerrung der Elektronen-Bahnen ein, so daß der Racemisierungsvorgang  $2[N \dots (d)] \rightarrow N \dots (d) + N \dots (l)$  möglich wird. Erklärungen auf Grund intermediärer Enolisierung (vergl. z. B. P. A. Levene und R. P. Steiger, Journ. biol. Chem. **76**, 299 [1928]) kommen für die vorliegenden Fälle natürlich nicht in Betracht.

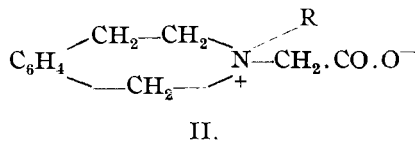
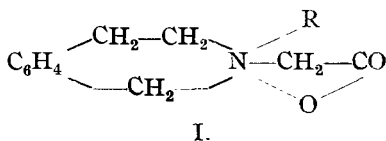
<sup>10)</sup> Diese Tendenz ist bei den einzelnen Salzen verschieden stark, und zwar, wie früher gezeigt wurde, in deutlicher Abhängigkeit von der Natur des am Stickstoff haftenden Alkylradikals: bei Anwesenheit von Methyl ist sie z. B. außerordentlich groß, während Äthyl und *n*-Propyl ein Minimum bewirken. Der Ersatz von *n*-Propyl durch Isopropyl (bzw. höhere Homologe) führt hingegen in geeigneten Lösungsmitteln zu meßbaren Umlagerungs-Geschwindigkeiten.

drehenden Stickstoff in die entgegengesetzte Schraubenrichtung zu drängen. Diese Auffassung, die in der Zwischenzeit keinen Widerspruch gefunden hat, kann nun dahin ergänzt werden, daß die verschiedenen Lösungsmittel die Geschwindigkeit dieses Vorganges in unterschiedlichem Tempo beschleunigen bzw. hemmen<sup>11)</sup>: für den Einfluß der Medien auf die Geschwindigkeit der echten Autoracemisation gewisser aktiver Ammoniumsalze gilt dasselbe, nur fehlt hier der bestimmende Einfluß eines kohlenstoffaktiven Bestandteils.

Zum Schluß sei noch eine ergänzende Beobachtung über das eigenartige Verhalten der schon von E. Wedekind und F. Ney beschriebenen Betaine angeführt. Diese entstehen durch eine Art Selbstverseifung, wenn man die *N*-Alkyl-tetrahydro-chinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthyl-ester mit Silberoxyd behandelt, wobei als Zwischenprodukt die freie Ammoniumbase angenommen wurde. Hierbei wird der Menthylrest abgespalten, und es hinterbleibt das Betain mit einer +- bzw. -Drehung, je nachdem man von dem Typus (N + C-) oder (N - C-) ausgegangen war.

Diese Betaine verlieren nun die Drehung besonders schnell, und es erschien uns darum von Interesse, auch bei diesem Autoracemisationsvorgang einen etwaigen Einfluß des Lösungsmittels festzustellen. Es ergab sich, daß hier selbst dasjenige Lösungsmittel Drehungsverlust bewirkt, das bei den Jodiden ohne Einfluß ist, nämlich Aceton; aber es ist bemerkenswert, daß die Racemierungs-Geschwindigkeit in Aceton merklich geringer ist als in Alkohol.

Diese Betaine sind die einzigen stickstoff-aktiven Formen, die Racemisierung erleiden, ohne Halogen zu enthalten. Ob die eigenartige Natur der Betaine hierfür verantwortlich zu machen ist, läßt sich zurzeit nicht entscheiden. Wedekind und Ney<sup>12)</sup> haben seinerzeit, den damals herrschenden Anschauungen entsprechend, ihr Betain nach I formuliert; wir möchten uns jetzt den Ansichten von P. Pfeiffer<sup>13)</sup> anschließen, indem wir unseren Betainen die Formel II zuerteilen, obwohl die von Pfeiffer besonders hervorgehobenen Gründe sterischer Natur hier nicht ausschlaggebend sein dürften.



### Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Trennung der beiden *N*-Isopropyl-tetrahydroisochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester.

Der Versuch, durch Einwirkung von Isopropyljodid auf Tetrahydroisochinolin das erforderliche Tetrahydroisochinolin-Jodisopropylat zu erhalten, schlug fehl, da sich

<sup>11)</sup> Der Vergleich mit der Wirkung eines Katalysators liegt wiederum nahe, nur ist das Mengenverhältnis von Substrat und Katalysator ungefähr umgekehrt, wie bei echten katalytischen Vorgängen. <sup>12)</sup> B. 45, 1299 [1912].

<sup>13)</sup> „Zur Theorie der Betaine“, B. 55, 1762 ff. [1922].

stets beim Freinachen des Basen-Gemisches durch Alkali ein harziger Niederschlag an den Gefäßwänden absetzte, aus dem keine Tertiärbase zu gewinnen war.

Die Darstellung des Isochinolin-Jodisopropylates, sowie des *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinolins verlief nach der bekannten Methode<sup>14)</sup>.

Auch die Gewinnung der Verbindung mit Jod-essigsäure-menthyl-ester verlief nach den Angaben von E. Wedekind und F. Ney<sup>11)</sup>. Es ist lediglich zu bemerken, daß bei wiederholten Versuchen stets das hochschmelzende Jodid das schwerer lösliche war und das niedrigschmelzende das leichter lösliche. Das schwerer lösliche Jodid ( $\beta$ -Jodid) hatte den Schmp. 161<sup>o</sup>, das leichter lösliche den Schmp. 146—148<sup>o</sup>.

Die Polarisation der beiden Jodide ergab folgende Werte:

Polarisation in Aceton (10 ccm Aceton, 1-dm-Rohr, 25<sup>o</sup>):

Hochschmelzendes Jodid =  $\beta$ -Jodid<sup>15)</sup>: 0.0576 g Subst.:  $\alpha = -0.10^o$ ,  $[\alpha]_D = -18.45^o$ .

Niedrigschmelzendes Jodid =  $\alpha$ -Jodid<sup>15)</sup>: 0.0688 g Subst. =  $\alpha = -0.27^o$ ,  $[\alpha]_D = -39.25^o$ .

Eine zur Kontrolle wiederholte Darstellung und Fraktionierung der Jodide ergab bei der Polarisation dieselben Ergebnisse.

Polarisation in Methanol (10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, 25<sup>o</sup>):

$\beta$ -Jodid (Schmp. 161<sup>o</sup>): 0.0830 g Subst.:  $\alpha = -0.17^o$ ; nach 2 Stdn.  $\alpha = -0.17^o$ , also unverändert.  $\alpha$ -Jodid (Schmp. 146—148<sup>o</sup>) 0.0524 g Subst.:  $\alpha = -0.16^o$ ; nach 2 Stdn.  $\alpha = -0.09^o$ .

Der Winkel von 0.09<sup>o</sup> entspricht einem  $[\alpha]_D = -17.17^o$ , ist also annähernd gleich der spezif. Drehung des hochschmelzenden Jodides ( $[\alpha]_D = -18.45^o$ ). Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hatte das zurückgebliebene Jodid den Schmp. 161<sup>o</sup>. Es hatte sich also das niedrigschmelzende Jodid in das hochschmelzende verwandelt.

$\beta$ -Jodid (Schmp. 161<sup>o</sup>) (10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, 25<sup>o</sup>): 0.0683 g Subst.: Anfangswert:  $\alpha = -0.12^o$ ; nach 48 Stdn.  $\alpha = -0.12^o$ , also unverändert.

Kinetische Messungen an dem  $\alpha$ -Jodid (0.1120 g Subst., Schmp. 146—148<sup>o</sup>, 20 ccm Methanol, 2-dm-Rohr, 25<sup>o</sup>):

t	$\alpha$	$1/t \log \alpha_1/\alpha_2$
0'	—0.43 <sup>o</sup>	—
57'	—0.40 <sup>o</sup>	0.00055
156'	—0.38 <sup>o</sup>	0.00056
213'	—0.35 <sup>o</sup>	0.00058
278'	—0.32 <sup>o</sup> <sup>16)</sup>	—
	im Mittel	0.00056

#### Bestimmung des Temperatur-Koeffizienten.

$\alpha$ -Jodid (0.855 g Subst., Schmp. 146—148<sup>o</sup>, 20 ccm Methanol, 2-dm-Rohr, 35<sup>o</sup>).

t	$\alpha$	$1/t \log \alpha_1/\alpha_2$
0'	—0.34 <sup>o</sup>	—
32'	—0.31 <sup>o</sup>	0.00138
66'	—0.28 <sup>o</sup>	0.00128
86'	—0.26 <sup>o</sup>	0.001375
	im Mittel	0.00133

bei 25<sup>o</sup> (s. o.) = 0.00056

<sup>14)</sup> vergl. E. Wedekind und F. Ney, B. 45, 1306ff. [1912].

<sup>15)</sup> Wedekind und F. Ney fanden für das hochschmelzende Jodid  $[\alpha]_D = -40.12^o$ , für das niedrigschmelzende  $[\alpha]_D = -12.54^o$ .

<sup>16)</sup> Drehung des hochschmelzenden Jodides.

Der Temperatur-Koeffizient (Intervall 25—35°) berechnet sich demnach zu **2.31**.

#### Zeitliche Polarisationen in Chloroform.

$\beta$ -Jodid (20 ccm Chloroform, 2-dm-Rohr, 25°): 0.1088 g Sbst.:  $\alpha = -0.16^\circ$ , nach 2 Tagen  $\alpha = -0.16^\circ$ ; unverändert.  $\alpha$ -Jodid: 0.0765 g Sbst.:  $\alpha = -0.28^\circ$ , nach 2 Tagen  $\alpha = -0.28^\circ$ ; unverändert.

#### Messung des elektrischen Leitvermögens in Chloroform (bei 25°).

$\beta$ -Jodid (Konzentration 1:250):  $\kappa = 0.000597$ : konstant. Zeitdauer 48 Stdn.  
 $\alpha$ -Jodid:  $\kappa = 0.00056$ : konstant. Zeitdauer 48 Stdn.  $\beta$ -Jodid: Konzentration: 0.0974 g, gelöst in 25 ccm Chloroform.  $\kappa = 0.000313$ ; konstant. Zeitdauer 24 Stdn.  $\alpha$ -Jodid: Konzentration: 0.0814 g, gelöst in 25 ccm Chloroform.  $\kappa = 0.000222$ ; konstant. Zeitdauer 24 Stdn.

#### Kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmungen in *p*-Toluidin (Konstante = 52).

$\alpha$ -Jodid: 0.0937 g Sbst. in 13.45 g *p*-Toluidin: Depression: 0.465°, Mol.-Gew. Gef. 480.0, ber. 502.93.  $\beta$ -Jodid: 0.0332 g Sbst. in 15.63 g *p*-Toluidin: Depression: 0.46°, Mol.-Gew. gef. 529.0, ber. 502.93.

#### *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumnitrat-essigsäure-*l*-menthylester.

Zu konzentrierten Lösungen von je 1.5 g *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinoliniumjodid-essigsäure-*l*-menthylester in Aceton wurden konzentrierte Lösungen von je 0.324 g Silbernitrat in Methanol gegeben. Darauf wurde vom ausgefallenen Jodsilber abfiltriert und das überschüssige Lösungsmittel bei niedriger Temperatur im Vakuum abgedampft. Die Nitrate kristallisierten ausgezeichnet. Das aus dem niedrigschmelzenden Jodid gewonnene Nitrat hatte den Schmp. 125—127°, das aus dem hochschmelzenden Jodid gewonnene Nitrat den Schmp. 153—155°.

Hochschmelzendes Nitrat: 0.1180 g Sbst.: 6.48 ccm N (17°, 751 mm).  
 $C_{24}H_{38}N_2O_5$ . Ber. N 6.40. Gef. N 6.39.

Niedrigschmelzendes Nitrat: 0.1070 g Sbst.: 6.0 ccm N (18°, 751 mm).  
 $C_{24}H_{38}N_2O_5$ . Ber. N 6.40. Gef. N 6.52.

Die Polarisation der beiden Nitrate ergab folgende Werte:

Niedrigschmelzendes Nitrat (10 ccm Methanol, 1-dm-Rohr, 25°): 0.0670 g Sbst.:  $\alpha = -0.23^\circ$ , wonach  $[\alpha]_D = -66.0^\circ$ . Nach 24 Stdn.  $[\alpha]_D = -66.0^\circ$ , unverändert.

Hochschmelzendes Nitrat: 0.0591 g Sbst.:  $\alpha = -0.12^\circ$ ;  $[\alpha]_D = -20.3^\circ$ . Nach 48 Stdn.  $\alpha = -0.12^\circ$ , unverändert. Die Polarisation der beiden Nitrate in Chloroform und Aceton ergab ebenfalls zeitliche Konstanz der Drehung.

#### *N*-Isopropyl-tetrahydro-isochinolinium-essigsäure-betain<sup>17)</sup>.

Entsprechend den Angaben von E. Wedekind und F. Ney (s. oben) wurden methylalkoholische Lösungen der isomeren Jodide mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, die Lösungen mit etwas Tierkohle entfärbt, filtriert, ausgeäthert und polarisiert.

<sup>17)</sup> Wie die meisten Betaine dieser Reihe, ist auch das Isopropyl-Derivat hygroskopisch und läßt sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen.



## Zeitliche Polarisation des Betains.

in Aceton (10 ccm Aceton, 1-dm-Rohr, 25°)	und	in Methanol (20 ccm Methanol, 2-dm-Rohr, 25°)
0' — 0.18 <sup>0</sup>		0' — 0.70 <sup>0</sup>
30' — 0.16 <sup>0</sup>		20' — 0.65 <sup>0</sup>
70' — 0.12 <sup>0</sup>		38' — 0.50 <sup>0</sup>
120' — 0.09 <sup>0</sup>		—

Die Drehungsabnahme in Methanol findet also merklich schneller statt als in Aceton.

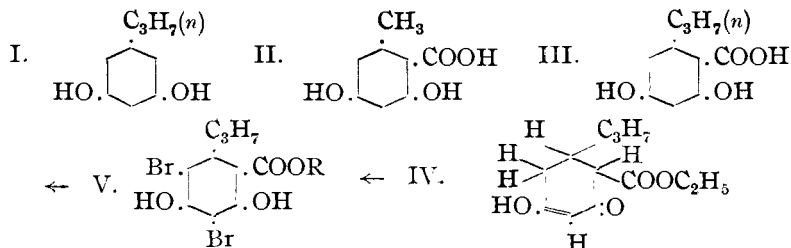
### 388. Adolf Sonn: *Synthese der Divarsäure* (6. Mitteilung über Flechtenstoffe).

[Aus d. Chem. Institut d. Univ. Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 29. Oktober 1928.)

Aus der Flechtenart *Evernia divaricata* bzw. *Evernia illyrica* hat O. Hesse<sup>1)</sup> eine Säure der Zusammensetzung  $C_{21}H_{24}O_7$  isoliert, die er *Divaricatsäure* nannte. Sie erwies sich als ein Didepsid: Bei der Hydrolyse zerfiel sie in eine Phenol-carbonsäure  $C_{10}H_{12}O_4$  (*Divarsäure*) und einen Mono-methyläther  $C_{11}H_{14}O_4$  dieser Säure (*Divaricatsäure*). Aus beiden Säuren entstand beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure ein zweiwertiges Phenol der Zusammensetzung  $C_9H_{12}O_2$ : *Divarin*. Da das *Divarin* ähnliche Farbreaktionen wie das *Orcin* gab, erteilte Hesse<sup>1)</sup> ihm die Formel I. Diese Vermutung ist durch die Synthese bestätigt worden<sup>2)</sup>. Danach lag es nahe anzunehmen, daß der *Divarsäure*, der Struktur der *Orsellinsäure* (II) entsprechend, die Formel III zukäme. Durch den künstlichen Aufbau, der analog der vor kurzem beschriebenen Synthese<sup>3)</sup> der *Orsellinsäure* durchgeführt wurde, ließ sich diese Annahme sicherstellen.

An  $\alpha, \beta$ -*n*-Hexen- $\alpha$ -carbonsäure-ester (aus  $\alpha$ -Brom-*n*-capronsäure-ester durch Erhitzen mit Diäthyl-anilin dargestellt) wurde Acetessig-ester angelagert und der entstandene *n*-Propyl-dihydro-resorcin-carbonsäure-ester (IV) mittels Broms dehydriert, wobei gleichzeitig 2 Atome Brom in den Kern eintraten. Die Di-brom-divarsäure (V, R=H) wurde aus dem Ester durch Behandlung mit kalter konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur erhalten. Durch Schütteln dieser Dibrom-divarsäure mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladium-Calciumcarbonat ersetzte man schließlich die beiden Brom-Atome durch Wasserstoff. Die erhaltene Säure (III) wies alle Eigenschaften der natürlichen *Divarsäure* auf.



<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 83, 24 [1911].

<sup>2)</sup> Sonn und Scheffler, B. 57, 959 [1924]; F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. [2] 108, 275 [1924].

<sup>3)</sup> Sonn, B. 61, 926 [1928].