

Die Summen der Differenzen sind ohne Rücksicht auf das Vorzeichen gebildet.

Aus der vorstehenden Tabelle ergibt sich, dass die Formel (II), welche nur eine Constante enthält, die Beobachtungen besser darstellt (wenigstens in den höheren Temperaturen von 40<sup>o</sup> und 50<sup>o</sup>), als die Formel (I) mit drei Constanten. Zur weiteren Prüfung der Gleichung (II) wäre es wünschenswerth, Beobachtungen anzustellen, bei denen nicht Wasser, sondern eine andere Flüssigkeit im Ueberschuss vorhanden ist, oder bei denen wenigstens der Druck der gesättigten Dämpfe einen grösseren Unterschied gegenüber dem Drucke der Wasserdämpfe zeigt.

Hohenheim, im Februar 1885.

#### 79. Ad. Claus: Ueber die alkylirten Chinolinderivate.

(Eingegangen am 9. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte, pag. 29 hat Herr Bernthsen über einige Versuche berichtet, mit denen er meint, die von mir aufgestellte Ansicht, nach welcher die aus den Halogenalkyladditionsprodukten des Chinolins sich ableitenden Basen nicht als Ammoniumhydroxyde aufgefasst werden dürfen, widerlegt zu haben. — Wie wenig die von Herrn Bernthsen vorgeführten Versuche zu einer derartigen Schlussfolgerung berechtigen, mögen die folgenden kurzen Bemerkungen zeigen.

Zunächst glaubt Hr. Bernthsen dadurch, dass er mit Chinaldin die analogen Reaktionen, wie mit Chinolin ausgeführt hat, einen solchen Beweis erhalten zu haben, denn da in dem Chinaldin die  $\alpha$ -Stelle neben dem Chinolinstickstoffatom durch Methyl besetzt ist, in den von mir für die Alkylchinoline gegebenen Formeln aber ein an dieser  $\alpha$ -Stelle befindliches Wasserstoffatom in Anspruch genommen sei, so könnte die von mir gegebene Constitutionsformel nicht richtig sein! dabei hat Hr. Bernthsen aber übersehen, oder wenigstens nicht in Berücksichtigung gezogen, dass es sich bei der von mir entwickelten Ansicht über diese neuen Chinolinbasen bisher noch nicht um die Stellung des mit dem Halogenatom zusammen sich abspaltenden Wasserstoffatoms gehandelt hat und hat handeln können, sondern dass der von mir ausgesprochene Gedanke im wesentlichen darin

bestand, dass für die Bildung der neuen eigenthümlichen Basen nicht Hydroxyl für Halogen eingeführt, sondern Halogenwasserstoff abgespalten wird, und dass, wenn ich zur Erklärung des Vorgangs in den von mir gegebenen Formeln gerade das dem Stickstoffatom zunächst stehende, in  $\alpha$ -Stellung befindliche Wasserstoffatom als für die Abspaltung in Funktion getreten dargestellt hatte, dieses Wasserstoffatom nur beispielsweise und der Einfachheit wegen gewählt war, dass aber an die Behauptung, dass es nur dieses Wasserstoffatom, und nicht eben so gut ein jedes Andere, sein könne, welches in Betracht zu ziehen sei, nicht im entferntesten gedacht werden konnte! — Gebe ich Hrn. Bernthsen also gerne zu, dass sein Versuch mit Chinaldin absolut beweist, dass es in diesem Fall nicht ein in  $\alpha$ -Stellung zum Stickstoff stehendes Wasserstoffatom sein kann, welches mit Chlor als Salzsäure austritt, dass also, allgemein gesagt, für die Reaktion kein  $\alpha$ -Wasserstoffatom vorhanden zu sein braucht; so kann ich andererseits aber Hrn. Bernthsen um so weniger die Berechtigung gestatten, aus seinem Chinaldin-Versuch den Schluss zu ziehen, dass die Entstehung der Basen überhaupt nicht durch Halogenwasserstoffabspaltung erfolgen könne.

Nicht anders steht es mit dem zweiten Versuch des Hrn. Bernthsen über die Zersetzung des Benzylchinolins in höherer Temperatur: dass diese neuen alkylirten Chinolinderivate nicht unzersetzt flüchtig sind, wusste ich schon lange, und dass aus Benzylchinolin wie Aethylchinolin bei der Destillation wieder etwas Chinolin regenerirt wird, das war schon bei unserer ersten Untersuchung von Himmelmann festgestellt worden; aber ein besonderes Gewicht auf diese Reaktion zu legen, dazu schien mir keine Veranlassung vorhanden: Hatte ich doch diese neuen Basen als in ihren Eigenschaften zwischen den tertiären Aminen und den Ammoniumoxydbasen stehend bezeichnet, und mit der Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in ihrem Molekül schien mir ihre Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, in natürlichem Einklang zu stehen! Ebenso konnte bei der grossen Beständigkeit, welche dem Chinolinmolekül eigen ist, nicht auffallen, dass sich dasselbe bei der Zersetzung dieser seiner nichtflüchtigen Abkömmlinge in nicht unbedeutender Menge regenerirt: Inwiefern man aber mit diesem Zersetzungs Vorgang den Beweis dafür geliefert zu haben glauben kann, dass, weil aus diesen Basen wieder Chinolin erhalten werden kann, dieselben Ammoniumoxydhydrate sein, also die Hydroxylgruppe enthalten müssten, das ist mir unerfindlich! Ja selbst wenn Hr. Bernthsen unter den Destillationsprodukten des Benzylchinolins etwas Benzylalkohol hätte auffinden können — was ihm jedoch nicht gelungen ist — so würde ich auch darin bei der grossen Fähigkeit dieser Basen, Wasser festzuhalten, noch keinen

**Beweis** für des Hrn. Bernthsen Meinung anerkennen können. — Wie ich schon mehrfach hervorgehoben habe, weichen diese Basen von den sogenannten Ammoniumhydroxyden in hervorragend charakteristischen Eigenschaften so wesentlich ab, dass diese Unterschiede mir zwingend erscheinen, in ihnen eine neue Klasse von Verbindungen zu constatiren: Zu diesen Eigenschaften rechne ich vor Allem die Fähigkeit ihrer Salze durch **Alkalien** zerlegt zu werden, ihre Löslichkeit in Aether und die Eigenschaft ihrer kohlen-sauren Salze, beim Trocknen (auch über Schwefelsäure) die Kohlensäure zu verlieren! Auch die Eigenschaften der durch Verharzung an der Luft so leicht aus ihnen entstehenden Produkte schienen mir gegen ihre Auffassung als Ammoniumhydroxyde zu sprechen: denn diese in concentrirten Säuren löslichen, aber nicht mehr basischen Verbindungen müssten ihrer Zusammensetzung nach als die Anhydride der Ammoniumhydroxyde erscheinen, von denen man doch entschieden erwarten sollte, dass sie beim genügenden Behandeln mit Säuren wieder die Ammoniumsalze bilden würden, was aber bekanntlich nicht der Fall ist.

Was endlich die Bezeichnung unserer Basen anbetrifft, so sei um für die Zukunft Verwechslungen vorzubeugen, noch eine Bemerkung gestattet: Hr. Bernthsen nennt die Verbindungen in der Ueberschrift seines Aufsatzes allgemein »Ammoniumbasen« und sagt dann einige Zeilen weiter: »ich (Claus) bestreite, dass es **Ammoniumbasen** seien;« das ist nicht korrekt: Auch nach meiner Auffassung sind diese Verbindungen Ammoniumbasen, insofern sie fünfwerthigen Stickstoff enthalten, und basische Eigenschaften besitzen: Vielmehr bestreite ich nur, dass sie Ammoniumhydroxyde sind, also dass sie zu derjenigen Klasse von Ammoniumbasen gehören, die bis jetzt allein genauer bekannt sind. Es dürfte sich demnach empfehlen die beiden Begriffe: »Ammoniumbasen« (als den weiteren) und »Ammoniumhydroxyde« (als den engeren) auseinander zu halten: Ein Bedürfniss, das übrigens auch andererseits empfunden zu sein scheint, insofern z. B. Hr. Bernthsen selbst an einzelnen Orten von »wirklichen Ammoniumbasen« spricht.

Freiburg i./E., Februar 1885.