

4. Wie auf das gewöhnliche Oxynaphtochinon wirkt auch auf das Juglon Anilin in Eisessiglösung schnell ein unter Bildung einer rothen, in Alkohol löslichen Verbindung.

5. Aus verdünnter Salpetersäure krystallisirt das Juglon anscheinend unverändert in schönen (stickstofffreien), gelbrothen, bei 145—147° schmelzenden Nadeln. Durch Salpetersäure von 1.15 spec. Gew. wird es in eine leicht lösliche Säure übergeführt.

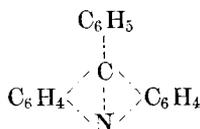
Auf Grund dieser vorläufigen Beobachtungen schon jetzt Vermuthungen über die Beziehungen dieses Körpers zu den bekannten Naphtochinonen anstellen zu wollen, wäre verfrüht. Die synthetische Darstellung desselben soll versucht werden. Ich hoffe mit Hrn. Dr. Semper im Herbst d. J. das zu einer weiteren gemeinsamen Untersuchung erforderliche Material gewinnen zu können.

#### 453. August Bernthsen: Zur Frage nach den von Acridinen und Chinolinen ableitbaren Ammoniumbasen.

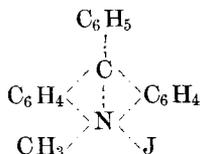
[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

In diesen Berichten Bd. XVI, 1802 ff. und ausführlicher in den Annalen der Chemie Bd. 224, 20 ff. habe ich vor einiger Zeit das Verhalten des Phenylacridins



gegen Jodmethyl näher beschrieben. Es entsteht dabei das Additionsprodukt  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N} + \text{CH}_3\text{J}$ , welches ich auf Grund des vorher geführten Nachweises, dass das Phenylacridin eine tertiäre Base ist, als ein quaternäres Ammoniumjodid



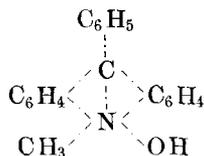
bezeichnet habe. Es charakterisirt sich als solches durch sein Ver-

halten beim Erhitzen, wobei es wieder in seine Componenten zerfällt. Aus diesem Jodid habe ich durch Austausch des Jod gegen Hydroxyl, welcher sowohl durch feuchtes Silberoxyd als durch Natronlauge und selbst Ammoniak bewirkt werden kann, eine Base von der Zusammensetzung  $C_{20}H_{17}NO$  dargestellt und in reinem Zustand erhalten. Sie ist in Wasser kaum, wohl dagegen in Alkohol, Aether, Benzol löslich. Bei Temperaturerhöhung zersetzt sie sich ziemlich leicht (durch vierstündiges Erhitzen im Trockenschrank auf  $90-95^{\circ}$  auf offenem Uhrglas ist sie partiell zersetzt unter Bildung eines in Salzsäure unlöslichen Harzes), und bei stärkerem Erhitzen bildet sich neben Harz nach der Gleichung



das Phenylacridin zurück.

In Anbetracht dieses Verhaltens obiger Base habe ich, obgleich einige ihrer Eigenschaften (Löslichkeit in Aether, Unlöslichkeit in Wasser) von denen des Tetramethylammoniumhydroxyds nicht unwesentlich abweichen, keinen Anstand genommen, sie als quaternäre Ammoniumbase zu betrachten, als Methylphenylacridiniumhydroxyd zu bezeichnen und ihr die Formel



zuzuertheilen. Ich habe dabei meinen Standpunkt folgendermaassen ausgesprochen (l. c. pag. 24): »Ich verstehe demnach unter organischen Ammoniumbasen nicht etwa nur in Wasser leicht lösliche, stark alkalische, in Aether unlösliche Substanzen, sondern allgemein diejenigen Verbindungen, welche sich von dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd  $NH_4 \cdot OH$  durch Ersetzung der vier Wasserstoffatome durch organische Gruppen ableiten, auch wenn sie durch Alkalien oder gar durch Ammoniak aus ihren Salzen abscheidbar und in Aether löslich, in Wasser unlöslich sind. Dass solche Verbindungen bei der Anwesenheit complicirter Atomgruppen in Wasser unlöslich, dagegen in anderen Lösungsmitteln löslich, dass die einen ätzend, die anderen schwächer basisch als Ammoniak sind, erscheint mir kaum merkwürdiger, als z. B. die grosse Verschiedenheit zwischen Ameisensäure und Stearinsäure, welche doch ein und derselben Klasse von Verbindungen angehören.«

Und ferner (l. c. p. 23): »In analoger Weise (wie das Methylphenylacridiniumoxyhydrat) sind auch wohl die aus den Chinolinhalogenalkyladditionsprodukten durch Alkalien entstehenden Basen aufzufassen, denn ihr chemisches Verhalten steht bis zu einem gewissen

Grade in der Mitte zwischen dem obigen Base und dem des Tetramethylammoniumhydroxyds.«

Gegen diese Ausführungen wendet sich Hr. Ad. Claus in einem im letzten Heft dieser Berichte (pag. 1590 ff.) erschienenen Aufsatz (von Claus und C. Richter), und zwar im Wesentlichen gegen folgende zwei Punkte: 1) gegen meine Auffassung obigen Methylphenylacridiniumhydroxyds als einer quaternären Ammoniumbase, und 2) gegen meine in letztcitirtem Satz enthaltene Vermuthung bezüglich der Constitution seiner sog. Alkylcholine.

Seine Bemerkungen bieten mir einen willkommenen Anlass, die bezüglichlichen Punkte den HHrn. Fachgenossen etwas ausführlicher zur Beurtheilung vorzulegen.

Hr. Claus sagt zunächst (pag. 1596): »Ich muss gestehen, unter allen den . . . Eigenschaften, durch welche sich die nach dem Behandeln mit Jodmethyl erhaltene Base von reinem Phenylacridin unterscheidet, kann ich keine einzige entdecken, welche für ein quaternäres Ammoniumhydroxyd charakteristisch wäre. Und die S. 21 (Annalen 224) angeführte Analyse, die übrigens 0.9 pCt. Stickstoff zu viel ergeben hat, kann auch wohl kaum ins Gewicht fallen, da gleich unten auf die leichte Zersetzbarkeit derselben, die schon bei 90—95° C. hervortritt, hingewiesen ist. . . .«

Dem gegenüber muss ich zunächst bemerken, dass bekanntlich manche Verbindungen leicht zersetzlich sind und dennoch ohne erhebliche Schwierigkeit in reinem, analysenfähigen Zustand gewonnen werden können. Dass die Base  $C_{20}H_{17}NO$  von F. Bender und mir in reinem Zustand erhalten worden ist, bezeugen ausser den Analysen (s. u.) die Constanz des Schmelzpunkts bei wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Benzol, ihr ganzer Krystall-Habitus, ihr Unverändertbleiben bei der Ueberführung in ihr Nitrat und Zurückgewinnung aus letzterem, endlich der Umstand, dass sie mit Jodwasserstoff wieder glatt in das Jodid  $C_{19}H_{13}N, CH_3J$  übergeht. Die vor mehr als Jahresfrist dargestellten Präparate haben sich seitdem völlig unverändert erhalten und besitzen nach wie vor das Aussehen einer wohlcharakterisirten, recht reinen, chemischen Verbindung. Ich lasse die von Hrn. Claus kritisirten Analysen (nicht »Analyse«) folgen:

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$	Gefunden (Bender)			Berechnet für eine hypothetische Base $C_{20}H_{15}N$ (s. u.)
C	83.63	83.52	83.88	—	89.22 pCt.
H	5.92	6.85	6.84	—	5.58 »
N	4.88	—	—	5.79	5.20 »

Wenn ich auch gerne zugebe, dass diese Analysen keine eleganten sind, so scheint es mir doch unberechtigt, zu sagen, dass sie »kaum ins Gewicht fallen können«. (Hr. Claus erwähnt übrigens nur die mit 0.139 g ausgeführte, 6.6 cem gegeben habende Stickstoffbestim-

mung.) F. Bender und ich haben von weiteren Analysen (bei nicht allzu reichlich vorhandenem Material) absehen zu dürfen geglaubt, weil die Zahlen immerhin genügend das Vorliegen der gewünschten Verbindung bewiesen, und weil für deren Reinheit empfindlichere Kriterien vorhanden waren, als die Analyse sie bieten konnte. Es liesse sich das leicht näher ausführen.

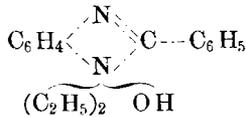
Wenn nun Hr. Claus unter den Eigenschaften dieser Base keine einzige entdecken kann, welche für ein quaternäres Ammoniumhydroxyd charakteristisch ist, so rührt das eben daher, dass er und ich darin abweichen, was wir als für eine Ammoniumbase charakteristisch ansehen. Nach Hrn. Claus gleichen alle Ammoniumbasen dem Tetramethylammoniumhydroxyd so völlig, dass sie aus ihren Salzen nur durch feuchtes Silberoxyd (nicht Alkali) in Freiheit gesetzt werden, alle zerfliesslich resp. in Wasser leicht löslich, in Aether unlöslich, stark alkalisch sind, sich mit Kohlensäure ohne Wasserzutritt zu beständigen Salzen verbinden, die im Exsiccator ihre Kohlensäure nicht verlieren dürfen u. s. f. Sie müssen wohl auch beim Erhitzen tertiäre Basen zurückbilden. Nach meiner Anschauung zeigen zwar die nach dem Typus  $\text{NX}_4 \cdot \text{OH}$  zusammengesetzten, seither bekannten Verbindungen meist die oben zusammengestellten Eigenschaften, aber es muss dies nicht nothwendig bei jeder neu zu entdeckenden Verbindung für alle Eigenschaften der Fall sein, so dass Substanzen dieses Typus, welche beispielsweise in Wasser un- oder schwerlöslich, in Aether löslich und von schwächerer Alkalescenzen (z. B. gegen  $\text{CO}_2$ ) sind, nicht a priori unmöglich sind. Eine solche Unmöglichkeit a priori zu behaupten, scheint mir bei einer so völlig auf Erfahrung und Induktion gegründeten Wissenschaft, wie es die Chemie ist, unstatthaft; vielmehr hat man, wenn man eine Thatsache feststellt, die gegen eine der Erfahrung entlehnte Regel verstösst, alsdann diese Regel in geeigneter Weise zu modificiren. Ich erblicke also kein Hinderniss darin, die Base  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}$  ihrer Zusammensetzung entsprechend als Ammoniumbase anzuerkennen, obgleich sie schon durch Alkalien abgeschieden wird und die besprochenen Löslichkeitsverhältnisse zeigt (auch [nach Claus] ein Carbonat bildet, welches beim Trocknen seine Kohlensäure wieder abgibt); dafür zeigt sie wieder den typischen Zerfall der quaternären Basen in der Hitze unter Rückbildung von Phenylacridin <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Ich will hiermit aber keineswegs gesagt haben, dass nun auch jede Ammoniumbase beim Erhitzen nothwendig einen solchen Zerfall zeigen müsse; möglicherweise verläuft gelegentlich eine Reaktion auch in anderer Weise, zumal wenn die Basen überhaupt leicht zersetzlich oder oxydirbar sind. Auf etwas Derartiges mag das oben erwähnte Auftreten von Harz beim Erhitzen von  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}$  zurückzuführen sein.

Ist diese Anschauung so »nichtssagend«, dass sie nach Hrn. Claus »weiter nichts heisst«, als »eine organische Ammoniumbase ist eine organische Ammoniumbase«?

Ich stehe übrigens mit dieser Auffassung nicht allein, wie die (schon früher citirten) Arbeiten von Hübner<sup>1)</sup> und seinen Schülern, z. B. über das »Diäthylhydrobenzamidobenzolhydroxyd«,



und ähnliche Basen zeigen, welche auch in Wasser unlöslich, in Aether löslich sind und aus ihren Salzen schon durch Kali- oder Natronlauge, theilweise auch durch Ammoniak abgeschieden werden.

Ich habe gerade darum die Auffindung der Base  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  mit Freuden begrüsst, weil sie mir einen neuen Beitrag zur Beurtheilung der Ammoniumbasen zu liefern scheint, weil sie die erste, in reinem Zustand erhaltene, derartige, von einem Chinolin- resp. Acridinkern sich ableitende Base ist, weil endlich bei Acridinderivaten die einschlägigen Verhältnisse einfacher liegen und leichter zu beurtheilen sind als bei den analogen Chinolinderivaten.

In der That ist bei den aus Halogenalkylchinolin entstehenden Basen die Mannigfaltigkeit der allenfalls denkbaren Erklärungsweisen eine weit grössere als bei den Acridiniumbasen; denn während man beim Chinolin zu solchen Erklärungsversuchen über die Bildungsverhältnisse aller drei (jetzt meist als  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  bezeichneten) Kohlenstoffatome des Pyridinkerns und deren Wasserstoffatome<sup>2)</sup> verfügen kann, kann beim Phenylacridin nur die Beziehung des Stickstoffs zu einem einzigen Kohlenstoffatom, dem der Mittelgruppe, das nicht einmal mehr Wasserstoff gebunden hält, in Betracht kommen.

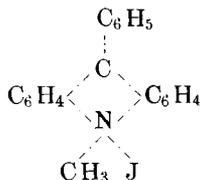
Dies führt mich zur Frage: wie will man sich denn überhaupt die Constitution der besprochenen Acridiniumbase vorstellen, wenn sie keine quaternäre Verbindung sein soll?

Wenn man, in Analogie mit Hrn. Claus' Erklärungsversuche der Chinolinbasen (welche er für alkylirte Chinoline hält, die »ungemein energisch Wasser zurückhalten«), das Methylphenylacridiniumhydroxyd,  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , als ein hypothetisches »Methylphenylacridin«,  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}$ , betrachten wollte, das hartnäckig 1 Molekül

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 210, 360.

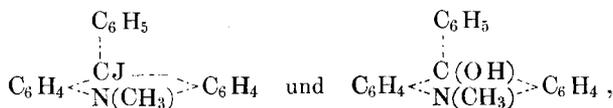
<sup>2)</sup> Die Wasserstoffatome des resp. der Benzolreste dürfen hier wohl ausser Betracht bleiben.

Wasser zurückhalte (oder gebunden halte), so würde das Jodid  $C_{19}H_{13}N$ ,  $CH_3J$  als das jodwasserstoffsäure Salz dieser hypothetischen Base aufzufassen sein und unter Abspaltung von Jodwasserstoff in sie übergehen. Aber wie sollte dieses Jodid

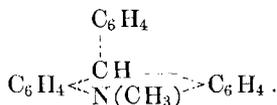


denn eigentlich Jodwasserstoff abgeben? Sollte der dazu erforderliche Wasserstoff aus einem der Benzolreste genommen werden? Welches sollte die Formel dieses hypothetischen Methylphenylacridins sein? Und wie sollte daraus die Rückbildung von Phenylacridin stattfinden?

Es bliebe freilich die Möglichkeit<sup>1)</sup> Jodid und Base aufzufassen als:



also Jod- respective als Oxyderivate des Methylhydrophenylacridins,



Für einen solchen Erklärungsversuch würde von vorn herein die Thatsache sehr unbequem sein, dass die Hydroacridine — was ja so auffällig und für sie so charakteristisch ist — alle keinen basischen Charakter besitzen, welche Eigenschaft durch Substitution von Wasserstoff gegen Jod oder Hydroxyl wohl kaum wieder hervortreten würde. Und wo bliebe dann die Analogie mit dem Acridin, wie sie hervortritt in der Farbe und Fluoreszenz, in der Reducirbarkeit zum farblosen Methylhydrophenylacridin? Consequenter Weise könnte man dann die Salze der Acridine analog auffassen, dem salzsauren Acridin also z. B. die Formel

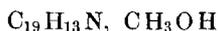


geben! Das obige Jodid,  $C_{19}H_{13}N$ ,  $CH_3J$ , erschiene dann als Jodsubstitutionsprodukt eines Triphenylmethanderivates, dessen

<sup>1)</sup> Dieselbe ist auch schon früher von mir erwähnt, aber als unwahrscheinlich betrachtet worden (vgl. Ann. Chem. Pharm. 224, 25).

Jod (des ersteren Eigenschaften entsprechend) auf's leichteste gegen Wasserstoff ausgetauscht werden und (bei Gegenwart von Jodwasserstoff) schon durch gelinde Oxydationsmittel wieder an dessen Stelle treten würde. Eine solche Reaktion wäre nicht viel anders, als wenn aus Methan und Jodwasserstoff schon durch den Sauerstoff der Luft, durch salpetrige Säure u. s. w. (wodurch die Hydroacridine wieder zu Acridinen werden) glatt Methyljodid entstände!

Ich verwahre mich ausdrücklich dagegen, als ob ich etwa Hrn. Claus die oben bekämpften Ansichten zuschriebe; seine eigene Anschauung darf man vielleicht demnächst dargelegt zu sehen hoffen, sobald er sich erst überzeugt hat, dass die Existenz der Base



nicht wohl zu bezweifeln ist.

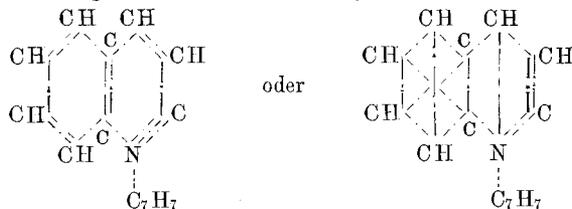
Der zweite Punkt unserer Meinungsverschiedenheit betrifft die Auffassung der aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins durch Silberoxyd oder Alkali entstehenden Basen. Dieselben sind nach Hrn. Claus<sup>1)</sup> »in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. gleich leicht lösliche Substanzen«, welche einerseits die Eigenschaften von quaternären Ammoniumoxydbasen, andererseits die von tertiären Basen gewissermassen in sich vereinigen. Ausgezeichnet sind diese Alkylchinolinbasen durch ihre grosse Unbeständigkeit, insofern sie sich . . . mit Begierde an der Luft . . . oxydiren. Die frisch bereiteten wässrigen Lösungen reagiren . . . (selbst in grosser Verdünnung) . . . stark alkalisch und fällen, mit Ausnahme der Alkaliverbindungen, sämtliche Metallsalze, ja, sie »treiben Ammoniak schon in der Kälte . . . aus.« Ihre kohlensauren Salze kann man . . . »lange kochen und weit einkochen, ohne dass nachweisbare Mengen der gebundenen Kohlensäure entweichen«; beim Trocknen verlieren sie ihre Kohlensäure.

Trotzdem, wie man sieht, hier die meisten von Hrn. Claus geforderten Kriterien von Ammoniumbasen vorhanden sind, erkennt derselbe die Verbindungen doch nicht als solche an. Für ihn ist es so selbstverständlich, dass eine quaternäre Base aus ihren Salzen durch Alkali nicht abscheidbar sind, und in Aether unlöslich, in Wasser leicht löslich sein muss, dass er in einer Antwort<sup>2)</sup> an Hrn. La Coste sagt, er habe geglaubt, »für den Leserkreis dieser publicirten Arbeiten nicht nöthig zu haben, darauf noch besonders hinzuweisen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1279 u. 1282.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 475.

Hr. Claus erklärt daher die betreffenden Basen für alkylierte Chinoline und giebt z. B. dem »Benzylchinolin« die Formel<sup>1)</sup>

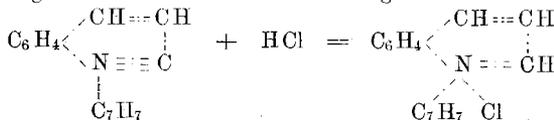


welche nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse alle Reaktionen dieser Alkylchinolinbasen am umfassendsten zu erklären vermag.

Wenn man meinen obigen Darlegungen bezüglich des Methylphenylacridiniumhydroxyds beipflichtet, so wird man sehr wohl in der Lage sein, bis auf Weiteres — weitere experimentelle Forschung vorbehalten — in jenen Basen (leicht zersetzliche, daher schwer rein darstellbare) quaternäre Chinolinverbindungen zu vermuthen. Es scheint mir das kaum so sehr gegen den Geist wissenschaftlicher Forschung zu verstossen, als eine so ungemein entschiedene Bezeichnung dieser Basen als »alkylierte Chinoline« und Aufstellung solcher — ich kann sie nicht anders nennen — gezwungenen Constitutionsformeln für dieselben<sup>2)</sup>, obgleich doch ihre Zusammensetzung noch so

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 478; XVI, 1283. So vollkommen ich mit Hrn. Claus übereinstimme, wenn er sagt, dass aus einem Benzylchinolin seiner Formel »ein kohlen-saures Salz nur dann gebildet werden kann, wenn gleichzeitig Wasser mit in Reaktion tritt«, so wenig vermag ich einzusehen, warum die von Claus beobachtete Abspaltung von Kohlensäure aus den Carbonaten dieser Basen beim Trocknen in »überraschend einfacher Weise« mit dieser Anschauung (d. h. mit obiger Formel) übereinstimmt. Chemisch gebundenes Wasser der Art, wie es doch in einem hypothetischen Carbonat  $(C_9H_6N \cdot C_7H_7)_2, H_2CO_3$  enthalten sein müsste, pflegt sonst im Exsiccator über Schwefelsäure nicht zu entweichen. Bei kohlen-saurem Guanidin  $(CN_3H_5)_2, H_2CO_3$ , das doch auch Carbonat einer Ammoniakbase ist, ist derartige Zerfall beim Trocknen in Base, Wasser und Kohlensäure unbekannt, ebensowenig zeigt sich Analoges beim thioschwefelsauren Phenylacetamidin,  $(C_8H_{10}N_2)_2, H_2S_2O_3$  u. s. w.

<sup>2)</sup> Nach Claus bildet sich aus dem »Benzylchinolin« das salzsaure Salz »unter Lösung einer Stickstoffkohlenstoffbindung:«



Es ist das eine ganz neue Art der Salz-bildung. Sollte da nicht gelegentlich Jemand in Versuchung kommen, mit Laurent das Aethylchlorid als salz-saures Aethylen zu betrachten? Interessant wäre übrigens auch, zu versuchen, ob sich an obige Base nochmals Benzylchlorid addiren lässt.

zweifelhaft ist. Keine der Claus'schen Basen: »Aethyl-, Amyl-, Benzylchinolin« giebt auch nur annähernd zu dieser Bezeichnung stimmende analytische Zahlen (die Differenzen belaufen sich auf bis zu 7 pCt., mindestens aber 4 pCt. im Kohlenstoffgehalt); vielmehr deuten alle von Claus mitgetheilten Analysen weit mehr auf Hydroxyde (die Differenzen sind kaum je höher als 2 pCt., oft weit kleiner, zumal beim »Benzylchinolin« bemerkenswerth gering). Es zeigt sich das deutlich aus nachstehender Uebersicht über die nach einigem Trocknen der Oele für Kohlenstoff gefundenen Procentzahlen:

	Berechnet für $C_9H_6N.R$	Gefunden				Berechnet für $C_9H_7N.ROH$		
Aethylchinolin: C	84.1	77.0	77.2		75.4 pCt.			
Amylchinolin: C	84.4	75.7	78.0	79.6	77.3	78.3	80.3	77.4 »
Benzylchinolin: C	87.3	<b>80.1</b>	<b>80.7</b>	<b>81.0</b>	<b>81.4</b>			81.0 »

Hr. Claus erklärt freilich diese enormen Abweichungen von dem, was seine Theorie verlangt, durch die Angabe, dass die Basen (Oele) ungemein energisch Wasser gelöst zurückhalten, was ihnen erst nach und nach durch Kali entzogen werde (im »Benzylchinolin« wären also nach vieltägigem Trocknen über Kali noch über 8 pCt. Wasser enthalten). Es ist das aber eine neue, unbewiesene, Hilfs-hypothese, und wenn Hr. Claus besonders betont, dass der Kohlenstoffgehalt sich allmählich (kaum beim Benzylchinolin) dem der alkylirten Basen nähere und den etwaigen Ammoniumbasen hinaus wachse, so hat diese Thatsache für mich nicht früher Werth, als bis Hr. Claus constatirt hat, dass z. B. das »Amylchinolin«, das bei der fünften Analyse (die 79.6 pCt. Kohlenstoff gab) fünf mal »mehrere Tage«, also doch wohl 10—14 Tage mit Kali in Berührung gewesen ist, trotz des langen Stehens bei seiner nach Claus so ungemeinen Zersetzlichkeit im Wesentlichen noch unverändert geblieben ist, also z. B. eine annähernd äquivalente Menge salzsauren Salzes zurückbildet. Ueber eine derartige Prüfung findet sich aber weder beim Amyl-, noch beim Aethyl- (oder Benzyl)chinolin etwas angegeben.

Hr. Claus zieht endlich zur Unterstützung seiner Ansichten die Analogie im Verhalten des Chinolins mit dem der Chinabasen heran. Er sagt: Wollte man wirklich wasserunlösliche, ätherlösliche, quaternäre Basen als möglich zulassen, so könne sich das doch nicht auf die vom Chinolin ableitbaren Basen beziehen, wie das Beispiel der viel complicirter zusammengesetzten Chinabasen zeige, deren quaternäre Ammoniumbasen ja den seither bekannten Ammonbasen in ihren Eigenschaften entsprächen.

Auch diesem Argument kann ich keine Beweiskraft zuerkennen. Die bezüglich der Chinabasen in dieser Beziehung bekannten That-

sachen sind nach meiner Meinung viel zu mannichfaltig und zu wenig durchsichtig, um Analogieschlüsse zu gestatten. Durch diese Bemerkung möchte ich das Verdienst der einschlägigen mühevollen Arbeiten von Claus und seinen Schülern nicht schmälern. Aber nach ihren eigenen Ausführungen ist die Analogie zwischen Chinolin und den Chinabasen keine vollkommene. Man denke an das Verhalten des salzsauren *h*-Cinchonidins, Chinins, Cinchonins gegen Anilin, wobei Ammoniak austritt<sup>1)</sup>, was beim Chinolin nicht der Fall ist.

Ferner an die Verschiedenheit von Cinchoninbenzylchlorid und salzsaurem Benzylcinchonin<sup>2)</sup>, während Chinolinbenzylchlorid und salzsaures »Benzylchinolin« identisch sind. Endlich beachte man die Tatsache, dass Cinchoninbenzylchlorid von Silberoxyd in eine andere Base verwandelt wird als durch Kali, während beide Reagentien auf Chinolinbenzylchlorid in gleicher Weise einwirken.

Weitere experimentelle Forschungen, in welche ich selbst mit einzutreten gedenke, werden hoffentlich zu einer definitiven Lösung der letzt aufgeworfenen Frage führen. Vielleicht gelingt es demnächst aus irgend einem Chinolinabkömmling Verbindungen zu gewinnen, welche so stabil sind, dass die Ermittlung ihrer Zusammensetzung keine grösseren Schwierigkeiten bietet.

Im Uebrigen enthält die Arbeit der HH. Claus und C. Richter — neben einigen Bemerkungen über das Verhalten von Phenylacridin gegen Benzylchlorid<sup>3)</sup> — die Beschreibung zweier nach meiner synthetischen Acridinreaktion dargestellten Basen, des Phenyl- $\beta$ -naphthacridins und Phenylbenz- $\beta$ -naphthacridins, mit deren eingehender Untersuchung nun Hr. Brandt in Claus' Laboratorium beschäftigt ist.

Es werden dadurch meine eigenen bezüglich der Einwirkung von Benzoësäure und Chlorzink auf  $\beta$ -Dinaphtylamin und Phenylnaphtylamin beabsichtigten und theilweise schon in Ausführung begriffenen Versuche überholt.

Ich will heute an diese eigenthümliche Collision keine weiteren Bemerkungen knüpfen, möchte aber doch meine HH. Fachgenossen ersuchen, mir die Ausarbeitung der erschlossenen Reaktion (insbesondere auch mit Bezug auf die Synthese von Amido- und Oxyderivaten von Acridinen) noch fernerhin zu überlassen. Es ist das wohl keine

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 2194.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 2294.

<sup>3)</sup> Dass nach Hrn. Claus und Nicolaysen Benzylchlorid sich nicht mit Phenylacridin verbindet, ist bemerkenswerth; allein ich wüsste nicht, was für Schlüsse daraus gezogen werden könnten, da doch schon Jodmethyl und Jodäthyl durchaus nicht immer gleich leicht in Reaktion treten.

unbillige Bitte, da ich andauernd durch Publicationen gezeigt habe, dass ich in dieser Richtung weiter thätig bin. Die gleiche Bemerkung darf ich mir wohl an dieser Stelle bezüglich des Studiums der Einwirkung von Schwefel auf secundäre Amine und die damit zusammenhängenden Untersuchungen erlauben.

**454. C. Ullmann: Zur Kenntniss des aus dem sog. flüssigen Dinitrotoluol darstellbaren Nitrotoluidins (F. P. 91.5<sup>0</sup>) und der sich hiervon ableitenden Verbindungen.**

[Aus dem Laboratorium von A. Bernthsen zu Heidelberg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Herr A. Bernthsen hat vor einiger Zeit mitgetheilt, dass aus dem sog. flüssigen Dinitrotoluol sich durch Reduktion zwei Nitrotoluidine darstellen lassen<sup>1)</sup>. Das eine bei 77.5<sup>0</sup> schmelzende giebt eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkte 171<sup>0</sup> und ist das schon bekannte Nitrotoluidin 1, 2, 4 (CH<sub>3</sub> · NO<sub>2</sub> · NH<sub>2</sub>), welches aus dem festen Dinitrotoluol (F. P. 70.5<sup>0</sup>) s. Z. erhalten worden ist. Das andere Nitrotoluidin, wahrscheinlich schon von Cunerth auf gleichem Wege, aber in minder reiner Form erhalten<sup>2)</sup>, schmilzt bei 91.5, seine Benzoylverbindung bei 167—167.5<sup>0</sup>.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Bernthsen habe ich es nun unternommen, die Derivate und die Constitution dieses letzteren Nitrotoluidins zu untersuchen, und das Studium ist nun soweit durchgeführt worden, dass die erhaltenen Resultate hier kurz mitgetheilt sein mögen.

Was zunächst die Constitution des vorliegenden Nitrotoluidins betrifft, so hat schon Cunerth nachgewiesen, dass die Nitro- zur Methylgruppe in Orthostellung befindlich ist<sup>3)</sup>. Ich habe seinen bezüglichen Versuch wiederholt und kann bestätigen, dass das (durch Eliminirung der Amidogruppe) erhaltene Nitrotoluol durch Reduktion in Orthotoluidin übergeführt wird, welches durch seine charakteristischen Reaktionen leicht identificirt werden kann. — Wenn man nun bedenkt, dass bei der Bildung von Dinitrobenzol und festem Dinitro-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 3016.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 221.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 172, 225.