

92. Ad. Claus: Ueber die aus den Additionsprodukten von Chinolin und Halogenalkylen entstehenden Basen.

(Eingegangen am 1. März.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte pag. 186 veröffentlicht Hr. W. La Coste eine Untersuchung über das Verhalten der Additionsprodukte von Chinolin und Halogenalkylen gegen Silberoxyd, durch welche er meint, im Gegensatz zu den früher von mir und Himmelmänn gemachten Mittheilungen (diese Berichte XIII, 2045 und XIV, 147), »zu einer höchst einfachen Erklärung der bei dieser Reaktion verlaufenden Vorgänge« gelangt zu sein. Da ich mich seit meiner ersten Veröffentlichung bis heute in Gemeinschaft mit mehreren meiner Schüler mit der Bearbeitung dieses Gegenstandes ununterbrochen beschäftigt habe, so bin ich in der Lage, sofort etwas näher auf eine Beleuchtung des Werthes der von Hrn. La Coste gezogenen Schlussfolgerungen eingehen zu können. — Zunächst und vor Allem aber muss ich mich auf das entschiedenste gegen die Auffassung verwahren, welche Hr. La Coste meinen theoretischen Betrachtungen über die Bildung des Benzylchinolins gegeben hat. Nachdem Hr. La Coste in der seiner Mittheilung vorausgeschickten, geschichtlichen Einleitung pag. 187 ganz richtig und korrekt citirt hat, dass uns die Thatsache der Zerlegbarkeit des Chinolinbenzylchlorids durch Alkalien mit der üblichen Auffassung von der Constitution des Chinolins nicht einfach in Einklang bringbar ercheine, und dass ich auch die von Krakau (dies. Berichte XIII, 2312) versuchte Erklärung als unhaltbar zurückgewiesen habe . . . fährt er nichtsdestoweniger fort: »Wie man sieht, gipfeln alle diese Folgerungen in der Voraussetzung, dass eine Wanderung des Benzylrestes zu der, dem Stickstoff des Chinolins benachbarten Methylgruppe (?) erfolgt«, und pag. 192 sagt er geradezu (ohne sich auf ein Citat unserer Arbeit zu beziehen): »Für das Benzylchinolinchlorid nehmen nun die Hrn. Claus und Himmelmänn an, dass unter dem Einfluss von Silberoxyd eine Abspaltung von Salzsäure in der Art erfolgt, dass eine neue Base, ein Benzylchinolin, entsteht, bei dem also ein Wasserstoffatom des Chinolins, am einfachsten in der dem Stickstoff benachbarten Methylgruppe¹⁾, durch den Benzylrest ersetzt ist.« Gerade gegen den letzten, hier mit gesperrter Schrift wiedergegebenen Theil der Behauptung des Hrn. La Coste habe ich mich in meinen beiden Publikationen auf das entschiedenste ausgesprochen (diese Be-

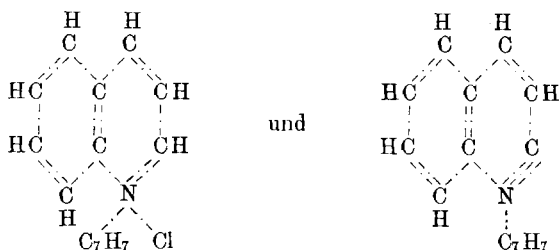
1) Dass diese merkwürdige Bezeichnung »Methylgruppe« für den Rest CH von mir nie gebraucht worden ist, brauche ich wohl kaum besonders zu constatiren.

richte XIII, 2048 und XIV, 148): An der ersteren Stelle erkläre ich ausdrücklich, dass ich vor der Hand jede darauf (auf die Stellung des Benzylrestes im Benzylchinolin) bezügliche Speculation vermeiden wollte, so dass Hr. La Coste von meiner Anschauung über die besprochene Reaction nur das Eine richtig wiedergegeben hat, dass nämlich die Bildung der Base, welche ich Benzylchinolin genannt habe, aus dem Chinolinbenzylchlorid durch Austritt von Salzsäure stattfindet. Zu diesem Schluss aber muss nach allen unseren heutigen Kenntnissen die Thatsache führen, dass durch Alkalien die Entstehung der Base aus dem Additionsprodukt bewirkt wird, da bekanntlich, und damit stimmen, soweit es sich nicht um tiefergehende Reactionen handelt, alle bis jetzt bekannten Thatsachen überein, aus derartigen Halogenverbindungen durch Alkalien die Halogenatome nur dann entzogen werden, wenn sie in Form von Wasserstoffverbindungen austreten können. Ist schon damit — und das scheint ja auch Hr. La Coste bis zu einem gewissen Grad nicht in Abrede stellen zu wollen — die Annahme, dass das Benzylchinolin und die ihm analogen Basen als quaternäre Ammoniumoxydhydrate angesprochen werden dürfen, ausgeschlossen, so wird meiner Anschauung nach ein jeder Zweifel, den man doch noch gegen die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung erheben könnte, durch die Thatsache vollkommen beseitigt, dass diese Basen, wie das Benzylchinolin, in Aether löslich sind. Dass ich gerade diese Löslichkeit in Aether im Auge hatte, als ich in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (pag. 2048) sagte, »dass bei den Eigenschaften der neuen benzylirten Base selbstverständlich an ein quaternäres Ammoniumoxyd nicht gedacht werden kann«, das ausdrücklich zu bemerken, glaubte ich für den Leserkreis dieser Zeitschrift und der in ihr publicirten Arbeiten nicht nöthig zu haben. Jetzt muss ich aber doch speciell darauf hinweisen, nm dem in Hrn. La Coste's Aufsatz (pag. 188) ausgesprochenen Vorwurf, ich hätte die oben citirte Ansicht »ohne näher bezeichnete Gründe« ausgesprochen, zu begegnen. Ich glaubte wirklich mit der Bezugnahme auf die kurz vorher beschriebenen Eigenschaften unserer Base den Grund für unsere Ansicht präcis genug bezeichnet zu haben. — Was die Löslichkeit des Benzylchinolins und ihm analoger Basen in Wasser anbetrifft, so hatte Hr. Tosse für die aus dem Additionsprodukt von Amylbromid und Chinolin entstehende Base schon vor der Veröffentlichung von La Coste's Aufsatz gefunden, dass dieselbe in Wasser löslich ist, und auch für das Benzylchinolin hatten wir festgestellt, dass es in Wasser nicht so wenig löslich ist, wie wir früher angegeben haben. Zur Erklärung unserer früheren Angaben muss ich erwähnen, dass wir stets mit ganz concentrirten Lösungen von Chinolinbenzyl-

chlorid die Silberoxydreaktion ausgeführt hatten, und dass in diesem Fall auf Zusatz der ersten Mengen Silberoxyd allerdings keine Spur alkalischer Reaktion in der wässrigen Lösung vorhanden ist, offenbar weil die neue Base in Wasser viel weniger löslich ist, als die Benzylchloridverbindung des Chinolins, und von dieser, so lange sie noch zum grössten Theil unzersetzt vorhanden ist, ausgesalzen wird. Wir hatten nun, nachdem wir erkannt hatten, dass das harzartig ausgeschiedene Benzylchinolin sich schnell verändert, bei der Zersetzung mit Silberoxyd immer gleich Aether zugesetzt und schliesslich, um die leicht eintretende, oxydirende Wirkung des Silberoxydes auszuschliessen, die Abscheidung der Base mittelst Kali ausgeführt, und so war uns Anfangs nicht aufgefallen, dass sich das Benzylchinolin doch mit stark alkalischer Reaktion in Wasser löst. Uebrigens ist dieses weit weniger löslich, als das oben erwähnte Amylchinolin, und noch leichter löslich in Wasser ist das Aethylchinolin, von Hrn. Zieger aus Bromäthylchinolin dargestellt; aber keine von diesen Basen ist in Wasser zerfliesslich, wie das im Allgemeinen für die quaternären Ammoniumbasen gilt. Beim Stehen an der Luft scheiden sich aus diesen wässrigen Lösungen bald Niederschläge ab, und nach dem Eindunsten hinterlassen diese Lösungen verharzte Rückstände, die kaum mehr basische Produkte enthalten und offenbar aus Oxydationsderivaten der ursprünglichen Basen bestehen. Ich beabsichtige nicht, hier schon heute über die von Hrn. Glyckherr mit Benzylchinolin, von Hrn. Tosse mit Amylchinolin und von Hrn. Zieger mit Aethylchinolin ausgeführten Untersuchungen näher zu berichten. Ich will nur bemerken, dass bei der Oxydation, abgesehen von zunächst entstehenden Zwischenprodukten, nicht die bekannten Pyridincarbonensäuren, wie aus Chinolin, entstehen, sondern dass unter Aboxydirung der eingeführten Alkylreste (aus Benzylchinolin unter Bildung von Benzoësäure) neue Säuren erhalten werden. Ebenso entstehen durch Einwirkung von Brom sowohl auf die Alkylhalogenadditionsprodukte, wie auf die daraus abgeschiedenen Basen (bei letzteren in Schwefelkohlenstofflösung) zum Theil schön krystallisirende Verbindungen. Auch über die Produkte der Einwirkung von Natriumamalgam hoffe ich in Bälde Näheres mittheilen zu können.

Hervorgehoben aber muss zur Charakterisirung der Basen noch werden, dass sie vollkommen geruchlos sind, und dass die nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung hinterbleibenden Oele bei der Destillation mit Wasserdämpfen nur zum sehr geringen Theil als farbloses Oel mit überdestilliren, zum weitaus grössten Theil in feste, braune Harze übergehen, aus denen vorderhand keine definirbaren Produkte isolirt werden konnten. Während durch Schütteln der ätherischen Lösungen mit verdünnter Salzsäure, resp. Bromwasserstoff-

säure leicht die Salze, identisch mit den entsprechenden Halogenalkyladditionsprodukten, erhalten werden, scheinen, soweit bis jetzt unsere Versuche lehren, die Basen nicht fähig zu sein, sich mit Halogenalkylen weiter zu verbinden. — Es sind dieses unzweifelhaft Thatsachen, die mit aller Bestimmtheit darauf hinweisen, dass unsere Basen zum Chinolin nicht mehr in der einfachen Beziehung stehen, wie z. B. die Toluidine oder das Aethylanilin zum Anilin, sondern dass mit der Aufnahme der Alkylreste eine wesentliche Aenderung in der Struktur des Chinolinrestes verknüpft sein muss. Soll ich meine Ansicht über eine Interpretation, welche, wie mir scheint, nach dem gegenwärtigen Stand unserer Untersuchungen am einfachsten alle diese Reaktionen umfassend zu erklären vermag, aussprechen — was ich jedoch nur mit Vorbehalt thue — so würde dieselbe z. B. für das Chinolinbenzylchlorid und das Benzylchinolin in kürzester Form durch die folgenden Schemata ausgedrückt werden:



Eine nähere Erläuterung, inwiefern mit dieser Auffassung eine einfache Erklärung aller bis jetzt bekannten Eigenschaften der alkylirten Chinoline gegeben ist, ohne mit anderen Thatsachen und Anschauungen in Conflict zu gerathen, dürfte zunächst überflüssig sein. Nur darf ich nicht versäumen zu bemerken, dass diese Hypothese nicht etwa, wie man nach der Bemerkung des Hrn. La Coste (diese Berichte XV, 193) schliessen könnte, neu ist und von Hrn. La Coste herrührt, sondern zuerst von Hrn. A. Michael in seiner Arbeit über Paraconiin (diese Berichte XIV, 2108) ausgesprochen ist.

Ich hätte nun noch die Resultate des Hrn. La Coste etwas näher in Betracht zu ziehen, die ihn nach seiner Meinung berechtigen sollen, die hier behandelten Chinolinderivate als quaternäre Ammoniumbasen anzusprechen. In Bezug hierauf heisst es denn zunächst (diese Berichte XV, 188): »Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Mono- und Dibromchinolinmethyljodid ist es mir nun aber gelungen, gerade ein solches quaternäres Ammoniumoxyd zu isoliren«. Bei der näheren Beschreibung entpuppt sich aber dieses

vermeintliche Ammoniumoxyd als ein indifferenten Körper, der aus heisser, verdünnter Salzsäure unverändert umkrystallisiert werden kann und beim Kochen mit concentrirten Säuren verharzt: Inwiefern es augenscheinlich ist, dass dieses indifferente Produkt aus einem Ammoniumoxydhydrat durch eine beim Stehen der wässrigen Lösung (1) eintretende, secundäre Abspaltung von Wasser entstehen, dass überhaupt ein solches Ammoniumoxyd gegen kochende Säuren sich indifferent verhalten soll (oder kann) — scheint mir ebenso unerfindlich, wie ich eine Bestätigung dieser Auffassung in dem pag. 189 beschriebenen Versuch sehen kann, nach welchem es bei Zersetzung einer 0.2procentigen Lösung des Jodids mit Silberoxyd gelungen ist, die ganze Menge der entstandenen Base einige Zeit in Lösung zu erhalten und daraus wieder das ursprüngliche Jodid zu regeneriren! — Aus der Analyse des Hrn. La Coste geht eben nichts weiter hervor als, dass das vermeintliche Ammoniumoxyd ein sauerstoffhaltiges Produkt ist; und bei den Eigenschaften desselben ist es doch jedenfalls viel wahrscheinlicher, dass es ein durch Oxydation aus der sauerstofffreien Base, als ein durch Anhydrisirung aus dem, nicht zu isolirenden, Ammoniumoxydhydrat entstandenes Derivat ist.

Auf pag. 192 argumentirt Hr. La Coste weiter, ein aus dem Chinolinmethyljodid abgeschiedenes Methylchinolin müsste Analogieen zufolge eine schwächere Base als das Chinolin sein; welche Analogieen hier speciell gemeint sind, ist nicht gesagt, wäre aber die wohl zunächst liegende Analogie mit Toluidin und Anilin gemeint, so müsste doch der Beweis für diese Behauptung erst noch erbracht werden; aber abgesehen davon — woraus hat denn Hr. La Coste geschlossen, dass die aus Chinolinmethyljodid entstehende Base eine stärkere ist, als Chinolin? Offenbar daraus, dass ihre wässrige Lösung eine stärkere alkalische Reaction zeigt! Diese an sich ganz richtige Beobachtung beweist aber doch nichts weiter, als dass das Methylchinolin in Wasser leichter löslich ist, als das Chinolin. — Endlich bleibt nur noch die einzige Thatsache, dass die wässrigen Lösungen der, aus den Halogenalkylverbindungen des Chinolins entstehenden, Basen Kohlensäure aufzunehmen vermögen, welche man zu Gunsten der Auffassung derselben als Ammoniumoxydbasen anführen könnte; allein es ist ja für das eine, von Hrn. La Coste erhaltene, jedoch nicht näher untersuchte, kohlenauere Salz noch gar nicht festgestellt, dass es wirklich ein Salz der ursprünglich entstandenen Base ist, und selbst wenn das wäre, so würde mir doch dieses Verhalten gegen Kohlensäure allein nicht als den Ausschlag gebend erscheinen können. Nach meinen Begriffen ist gegen die Annahme von Ammoniumoxydbasen die Abscheidbarkeit der Basen

aus den Halogenverbindungen durch Alkalien ebenso entscheidend, wie ihre Löslichkeit in Aether, die von Hrn. La Coste ganz übersehen, oder wenigstens unberücksichtigt gelassen worden ist.

Gehe ich über das, von Herrn La Coste über die Einwirkung von Brom auf das Methylchinolin Gesagte, da es sich auf eine experimentell ganz unfertige Untersuchung bezieht, ohne Kritik hinweg, so muss ich zum Schluss in Betreff der mit Chinolincarbonensäure ausgeführten Reaktion Herrn La Coste darauf aufmerksam machen, wohin es führt, wenn man aus einem einzelnen, noch dazu nicht einmal genau durchgeführten, Versuch allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen sich beeilt. Herr La Coste behandelt die Chinolincarbonensäure mit Jodmethyl und Alkohol und erhält dabei eine neue, jodhaltige Verbindung, die bei einer Jodbestimmung den Jodgehalt des Additionsproduktes der Säure mit Jodmethyl ergiebt: Nach dem Zersetzen derselben mit Silberoxyd wird aus der eingedampften, wässrigen Lösung wieder die Chinolincarbonensäure unverändert erhalten! Damit ist nun für Herrn La Coste der Beweis geliefert, dass durch die Einwirkung des Silberoxydes aus dem Jodmethyladditionsprodukt ein Methylammoniumoxydhydrat der Chinolincarbonensäure entstanden sein muss, denn »für dieses hat das Verhalten, bei Wasserbadtemperatur die Methyl- und Hydroxylgruppe als Methylalkohol abzuspalten, durchaus nichts Befremdendes«!

Ich weiss nicht, mir will diese letztere Consequenz nicht so vertraut erscheinen: Ich habe vielmehr die Ueberzeugung, dass Herr La Coste gar nicht oder wenigstens nur zum Theil die Jodmethylverbindung der Chinolincarbonensäure unter Händen gehabt hat, sondern dass sein Präparat wesentlich aus der Jodwasserstoffverbindung der letztern bestand, aus der natürlich durch Einwirkung von Silberoxyd die unveränderte Carbonensäure wieder hervorgehen musste! Die Differenz in dem Jodgehalt des jodwasserstoffsauren Salzes (berechn. 42.2 pCt. Jod) gegenüber der von Herrn La Coste erhaltenen Zahl dürfte sich leicht auf eine Verunreinigung der untersuchten Substanz durch etwas freie Chinolincarbonensäure zurückführen lassen, und dass beim Erhitzen von Jodmethyl, Jodäthyl etc. mit Alkohol bei Gegenwart von organischen Basen — auch ohne dass dieses im zugeschmolzenen Rohr vorgenommen wird — leicht Jodwasserstoff und Methyläthyl-, resp. Diäthyläther gebildet werden, ist eine nicht mehr neue Beobachtung.

Freiburg, den 26. Februar 1882.
