

mir erreichte specifische Gewicht von 1.395 noch nicht als die untere Grenze für die Möglichkeit einer Entzündung zu betrachten ist.

Dass die Frage der Entzündung vegetabilischer Stoffe durch Salpetersäure in Deutschland bisher in praxi immer noch als zweifelhaft betrachtet, ja sogar in verneinendem Sinne beantwortet sein soll, ist um so auffallender, als schon vor längerer Zeit dem Vorstand des hiesigen Laboratoriums, Herrn Prof. Engler, seitens eines süddeutschen Grossindustriellen über einen durch Auslaufen von Salpetersäure in Stroh und Heu verursachten Feuerschaden auf der betreffenden Fabrik authentische Mittheilung gemacht und die Gefährlichkeit der Salpetersäure unter solchen Umständen als etwas in dortiger Praxis längst Bekanntes bezeichnet worden war. Es ist kaum anzunehmen, dass derartige Fälle nur in einem einzigen Etablissement beobachtet worden sein sollen.

Vielleicht wird die von der Chemiker-Zeitung mitgetheilte Niedersetzung einer Commission zur Untersuchung dieses Gegenstandes noch weitere Beobachtungen aus der Praxis zu Tage fördern.

Karlsruhe, chem. techn. Laboratorium des Polytechnikums, den 2. März 1881.

### 113. A. Krakau: Zur Kenntniss einiger Chinolinreaktionen.

[Gegenerwiderung.]

(Eingegangen am 7. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem zuletzt erschienenen (No. 2) Hefte der Berliner Berichte ist (S. 146) eine Erwiderung des Hrn. Claus unter dem Titel: Zur Kenntniss der Chinolinreaktionen abgedruckt worden. Die in dieser Erwiderung von Hrn. Claus ausgesprochenen Meinungen veranlassen mich meine Ansichten etwas genauer darzulegen, als ich es in meiner kleinen, in diesen Berichten XIII, 2310 erschienenen Abhandlung für nöthig hielt.

Was den von mir ausgesprochenen Satz: „Dass ein eingehenderes Beachten der Arbeiten des H. Wischnegradsky manche Gelehrte vor zu eifertigen Wiederholungen der Arbeiten, die schon längst ausgeführt worden sind, bewahren würde“, anbetrifft, so muss ich erklären, dass ich damit ganz und gar nicht die ganze Untersuchung der HH. Claus und Himmelmann gemeint habe und auch gemeint haben konnte. Dieser Satz war nämlich durch folgende Stelle (S. 2048) in der Abhandlung der Herren Claus und Himmelmann hervorgerufen:

„Nur das Eine sei hier erwähnt, dass es mir wünschenswerth schien, vor Allem zu prüfen, ob das Chinolin auch für Addition

anderer Moleküle, als solcher Alkylhalogenüre, leicht zugänglich sei. In der That ist das für Wasserstoff in statu nascendi in überraschender Weise der Fall. Behandelt man Chinolin in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so verschwindet der Geruch nach Chinolin sehr schnell, die Lösung färbt sich dunkler, und wenn man dann mit Wasser versetzt, so fällt ein schwach gelb gefärbter, fester Körper heraus, der leicht in Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser ist, bei 95° C. schmilzt und mit Säuren krystallisirende Salze bildet.“

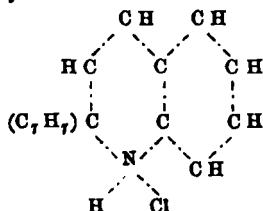
Es wird nun schwerlich Jemand aus dieser citatenlosen Stelle einen anderen Schluss ziehen, als den ich gezogen habe: Hr. Claus hätte die Arbeiten des Hrn. Wischnegradsky nicht genügend beachtet. Dass ich aber nicht der Einzige bin, der einen solchen Schluss gezogen hat, wird wohl, glaube ich, folgende Stelle der Abhandlung des Hrn. Koenigs (diese Ber. XIV, 99) beweisen können:

„Es muss einigermaßen befremden, dass die HH. Claus und Himmelmann, wie es scheint, diese Notizen von Wischnegradsky und mir, die doch in der so wenig umfangreichen Chinolinliteratur leicht zu finden waren, übersehen haben und neuerdings die „überraschende“ Entdeckung machen, dass Chinolin von nascirendem Wasserstoff mit Leichtigkeit angegriffen wird.“

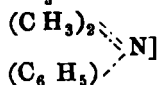
Hr. Claus denkt sich meinen Ausspruch nur aus der Furcht entsprungen, dass meinem Freunde, dem Hrn. Wischnegradsky, die Priorität für die Untersuchung der Wasserstoffaddition zum Chinolin verloren ginge. Dies ist aber nicht der Fall, was Hr. Claus schon daraus leicht ersehen könnte, dass in der Abhandlung des Hrn. Wischnegradsky, welche in den diesen Berichten XII, 1481, also schon längst in einem deutschen Journale sich befindet, ein Citat von der Arbeit des Hrn. Koenigs, der auch die Wasserstoffaddition studirte, sich vorfindet. Würde ich selbst aber in meiner kleinen Abhandlung Citate von den Arbeiten des Hrn. Koenigs u. s. w. anführen, so würde es scheinen, ich möchte Hrn. Claus darüber belehren, was ganz und gar nicht in meiner Absicht lag und liegt. Ich hatte nur die Absicht auf die Untersuchungen des Hrn. Wischnegradsky aufmerksam zu machen und seine Ansichten und also auch die Formeln, die mit seinen Experimentaluntersuchungen in Einklang stehen, zu vertheidigen.

Ich war (und bis es auch jetzt) weit entfernt zu behaupten, Hr. Claus solle die exakte experimentelle Erforschung der bezüglichen Verhältnisse als bereits „vollbracht“ aufgeben. Im Gegentheil, ich war und bin der Meinung, dass nur neue Experimentaluntersuchungen beweisen können, dass wirklich die Schlussfolgerung gerechtfertigt ist, es seien die von den HH. Claus und Himmelmann entdeckten Thatsachen gar nicht mit der üblichen Chinolin-

formel in Einklang zu bringen. Denn ich bleibe auch nach der Erwiderung des Hrn. Claus der Meinung, dass man die soeben angeführte Schlussfolgerung jedenfalls bis jetzt noch nicht als eine unanfechtbare betrachten kann, auch wenn man für das sogenannte salzsaure Salz des Benzylchinolins die Formel:



annimmt. Denn die aus den von Hrn. Claus und Himmelmann entdeckten Thatsachen sich herleitende Identität der beiden Additionsprodukte, nämlich des  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  zum  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  und des  $\text{HCl}$  zum  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}$  nöthigt nun auch dem  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ -Additionsprodukte dieselbe Struktur, wie dem  $\text{HCl}$ -Additionsprodukte zuzuschreiben, da doch Substanzen, die identisch sind, auch eine identische Strukturformel besitzen müssen. Dann ist freilich unmöglich das  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$ -Additionsprodukt, oder klarer, das von den Hrn. Claus und Himmelmann so genannte Chinolinbenzylchlorid (das eigentlich doch nur das Reaktionsprodukt des  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  auf  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  darstellt) als ein eigentliches Additionsprodukt des  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  zum  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  [ähnlich z. B. dem Additionsprodukte des  $\text{CH}_3\text{J}$  zum



anzusehen; sondern man muss vielmehr dieses sogenannte Chinolinbenzylchlorid auch als ein salzsaures Salz ansehen, was nun leicht seine Identität mit dem salzsauren Salze des Benzylchinolins erklären würde. Die Bildung eines salzsauren Salzes während der Reaktion des  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  auf  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  würde sich nun aber vielleicht durch folgende Hypothese erklären lassen: nämlich dass während der Einwirkung des  $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$  auf  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$  aller Wahrscheinlichkeit nach eine Wanderung der  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Gruppe vom N zum C, und eines H-Atomes vom C zum N vor sich geht, ähnlich, wie bei der von Hrn. A. W. Hofmann<sup>1)</sup> entdeckten (sich aber freilich bei einer viel höheren Temperatur vollziehenden) Verwandlung des salzsauren Methylanilins in das salzsaure Toluidin, eine Wanderung einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatoms stattfindet.

Ich habe kein Recht selbst durch Experimente meine Ansichten zu beweisen oder zu bestätigen, da mit der Untersuchung dieser

<sup>1)</sup> Diese Berichte V, 720.

Körper Hr. Claus beschäftigt ist. Das Recht habe ich aber, die Formeln, welche mit den Experimentaluntersuchungen des Hrn. Wischnegradsky in Einklang stehen, zu vertheidigen, bis Hr. Claus durch die exakte experimentelle Forschung solche Thatsachen entdeckt haben wird, die durch keine einzige Hypothese mit der üblichen Chinolin-Formel in Einklang zu bringen sein werden.

Ich benutze die Gelegenheit, um zu erwähnen, dass, angesichts der Veröffentlichung der Untersuchungen des Hrn. Donath über die physiologischen und physiologisch-chemischen Wirkungen des Chinolins (diese Berichte XIV, 178) Hr. Dr. med. C. Sakowsky mich gebeten hat, bekannt zu machen, dass die von ihm erhaltenen Resultate, was die Thierversuche anbetrifft, mit den Resultaten der Untersuchung des Hrn. Donath übereinstimmen; es ist Hrn. Sakowsky sogar gelungen dabei eine noch grössere Temperaturerniedrigung hervorzurufen. Seine Beobachtungen bezogen sich aber hauptsächlich auf die Wirkungen des Chinolins auf den menschlichen Organismus in Fällen von Wechselfieber. Im Augenblicke ist Hr. Sakowsky mit Beobachtungen über die Wirkung des Chinolins in Fällen von Unterleibs- und Flecktyphus beschäftigt und hofft in Kurzem die Resultate seiner Untersuchungen in einem der medicinischen Journale zu veröffentlichen. Da aber seine Beobachtungen hauptsächlich klinischer Art sind, so überlässt er gern Hrn. Donath die Fortsetzung der Untersuchungen über die interessanten physiologischen und physiologisch-chemischen Wirkungen des Chinolins.

St. Petersburg,  $\frac{20. \text{Februar}}{4. \text{März}}$  1881.

**114. L. Legler: Ueber die sogenannte Aether- oder Lampensäure.**  
(Eingegangen am 8. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In No. 2 Jahrgang 1881 p. 248 *dieser Berichte* befindet sich in einer Arbeit von Kingzett „Ueber die Oxydation des Phosphors an der Luft“ u. s. w. (*Chem. societ.* 1880, 792) die Ansicht ausgesprochen, dass beim Ozonisiren des Terpentins, sowie des Aethers gewisse Körper gebildet würden, welche im Stande seien, Wasser in Wasserstoffhyperoxyd umzuwandeln.

Schon seit längerer Zeit mit Bearbeitung dieses Themas beschäftigt, wurde ich durch diese Notiz veranlasst, in dieser Hinsicht einige vorläufige Mittheilungen zu machen.

Die fragliche Substanz ist, soweit es den Aether anlangt, die sogenannte Aether- oder Lampensäure, welche man bisher in der Hauptsache für ein wässriges Gemisch von Ameisensäure, Essigsäure,