



beschäftigt bin.

69. A. d. Claus und P. Himmelmann: Zur Reduktion des Chinolins.

[Mitgetheilt von A. d. Claus.]

(Eingegangen am 16. Februar.)

Dass wir in unserer neulichen Mittheilung über Chinolin (diese Berichte XIII, 2048) eine gelegentliche Bemerkung des Herrn Königs über die Einwirkung von Zinkstaub auf Chinolin in essigsaurer Lösung nicht citirt haben, hat Herr Königs veranlasst, uns vorzuwerfen, wir hätten seine Notiz „übersehen“ und das, was er längst vorher entdeckt habe, als eine „überraschende Entdeckung“ von uns ausgegeben! Den ersten Vorwurf hat kürzlich der eine von uns schon in einer Entgegnung gegen Herrn Krakau (diese Berichte XIV, Heft 2) als nicht zutreffend zurückgewiesen: den zweiten Vorwurf aber kann man sich wirklich nicht anders als aus einem eigenthümlichen Missverstehen unserer Worte erklären, welches durch etwas aufmerksameres Lesen unserer Notiz leicht vermieden worden wäre: Unsere Bemerkung, „die Addition von Wasserstoff zum Chinolin erfolge in überraschender Weise leicht“ bezog sich nur auf unsern Versuch mit Natriumamalgam und es ist wirklich nicht einzusehen, in wie fern sich dadurch Herr Königs in seinen Ansprüchen beeinträchtigt fühlen kann: denn ebensowenig einerseits die Anwendung von Zinkstaub und Essigsäure zur Erzielung der Reduktion auf einen besonders leichten Verlauf derselben (und nur darum handelte es sich für uns) schliessen liess, ebensowenig lag andererseits aus der Notiz des Herrn Königs ein Anhaltspunkt für die Annahme vor, dass bei der Reduktion in alkalischer Lösung die Reaktion genau ebenso, wie in saurer Lösung erfolgen müsste. Wenn wir aber über die Reduktion des Chinolins überhaupt Citate anzuführen für nöthig gehalten hätten, dann hätten wir vor Allem die Arbeit des Herrn Williams angeben müssen, der in der That zuerst, vor Herrn Königs (vergleiche diese Berichte XI, 517), die Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf Chinolin ausgeführt hat.

In unserm Versuch haben wir übrigens eine wässrige alkoholische Lösung von Chinolin in der Kälte mit Natriumamalgam behandelt und bei dieser Reaktion, die, wenn öfters geschüttelt wird, auch bei

Anwendung grösserer Mengen Chinolin nach 10—12 Stunden beendet ist, wie es scheint, ein anderes Produkt erhalten, als das bei der heiss ausgeführten Reduktion entstehende ist. Das, wie schon gesagt, bei 95° C. schmelzende Rohprodukt zerlegt sich bei der Destillation mit Wasserdampf in einen nicht übergehenden Theil, dessen Schmelzp. vorläufig bei 123° C. gefunden wurde, während mit den Wasserdämpfen ein fester, geruchloser Körper vom Schmelzp. 76° C. übergeht. Weiter haben wir diesen Gegenstand bis jetzt nicht verfolgt, und sind auch gern bereit, denselben Herrn Königs auf seinen Wunsch ganz zu überlassen. Nur möchten wir bemerken, dass auch die Jodalkyladditionsprodukte des Chinolins, ebenso wie die daraus dargestellten alkylirten Chinoline beim Behandeln mit Natriumamalgam ebenso leicht reducirt werden, und dass wir die Untersuchung dieser Reduktionsprodukte uns vorbehalten.

Freiburg, den 14. Februar 1881.

70. F. Urech: Untersuchung der Reaktionsmasse aus Brom und Bernsteinsäureäthylester, 1 Molekül auf 1 Molekül, 50 Stunden auf 100° erwärmt.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Anlässlich einer Bestimmung der Bromirungsgeschwindigkeit des neutralen Bernsteinsäureäthylesters (diese Berichte XIII, 1693) wurde die Entstehung von Aethylbromür und Bernsteinsäure in grosser Menge neben viel weniger Bernsteinsäureanhydrid, Bromwasserstoff und zwischen 100° und 200° siedenden, ähnlich wie Bromdampf auf die Augen wirkenden Bromverbindungen beobachtet. In der Absicht, die Reaktionsvorgänge zwischen Brom und diesem Ester qualitativ und quantitativ genauer zu untersuchen, wurde ein neuer Einwirkungsversuch mit 120 g Ester und 110.4 g Brom (1 Molekül auf 1 Molekül) in zugeschmolzenem Glasgefäss und in siedendem Wasserbade unternommen, der, wenn er auch unvollständig ausfiel, zu früheren Versuchsergebnissen doch einige genauere Angaben in quantitativer Beziehung beibringt und noch mehr bessere Untersuchungen veranlassen wird.

Es war nach etwa 50stündigem Erwärmen die Reaktionsmasse nur noch hell gelbroth, ob sie bei dieser Temperatur nach noch längerem Erhitzen farblos würde, somit alles Brom in Reaktion tritt, entging leider der Feststellung infolge zufällig gehemmten Wasserzufflusses, wodurch das Bad trocken wurde, und höhere Temperatur eintrat. Die Reaktionsmasse war dann ganz farblos, im Uebrigen waren die festen Ausscheidungen von dem Aussehen, wie es in citirter Ab-