

mittelst Zinkstaub die correspondirenden Nitrile, dann ihre Säuren, Beran (diese Berichte XVIII, 138) aus dem *p*-Octylformanilid c. p. das *p*-Octylbenzonitril und die *p*-Octylbenzoesäure dargestellt hat.

Hiernach scheint die Bildung von Nitrilen aus den Formylverbindungen, wenigstens der einsäurigen primären aromatischen Basen, beim Erhitzen mit Zinkstaub eine allgemeine Reaktion zu sein. — Neben den Nitrilen entstehen übrigens auch stets die den Formylverbindungen zu Grunde gelegenen Amine.

Ueber das Verhalten einiger anderer Säureamide zu Zinkstaub soll später berichtet werden.

Universität Zürich, März 1885.

200. August Bernthsen: Zur Kenntniss der vom Chinolin ableitbaren Ammoniumbasen.

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

(Eingegangen am 26. März.)

Im Herbst vorigen Jahres¹⁾ und dann wieder vor einigen Monaten²⁾ habe ich, unterstützt durch mit Hrn. W. Hess ausgeführte Versuche, Hrn. Claus gegenüber die Anschauung nachdrücklich vertreten, dass die aus den Halogenalkyl-Additionsprodukten des Chinolins durch Silberoxyd wie durch Alkalien entstehenden ätherlöslichen leicht veränderlichen Basen nicht, wie Claus meint, alkylirte Chinoline (z. B. $C_9H_6(C_7H_7)N$, »Benzylchinolin«), sondern wirkliche Ammoniumbasen (z. B. C_9H_7N , C_7H_7OH , Benzylchinoliniumhydroxyd) seien.

Auf die letztere meiner Mittheilungen — die erstere ist ohne Erwiderung geblieben — findet sich im letzten Heft dieser Berichte eine kurze Entgegnung des Hrn. Claus³⁾.

Er hält darin zwar seine früheren Ansichten aufrecht, indessen sucht er sie gleichzeitig zu modificiren und mir eine unrichtige Auffassung derselben zur Last zu legen.

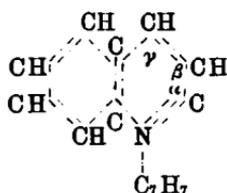
Es ist nicht schwierig, das Unzutreffende seiner Ausführungen nachzuweisen.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1947 ff.

²⁾ Dasselbst XVIII, 29.

³⁾ Dasselbst XVIII, 410.

Claus hat zu wiederholten Malen¹⁾ für das sog. »Benzylchinolin« (welches als Repräsentant der ganzen Klasse dienen möge) die Constitutionsformel:



aufgestellt. Nach seinen eigenen Worten²⁾ ist diese Anschauung diejenige, »welche nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse alle Reaktionen dieser Alkylchinolinbasen am umfassendsten zu erklären vermag«, und mit gewissen Eigenschaften »in überraschend einfacher Weise« übereinstimmt.

Neuerdings nun erklärt Hr. Claus³⁾ zu meiner Ueberraschung, er habe mit jener Constitutionsformel durchaus nicht ausdrücken wollen, dass (mit dem Chlor des ursprünglichen Chinolin-benzylchlorids, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}, \text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$) gerade das α -Wasserstoffatom des Chinolins bei der Basenbildung austrete; »dass es sich . . . bisher noch nicht um die Stellung des mit dem Halogenatom zusammen sich abspaltenden Wasseratoms gehandelt hat und hat handeln können«, ja, »dass 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!«

Ein Vergleich beider Darlegungen und die in letzterer enthaltene Interpretation obiger Constitutionsformel sprechen so für sich, dass ich kein Wort hinzuzufügen brauche.

Es dürfte Hrn. Claus wohl kaum angenehm sein, wenn man auch sonstige von ihm auf anderen Gebieten aufgestellte Constitutionsformeln nur im Sinne obiger Interpretation anerkennen wollte.

Wenn Hr. Claus weiter sagt, dass der von ihm »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 ich dies »übersehen, oder wenigstens nicht in Berücksichtigung gezogen« habe, so spricht er mit letzteren Worten eine Unrichtigkeit aus, deren Ursprung mir nicht verständlich ist.

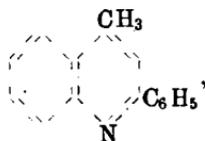
Denn dass ich sehr wohl diesen Grundgedanken erfasst, und vorausgesehen habe, Hr. Claus werde nach Widerlegung seiner obigen

¹⁾ Diese Berichte XV, 478; XVI, 1283.

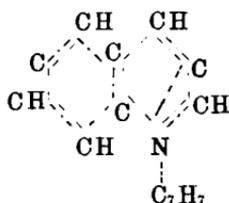
²⁾ Daselbst XVI, 1282.

³⁾ Daselbst XVIII, 410, 411.

Formel sich durch die Annahme zu helfen suchen, das β - oder γ -Wasserstoffatom trete aus, geht daraus hervor, dass W. Hess und ich ausser dem Verhalten des Chinaldins (α -Methylchinolins) auch das des Flavolins,



also des α -Phenyl- γ -methylchinolins, gegen Jodmethyl und Kali untersucht haben, und daraus ausdrücklich den Schluss gezogen haben¹⁾, »dass auch das γ -Wasserstoffatom keine Rolle bei der Basenbildung spielt.« Es ist befremdlich, dass Hr. Claus diesen Punkt gänzlich mit Stillschweigen übergeht; freilich wäre unter Berücksichtigung desselben seine ganze bezügliche Argumentation unmöglich gewesen. So wie Hr. Claus unseren beim Chinaldin ausgeführten Versuchen erfreulicher Weise »absolute Beweiskraft« zuerkennt, wird er consequenter Weise auch die aus den Flavolin-Versuchen gezogenen Schlüsse anerkennen müssen. Von den »jeden anderen Wasserstoffatomen« bleibt für Hr. Claus demnach zur Zeit nur das in der β -Stellung befindliche übrig zur Aufrechterhaltung seiner Annahme²⁾. Er müsste dann dem »Benzylchinolin« die Constitution



zuertheilen.

Dass aber gerade dieser Fall noch zutreffen sollte, nachdem die beiden anderen möglichen widerlegt sind, das irgendwie wahrscheinlich zu machen darf ich füglich Hr. Claus überlassen; Hr. Hess und ich haben uns nach den bei Chinaldin und Flavolin erlangten Resultaten nicht bemüssigt gefühlt, das nach den letzteren Unzutreffende der Claus'schen Anschauung für diesen Fall noch besonders nachzuweisen.

Im weiteren Verlauf seiner Erwiderung constatirt Herr Claus die Richtigkeit unserer Angabe, dass aus dem »Benzylchinolin«, oder wie ich es nenne »Benzylchinoliniumhydroxyd«, C_9H_7N , C_7H_7OH (und wie er hinzufügt, auch aus der Aethylverbindung) bei der trockenen

¹⁾ l. c. p. 31.

²⁾ Bezüglich der Wasserstoffatome des Benzolkerns verweise ich auf das in Anm. 2, pag. 1951, diese Berichte XVII, Gesagte.

Destillation Chinolin regeneriert wird. Er bemerkt freilich dazu, es sei ihm unerfindlich, in wie fern dies ein Beweis für die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe sein könne. Nun freilich, wenn wirklich constatirt wäre, dass die Benzylbase kein Hydroxyl enthielte, also die Formel $C_9H_8(C_7H_7)N$ hätte, und es bilde sich beim Erhitzen Chinolin zurück, so müsste man sich ja mit dieser Thatsache, so schwer verständlich sie auch sein würde, so gut als möglich abzufinden suchen. Aber was für wirklich stichhaltige Argumente bleiben Hr. Claus schliesslich für eine solche sauerstofffreie Formel übrig, nachdem er selbst hat constatiren müssen, dass seine eigenen Analysen des Benzylchinolins von den durch jene erfordernten Procentzahlen im Kohlenstoffgehalt um 6 bis 7 pCt. abweichen, während sie zu der von mir befürworteten Formel C_9H_7N, C_7H_7OH so gut, als man es nur verlangen kann, stimmen (siehe meine Zusammenstellung, diese Berichte XVII, 1955), und nachdem die Auffindung des krystallisirbaren analysirten Methylphenylacridiniumhydroxyds, $C_{19}H_{13}N, CH_3OH$ gezeigt hat, dass thatsächlich ätherlösliche durch Alkali fällbare Ammoniumhydroxyde existiren.

Zu meiner Befriedigung bestreitet Herr Claus die Existenz dieser letzteren von F. Bender und mir dargestellten Base nicht mehr. Desgleichen hat er meiner Aufforderung nicht entsprochen, darzulegen, wie er sich die Constitution dieser Base denken wolle, wenn sie kein Ammoniumhydroxyd sein solle. Und doch geht aus meinen bezüglichen früheren Ausführungen hervor, wie gerade die Auffindung dieser Base für mich die Veranlassung gewesen ist, der Ansicht des Herrn Claus entgegenzutreten.

Ueberhaupt ist die Entgegnung des Herrn Claus lehrreich durch Das, was sie verschweigt resp. ignorirt. Auf verschiedene in meiner ersten Darlegung enthaltene zu Gunsten meiner Ansicht sprechende Argumente ist Herr Claus gar nicht zurückgekommen, und hieraus schliesse ich, dass er diesen erfolgreich zu widersprechen nicht in der Lage ist.

Ich glaube daher nicht weiter auf sonst noch von Herrn Claus neuerdings aufgestellte unrichtige Behauptungen¹⁾ eingehen und dadurch

¹⁾ Hierhin gehört z. B. die Insinuation, als empfinde ich selbst das Bedürfniss, zwischen den Chinolinumbasen und »wirklichen Ammoniumbasen« zu unterscheiden (siehe diese Berichte XVIII, 29, Zeile 6 und 7). Dem Vorschlage des Herrn Claus, einen Unterschied zwischen »Ammoniumhydroxyden« und »Ammoniumbasen« einzuführen, kann ich begrifflicherweise nicht zustimmen, um so weniger, als er selbst früher den Begriff »Ammoniumbasen« im Gegensatz zu »Benzylchinolin« u. s. w. braucht. In diesen Berichten XVII, 1597 hebt Hr. Claus noch ausdrücklich hervor, es sei für den Charakter einer Ammoniumbase entscheidend, dass sie wasserlöslich, ätherunlöslich

die Diskussion verlängern zu sollen. Die Herren Fachgenossen dürften auf Grund des seitherigen Verlaufs derselben schon jetzt in der Lage sein, sich über die besprochenen Punkte ihr Urtheil zu bilden.

201. Ludwig Haitinger: Bemerkungen zu der Notiz des Herrn W. H. Perkin (jun.) über die Einwirkung von Anilin auf den Methyläther der Dehydracetsäure.

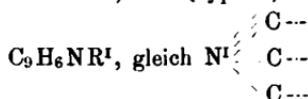
(Eingegangen am 28. März.)

Vor kurzer Zeit wurde von mir auf die Analogie der Dehydracetsäure und Chelidonsäure aufmerksam gemacht und auch die Ueberführung ersterer Säure in Pyridinderivate ausgeführt¹⁾. Die mir soeben in Heft V dieser Berichte zugekommene Mittheilung des Herrn Perkin, worin derselbe die Auffindung letzterer Umwandlung auch für sich in Anspruch nimmt, veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen. Herr Perkin meint, dass durch Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminen ein Körper von solcher Constitution, wie er sie in Uebereinstimmung mit mir der Dehydracetsäure beilegt, sein an zwei Kohlenstoffatome gebundenes Sauerstoffatom leicht gegen NH u. s. w. austauschend in Pyridinderivate übergehen werde und dass das Experiment im vorliegenden Falle dies bewiesen habe.

Dem gegenüber glaube ich hervorheben zu sollen, dass derartige Umbildungen bisher noch so selten beobachtet worden sind, dass man einen allgemeinen Schluss darauf nicht wohl gründen kann. Bei den

sei; heute sagt er, »auch nach meiner Auffassung sind diese Verbindungen (Benzylchinolin u. s. w.) Ammoniumbasen.« Der Widerspruch liegt auf der Hand.

Wie man dazu kommen sollte, eine (hypoth.) Base von der Formel



als »Ammoniumbase« zu bezeichnen, ist mir ebenso wenig verständlich, wie die Meinung des Herrn Claus, dass die Annahme fünfwerthigen Stickstoffs in diesen Basen mit ihrer Eigenschaft, nicht unzersetzt flüchtig zu sein, in so natürlichem Zusammenhang stehe!

¹⁾ Wiener Monatshefte VI, 103 und diese Berichte XVIII, 452.