

33. Ad. Claus: Zur Kenntniss der Chinolinreaktionen.

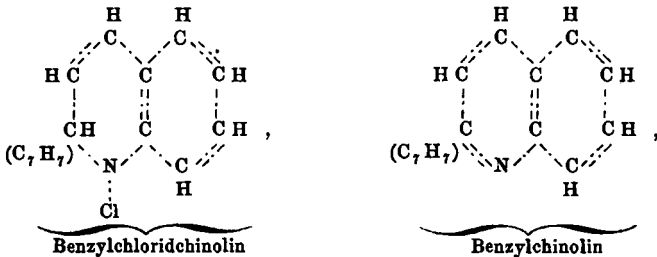
(Erwiderung.)

(Eingegangen am 14. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

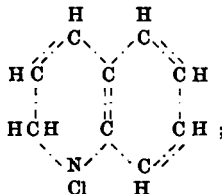
In dem neuesten, mir soeben zugekommenen Heft dieser Berichte finde ich auf S. 2310 einen Aufsatz, in welchem von Hrn. Krakau meine neuliche Mittheilung über Chinolin besprochen wird, dem gegenüber mir einige Worte der Erwiderung nicht ganz überflüssig zu sein scheinen.

Zunächst ist es mir unerfindlich, inwiefern unsere neuliche Arbeit Hrn. Krakau zum Aussprechen der tiefen Sentenz Veranlassung geben konnte, „dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des Hrn. Wischnegradzky manche Gelehrte vor zu eifertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon längst vollbracht worden sind, bewahren würden!“ Denn von unserer Arbeit, welche die Thatsache constatirt, dass aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins, wie durch Kali und Ammoniak, so auch durch Silberoxyd dieselben Basen erhalten werden und dass die halogenwasserstoffsäuren Salze dieser Basen mit den ursprünglichen Additionsprodukten identisch sind, — wird doch wohl Niemand, auch Hr. Krakau nicht, behaupten wollen, dass sie schon vor uns von Jemandem „vollbracht worden ist!“ Ich kann mir den oben citirten Ausspruch des Hrn. Krakau nur aus der Furcht dieses Herren entspringen denken, dass seinem Freund W. die Priorität für die Untersuchung der Wasserstoffaddition zum Chinolin verloren ginge; und in dieser Beziehung muss ich erwähnen, dass mir, als ich den betreffenden Versuch in Gemeinschaft mit Hrn. Himmelmann anstellte, nicht nur die Angabe des Hrn. W., sondern ebenso bekannt war, dass schon vor ihm Herr Königs in saurer Lösung und noch früher Hr. Williams (diese Berichte XI, 517) mit Natriumamalgam, also in alkalischer Lösung, die Reduktion des Chinolins ausgeführt hatten. Da mir aber eine genauere Beschreibung des Verlaufs der Reaktion sowie der entstehenden Produkte in unsern deutschen Journalen nicht zugänglich war, so überzeugte ich mich selbst durch den Versuch, ob eine solche Wasserstoffaddition wirklich so leicht — und darum handelte es sich für mich wesentlich — erfolgt. — Dass mich diese Frage gerade deshalb so sehr interessirte, weil ich die Addition der Halogenalkyle als mit der Wasserstoffaddition analog verlaufend vermuthete, wird wohl, ausser Herrn Krakau, Niemandem so leicht entgangen sein, der den darauf bezüglichen Passus meiner Mittheilung (S. 2048) aufmerksam zu lesen sich die Mühe gegeben hat; und ich wollte bei meiner Notiz — wie ausdrücklich hervorgehoben ist — vor der Hand, ebenso wie auch noch heute, Spekulationen zur Erklä-

rung der von uns neu beobachteten Beziehungen noch vermeiden, weil die bis heute vorliegenden Thatsachen mir dazu noch keine genügend sichere Basis zu bieten dünken! — Jedenfalls ist die von Hrn. Krakau — ich muss wohl sagen unberufener Weise — gegebene Erklärung die am nächsten liegende, die sich wohl einem Jeden zuerst aufdrängen muss und die es auch in der That war, welche mein besonderes Interesse für andere Additionsreaktionen des Chinolins erweckt hat; allein wenn Hr. Krakau meint, dass diese Erklärung mit der üblichen „Auffassung“ des Chinolins und seiner Beziehungen in Einklang stände — wie er mich belehren zu wollen scheint — dann dürfte ihm doch anzurathen sein, sieh seine Behauptungen vorher noch etwas genauer anzusehen und zu überlegen; denn wenn man annimmt, dass die Addition z. B. des Benzylchlorids zum Chinolin in der Weise erfolgt, dass ein Lösen der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff und der benachbarten Gruppe CH stattfindet, dass also das Additionsprodukt und die, aus ihm durch Entziehen von Salzsäure entstehende, Base den folgenden Strukturen:



entsprechen und dass die neue Base, das Benzylchinolin, ihr salzsaures Salz, das mit dem Benzylchloridadditionsprodukt identisch ist, auch dadurch bildet, dass wieder die doppelte Bindung zwischen Stickstoff und der benachbarten Gruppe C(C₇H₇) zur einfachen Bindung gelöst wird und sich Wasserstoff an Kohlenstoff und Chlor an Stickstoff anlagert, denn wird man wohl den Schluss nicht abweisen können, dass auch das Chinolin selbst sein sogenanntes salzsaures Salz in derselben Weise bildend zu betrachten ist und dass dieser Verbindung, die dann gar nicht mehr als Salz anzusprechen ist, die folgende Struktur zukommt:



Diese Auffassung des salzsauren Chinolins steht aber mit der bis heute üblichen Auffassung des Chinolins ganz gewiss nicht in Einklang und gerade diese Consequenz, die sich bei logischem Schlussfolgern nicht wohl vermeiden lässt, ist es eben gewesen, welche mich vor dem Aufstellen der, auf den ersten Blick vielleicht recht bestechend erscheinenden, Hypothese, die Hr. Krakau so ganz vertraut gegeben hat, abgeschreckt hatte.

Es kommt mir ganz gewiss nicht in den Sinn, der pietätvollen Stimmung gegen seinen verstorbenen Freund, in der Hr. Krakau seine kleine Abhandlung geschrieben hat, meine Anerkennung zu versagen; aber deshalb kann ich den in dieser Abhandlung reproducirten Ideen doch keinen grössern Werth beilegen als ihnen wirklich zukommt — nämlich den Werth von vielleicht recht geistreichen, aber immerhin noch unbewiesenen Hypothesen und einen Grund, demgegenüber die exakte, experimentelle Erforschung der bezüglichen Verhältnisse als bereits „vollbracht“ aufzugeben, kann ich nicht darin erblicken.

Freiburg i. B., 12. Januar 1881.

34. C. Böttiger: I. Ueber Oxyäthylidenbernsteinsäure.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 20. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Oxyäthylidenbernsteinsäure oder besser Methyltartronsäure wird aus der Oxyäthylidensuccinaminsäure am zweckmässigsten durch mehrstündiges Kochen mit Barytwasser bereitet. Wird etwas mehr Barythydrat, als zur Bildung des neutralen methyltartronsauren Baryums erforderlich ist, verwendet und Sorge getragen, dass die Kohlensäure der Luft nicht zur Flüssigkeit treten kann, so scheidet sich methyltartronsaures Baryum als schwerer, krystallinischer, weisser Niederschlag ab. Das Salz wird von der Flüssigkeit getrennt und mit der nöthigen Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die stark eingeeengte Lösung der Methyltartronsäure scheidet in der Kälte farblose, rhomboëdrische, kalkspatähnliche Krystalle ab, welche bei sehr vorsichtigem Anwärmen bei 178° unter stürmischer Kohlensäureentwicklung schmelzen. Wird weniger vorsichtig angewärmt, oder die Säure in ein bereits erhitztes Bad gebracht, so beginnt das Schmelzen schon bei viel niedriger Temperatur. Bei 95° wird die Säure weich, bei 124° opak und blasig. Unter allen Umständen findet aber die totale Zersetzung erst bei 178° statt. Dieselbe ist durch den Umstand charakterisirt, dass sich die Masse rasch nach dem offenen Ende der