

Da die Isolierung des *p*-Benzoyltriphenylmethans sowieso stets große Schwierigkeiten bereitet, so ist es denkbar, daß der nachträgliche Zusatz von Triphenylchlormethan dies ganz unmöglich macht.

Die Umkehrung dieses Versuches, wobei zuerst Triphenylchlormethan und dann Benzaldehyd zur Einwirkung auf die  $\alpha$ -Verbindung gelangte, lieferte im Gegensatz zum analogen Versuch bei der  $\beta$ -Verbindung nur 0.450 g Peroxyd. Es muß vorläufig noch dahingestellt bleiben, ob das aus der  $\alpha$ -Verbindung erhaltene Triphenylmethyl durch den Benzaldehyd verändert wird, oder ob die starke Verminderung der Ausbeute an Peroxyd auf andere Ursachen zurückzuführen ist.

### 316. G. Rohde und A. Antonaz: Beiträge zur Kenntnis der Chinaalkaloide.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München.]

(Eingegangen am 22. April 1907.)

Gelegentlich der Darstellung des Isonitrosomethylchinotoxins durch Einwirkung molekularer Mengen von Natriumäthylat und Amylnitrit auf eine absolut-alkoholische Lösung von Methylchinotoxin hatten Rohde und Schwab<sup>1)</sup> die Bildung eines Nebenproduktes beobachtet, das in glänzenden gelblichen Nadelchen auskrystallisiert, wenn man die Reaktionsflüssigkeit einige Zeit stehen läßt.

Das in einer Menge von nahezu 10 % vom Gewicht des angewandten Methylchinotoxins zur Ausscheidung kommende Produkt erwies sich als eine Natriumverbindung, die im Gegensatz zur Natriumverbindung des Isonitrosomethylchinotoxins durch Kohlensäure nicht zersetzt wurde. Nachdem nun gegenwärtig sicher nachgewiesen ist, daß die den Piperidin- und Chinolinkern in den Chinaalkaloiden verbindende Kohlenstoffkette dreigliedrig ist<sup>2)</sup>, hielten wir es trotz der seinerzeit von Brunner<sup>3)</sup> vergeblich versuchten Einführung zweier Isonitrosogruppen in Cinchotoxin für möglich, daß in dem erhaltenen Produkt die Natriumverbindung einer Diisonitrosoverbindung vorlag<sup>4)</sup>. Wir haben es daher unternommen, diese Frage zu entscheiden.

<sup>1)</sup> Rohde und Schwab, diese Berichte **38**, 317 [1905].

<sup>2)</sup> Koenigs, Journ. f. prakt. Chem. [2] **61**, 11, und Ann. d. Chem. **347**, 180 ff.; ferner Skraup, Monatsh. f. Chem. **21**, 875 ff.

<sup>3)</sup> Vergl. W. v. Miller und Rohde, diese Berichte **33**, 3217 [1900].

<sup>4)</sup> Daß eine solche Diisonitrosoverbindung hinreichend sauer sein kann, um die Zersetzung ihres Natriumsalzes durch Kohlensäure auszuschließen, lehrt das Diisonitrosotropinon von Willstätter. Vergl. diese Berichte **30**, 732 [1897].

Für unsere Untersuchung stand uns zunächst das Originalpräparat von Rohde und Schwab zur Verfügung; eine Wiederholung der Reaktion mit 100 g Methylchinotoxin lieferte uns ferner noch 8 g Substanz. Bei dem letzteren Versuch beobachteten wir, daß die Abscheidung des Produktes schon nach etwa einer halben Stunde beginnt. Bis zum nächsten Morgen war die Ausscheidung vollendet.

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, und durch Kohlensäure, wie schon erwähnt, nicht zersetzbar. Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren fällen aus der wäßrigen Lösung einen gelblichen Niederschlag, der in einem Überschuß von Säure mit intensiv gelber Farbe löslich ist. Fügt man zu der sauren Lösung vorsichtig eine Lösung von Soda, so wird der Niederschlag wieder zurückgebildet. Mehr Soda löst den Niederschlag unter Bildung des ursprünglichen Natriumsalzes auf.

Der mittelst verdünnter Säuren entstehende Niederschlag erwies sich als fast unlöslich in Wasser, Äther, Aceton, Essigester und Chloroform, schwer löslich in Methylalkohol, etwas leichter löslich in Äthylalkohol und noch leichter in Amylalkohol. Aus dem letztgenannten Mittel umkrystallisiert, wurde er in schwach gelblichen Nadelchen erhalten, die unter Zersetzung bei 279° schmolzen. Weiteres Umkrystallisieren veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Für die Analyse wurde die Substanz zuerst mit Alkohol und dann mit Äther ausgewaschen und hierauf bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator getrocknet.

0.1707 g Sbst.: 0.4062 g CO<sub>2</sub>, 0.0723 g H<sub>2</sub>O. — 0.2776 g Sbst.: 18.2 ccm N (22°, 726 mm).

Gef. C 64.85, H 4.68, N 7.10.

Nach diesen Ergebnissen hat die Verbindung nicht die Zusammensetzung eines Diisonitrosomethylchinotoxins:

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 63.63, H 6.06, N 14.14,

sondern die Zusammensetzung der Chininsäure:

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 65.02, H 4.47, N 6.89.

Tatsächlich lag auch, wie die weitere Untersuchung ergab, diese Säure in der Substanz vor: Aus verdünnter Essigsäure erhält man die Verbindung in langen blaßgelben Prismen, die unter Zersetzung bei 280° schmelzen. Das salzsaure Salz krystallisiert in gelben asymmetrischen Tafeln vom Schmp. 225°. Die Lösungen in Säuren sind intensiv gelb gefärbt, die Lösungen in Alkalien nahezu farblos. Die konzentrierte alkoholische Lösung zeigt eine blaue, die verdünnte eine violette Fluorescenz. Beim Versetzen einer ammoniakalischen Lösung mit Kupferacetat fällt ein lichtgrünes, flockiges, in Wasser fast unlösliches Kupfersalz aus, das sich genau wie chininsaures Kupfer beim Erwärmen in ein grauviolettes Krystallpulver umwandelt.

Dieses Ergebnis lehrt, daß Methylchinotoxin bei der angegebenen Art der Isonitrosierung eine partielle Spaltung erleidet. Dieselbe ist die Folge einer oxydierenden Wirkung des Amylnitrits. Von Wichtigkeit ist hierbei, daß das Methylchinotoxin erst nach Überführung in seine Natriumverbindung der Spaltung fähig wird<sup>1)</sup>. Der Angriffspunkt für die oxydierende Wirkung des Amylnitrits ist also offenbar die bei der Salzbildung im Sinne des Schemas:  $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot \rightarrow \cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}$  sich ausbildende Doppelbindung.

Die unter dem Einfluß von Natriumäthylat und Amylnitrit als Nebenreaktion sich vollziehende Abspaltung von Chininsäure aus Methylchinotoxin verläuft, wie wir in der Folge fanden, quantitativ, wenn man Nitrobenzol auf eine absolut alkoholische Lösung von Methylchinotoxinnatrium einwirken läßt.

Um die Reaktion auf diesem Wege durchzuführen, versetzt man eine Lösung von Methylchinotoxin in absolutem Alkohol mit der zur Bildung des Natriumsalzes erforderlichen Menge einer alkoholischen Natriumäthylatlösung und fügt dann eine 2 Mol.<sup>2)</sup> entsprechende Menge Nitrobenzol hinzu. Die gelbe Lösung von Methylchinotoxinnatrium wird hierbei sogleich rot und läßt nach einiger Zeit eine langsame Temperatursteigerung wahrnehmen. Dieselbe nimmt dann nach und nach ein immer rascheres Tempo an, wobei es, wenn die alkoholische Lösung des Methylchinotoxins sehr konzentriert ist, bis zum Aufsieden der Reaktionsflüssigkeit kommen kann. Sobald die Reaktion ihren Höhepunkt erreicht hat, beginnt die Abscheidung des chininsauren Natriums in gelblichen glänzenden Nadelchen.

Damit der Prozeß vollständig verläuft, läßt man die Reaktionsflüssigkeit am besten über Nacht stehen. Das dann noch in Lösung verbliebene chininsaure Natrium fällt man, soweit als möglich, durch Zugabe des mehrfachen Volumens Äther. Aus 5 g Methylchinotoxin erhielten wir, wenn wir in der angegebenen Weise verfahren, im Durchschnitt 3 g chininsaures Natrium gegen 3.1 g der Theorie. Andere Verbindungen sind, wie eine genaue Untersuchung ergab, dem chininsauren Natrium nicht beigemischt.

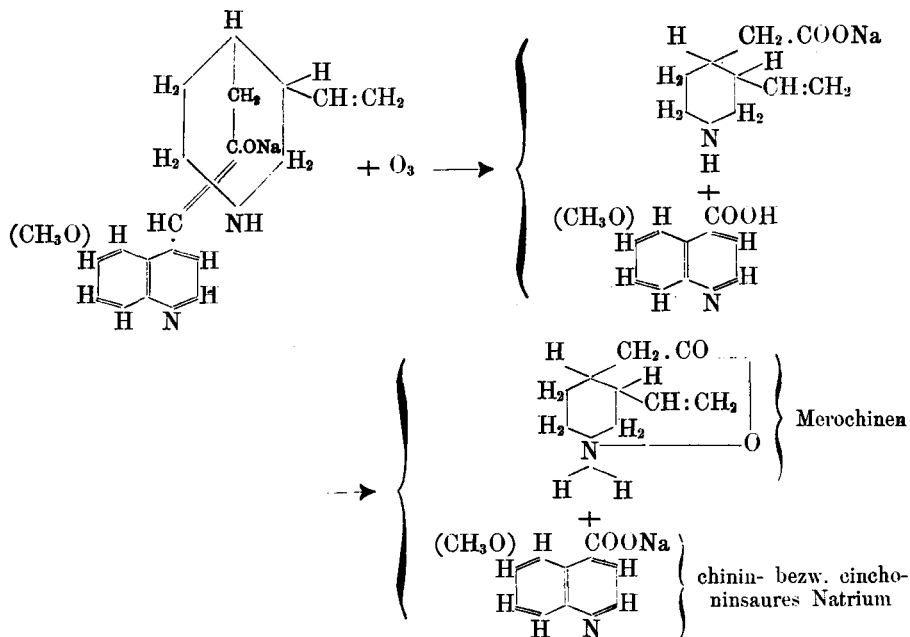
<sup>1)</sup> Vergl. A. Antonaz, Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. Von der Technischen Hochschule zu München genehmigte Dissertation, München 1906.

<sup>2)</sup> Für die Bemessung des Nitrobenzols wurde angenommen, daß das Nitrobenzol der Hauptsache nach zu Azoxybenzol reduziert wird und jedes Molekül Methylchinotoxinnatrium 3 Atome Sauerstoff erfordert. Neben Azoxybenzol entstehen, wie später gefunden wurde, nicht unerhebliche Mengen von Anilin.

Genau wie das Methylchinotoxin verhält sich das Chinotoxin. Auch hier wurde das chininsaure Natrium fast immer in der theoretischen Menge gewonnen.

Beim Cinchotoxin verläuft die Reaktion äußerlich insofern abweichend, als es hier wegen der leichten Löslichkeit des cinchoninsäuren Natriums in Alkohol nicht zu einer direkten Ausscheidung dieses Salzes kommt. Versetzt man aber die Reaktionsflüssigkeit mit viel Äther, so gelingt es auch hier, das Natriumsalz in fast theoretischer Menge zu erhalten<sup>1)</sup>.

Nach diesen Ergebnissen hatte es großes Interesse, festzustellen, was bei der Oxydation mit Nitrobenzol aus der zweiten Hälfte der Toxinbasen wird. Indem wir dabei von der Voraussetzung ausgingen, daß die Carbonylgruppe der Toxinbasen die Mittelstellung in der Kohlenstoffkette zwischen Piperidin- und Chinolinkern einnimmt, kam in erster Linie die Bildung von Merochinen für uns in Betracht:



Wie Koenigs<sup>2)</sup> angibt, ist das Merochinen in kaltem Alkohol sehr schwer, in Äther fast garnicht löslich. Man hätte daher erwarten sollen, dasselbe im Falle seiner Bildung in dem bei der Reak-

<sup>1)</sup> Bezüglich der mit Nitrobenzol angestellten Einzelversuche vergl. A. Antonaz, Dissertation.

<sup>2)</sup> Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 199.

tion, bezw. nachträglich auf Ätherzusatz sich abscheidenden Niederschläge von chininsaurem oder cinchoninsaurem Natrium zu finden. Da indessen eine mehr oder weniger beträchtliche Weiterveränderung des Merochins stattgefunden haben konnte und andererseits nicht ausgeschlossen war, daß die Gegenwart von Nitrobenzol und dessen Reduktionsprodukten die Löslichkeit des Merochins stark vermehrte, so wollten wir aus der Abwesenheit desselben in den Niederschlägen von chinin- und cinchoninsaurem Natrium allein keinen Schluß ziehen, verfahren vielmehr in folgender Weise:

Die aus 20 g Chinotoxin erhaltene alkoholische Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Stehen über Nacht mit Äther versetzt, das ausgeschiedene chinisaure Natrium abfiltriert und das Filtrat erschöpfend mit Wasser ausgeschüttelt, da Merochins in diesem Mittel leicht löslich ist. Die wäßrige Lösung wurde nun einige Male mit Äther gewaschen und sodann mit Kupfersulfat versetzt, um noch darin vorhandene Chininsäure möglichst vollständig zu entfernen. Der Überschuß von Kupfersulfat wurde mittels Schwefelwasserstoff beseitigt, die Schwefelsäure durch Barytwasser gefällt und der Überschuß an letzterem durch Einleiten von Kohlensäure fortgeschafft. — Die nach diesen Operationen resultierende, schwach gelb gefärbte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Als sich das Volumen etwa auf die Hälfte vermindert hatte, begann eine Abscheidung von Harz, dessen Entstehung anscheinend der Zersetzung einer wasserlöslichen Substanz zuzuschreiben ist, da es, einmal abgeschieden, nicht wieder mit Wasser in Lösung zu bringen war. Als Rückstand hinterblieb schließlich eine halb feste Substanz von ausgesprochen basischen Eigenschaften, die mit kaltem, absolutem Alkohol bis auf einen geringen Rest in Lösung ging. Das in Alkohol Unlösliche war rein anorganisch. — Wir haben nun, da auch hier wieder die Löslichkeitsverhältnisse des Merochins durch die vorhandenen fremden Bestandteile verändert sein konnten, noch geprüft, ob Merochins vielleicht in dem zuletzt erwähnten alkoholischen Auszug enthalten ist, und zu diesem Zweck den Abdampfrückstand dieses Auszuges in Bromwasserstoffsäure gelöst und mit überschüssigem Bromwasser behandelt, um das sehr charakteristische bromwasserstoffsäure Brommerochins<sup>1)</sup> zu erhalten. Auch auf diese Weise gelang es jedoch nicht, irgendwelche Anhaltspunkte für die Anwesenheit von Merochins zu finden. Statt des leicht und gut krystallisierenden bromwasserstoffsäuren Merochins erhielten wir vielmehr nur ein Harz, aus welchem außer Spuren von bromwasserstoffsaurer Chininsäure definierte Substanzen nicht zu bekommen waren.

Nachdem wir im weiteren noch geprüft hatten, ob event. Cincholoiponsäure statt Merochins entsteht, hierbei aber ebenfalls ein negatives Resultat erhalten hatten<sup>2)</sup>, untersuchten wir nunmehr den wasserunlöslichen Teil der Reaktionsflüssigkeit.

Eine frisch aus 20 g Chinotoxin dargestellte Quantität der letzteren wurde mit dem mehrfachen Volumen Äther versetzt, wiederholt mit Wasser ausge-

<sup>1)</sup> Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 217.    <sup>2)</sup> A. Antonaz, Dissertation.

schüttelt und, da wir schon früher bemerkt hatten, daß bei der Reaktion sehr erhebliche Mengen von Basen entstehen, erschöpfend mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Die ursprünglich rotbraune ätherische Lösung war darauf nur noch hellgelb. Neben unverändertem Nitrobenzol konnte nur Azoxybenzol darin nachgewiesen werden. Die in die Salzsäure gegangenen Basen fielen beim Alkalischemachen des vorher einige Male mit Äther gewaschenen salzsauren Auszuges in Form eines dunkelbraunen, sirupösen, in Äther leicht löslichen Öls aus, das beim Stehen ziemlich rasch die Beschaffenheit eines zähflüssigen Harzes annimmt. Die Menge betrug gegen 8 g. Versuche, durch Anwendung von Kälte oder Umlösen daraus etwas Krystallisiertes zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Ebenso bemühten wir uns lange vergeblich, durch Darstellung von Derivaten<sup>1)</sup> zu definierten Produkten zu kommen. Schließlich gelang es zwar durch fraktioniertes Fällen einer trocknen ätherischen Lösung der Substanz mit einer eben solchen Lösung von Oxalsäure einen Körper von krystallinischer Beschaffenheit zu erhalten; die nähere Untersuchung ergab aber, daß darin lediglich oxalsaures Anilin vorlag, das natürlich nur zum Nitrobenzol in Beziehung gesetzt werden kann. Die mit Oxalsäure erhaltenen übrigen Fraktionen konnten nur als amorphe, an feuchter Luft verschmierende Massen gewonnen werden. In den ihnen zugrunde liegenden basischen Harzen liegt offenbar der Hauptteil der Verwandlungsprodukte der 2. Hälfte des Chinotoxins vor. Durch Behandeln dieser Harze mit Benzolsulfochlorid konnten wir feststellen, daß dieselben den Charakter sekundärer Basen besitzen, da die entstehenden, ebenfalls harzigen Produkte weder in Alkalien noch in Säuren löslich sind. Unsere Bemühungen, eine Substanz von Aldehydcharakter darin nachzuweisen, fanden dagegen in den angestellten Versuchen keine Unterstützung<sup>2)</sup>, wenn wir diese Frage auch nicht als entschieden ansehen möchten.

Da es uns nicht gelang die Base in eine für die weitere Untersuchung geeignete Form zu bringen, versuchten wir nun, ausgehend von Substitutionsprodukten des Chinotoxins und Cinchotoxins, günstigere Resultate zu erzielen, hatten aber auch hier keinen Erfolg. Methyl-chinotoxin lieferte analog wie Chinotoxin nur ein Harz, das in definierte Substanzen nicht überzuführen war. Nitroso-chinotoxin und das Benzolsulfamid des Cinchotoxins<sup>3)</sup> wurden bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Nitrobenzol überhaupt nicht gespalten. Methylcinchotoxin-jodmethylat blieb bei gewöhnlicher

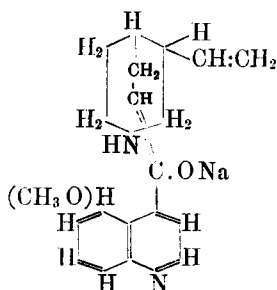
<sup>1)</sup> Vergl. A. Antonaz, Dissertation.

<sup>2)</sup> Ebenda.

<sup>3)</sup> Diese bisher noch nicht beschriebene Verbindung wird erhalten, wenn man Cinchotoxin in ätherischer Lösung bei Gegenwart von überschüssiger, verdünnter Natronlauge unter Schütteln tropfenweise mit der berechneten Menge Benzolsulfochlorid versetzt. Die Reaktion erfolgt unter Erwärmung und Trübung des Reaktionsgemisches. Das gebildete Benzolsulfamid ist zuerst ölig, erstarrt aber dann zu einer weißen Masse. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch. In Chloroform, Benzol, heißem Äthyl- und Amylalkohol ist es leicht, in kaltem Alkohol und Äther schwer löslich. Aus heißem Alkohol

Temperatur ebenfalls unangegriffen, bei höherer Temperatur wurde es in einer bisher nicht aufgeklärten Weise verändert<sup>1)</sup>.

Zum Schluß versuchten wir noch die Spaltung des Isonitrosomethylchinotoxins, wobei uns zugleich die Absicht leitete, die Stellung der Isonitrosogruppe festzustellen. Wenn nämlich die Carbonylgruppe in der dreigliedrigen Kohlenstoffkette, die den Piperidin- und Chinolinkern in den Toxinbasen verbindet, die Mittelstellung einnimmt, so kann die Isonitrosogruppe a priori sowohl dem Piperidin- wie dem Chinolinkern benachbart sein, und es müßte daher eine oxydative Spaltung hierüber Auskunft geben. Wider Erwarten fanden wir nun, daß auch das Isonitrosomethylchinotoxin unangegriffen bleibt, wenn es der Einwirkung von Natriumäthylat und Nitrobenzol unterworfen wird. Diese Tatsache ließ den Gedanken in uns entstehen, daß die Carbonylgruppe die für dieselbe angenommene Mittelstellung gar nicht einnimmt, sondern dem Chinolinkern benachbart ist. Da nämlich dann die Isonitrosogruppe die  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl einnehmen muß, so ergibt sich ohne weiteres, daß eine Spaltung unter den angegebenen Bedingungen nicht statthaben kann. Auf diese Weise wird auch verständlicher, warum bei der Spaltung der Toxinbasen aus der 2. Hälfte kein Merochinen entsteht, denn eine der Formel



entsprechende Konstitution der Natriumverbindung des Chinotoxins bzw. Cinchotoxins bedingt nicht, daß beide im Natriumsalz doppelt

scheidet es sich zunächst als Öl ab, wird dann aber krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 108—109°.

0.2021 g Sbst.: 0.5116 g CO<sub>2</sub>, 0.1102 g H<sub>2</sub>O. — 0.3033 g Sbst.: 19.7 cem N (20°, 719 mm). — 0.1845 g Sbst.: 0.1058 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 68.41, H 6.04, N 6.46, S 7.38.

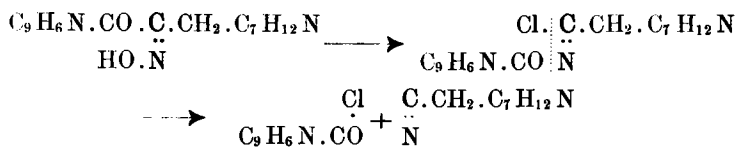
Gef. » 68.57, » 6.11, » 6.79, » 7.87.

Beim Übergießen mit Salzsäure oder Schwefelsäure wird das Produkt harzig; bei darauf folgendem Behandeln mit Alkalien aber wieder fest. Essigsäure läßt die Verbindung unverändert.

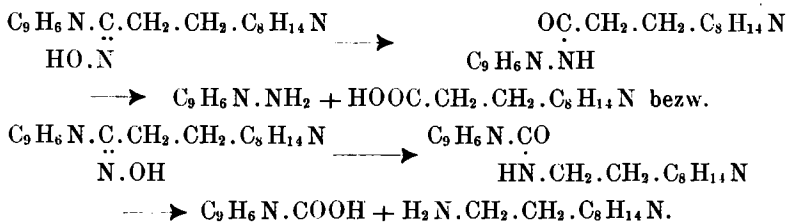
<sup>1)</sup> Bezüglich der Einzelversuche vergl. wiederum A. Antonaz, Dissertation.

mit einander verknüpfte Kohlenstoffatome zu Carboxylkohlenstoffatomen werden.

Zu ganz der gleichen Anschauung über die Stellung der Carbonylgruppe der Toxinbasen sind nun vor kurzem auch Rabe und Ritter<sup>1)</sup> und weiter auch Koenigs<sup>2)</sup> gelangt. Durch Ausführung der Beckmannschen Umlagerung mit dem Isonitrosocinchotoxin bzw. dem *N*-Methyl- und *N*-Äthylisonitrosocinchotoxin erhielten erstere Cinchoninsäure einerseits und das Nitril von Merochinen bzw. *N*-alkylierten Merochinen andererseits, deren Bildung wohl glatt erklärt werden kann, wenn die Isonitrosogruppe dem Chinolinkern benachbart ist, nicht jedoch, wenn dieselbe am mittleren Kohlenstoff haftet:



Koenigs, bzw. Bernhart und Ibele erhielten bei der Beckmannschen Umlagerung des Oxims aus *N*-Methylcinchotoxin neben noch nicht identifizierten Spaltungsprodukten der 2. Hälfte Cinchoninsäure und  $\gamma$ -Amidochinolin, was ebenfalls dafür spricht, daß die Carbonylgruppe der Toxinbasen dem Chinolinkern benachbart ist.



Rabe und Ritter machen in ihrer Mitteilung auch darauf aufmerksam, daß die neue Auffassung im Einklang damit steht, daß Brunner<sup>3)</sup> trotz Anwendung eines großen Überschusses von Amylnitrit nur eine Isonitrosogruppe in Cinchotoxin einführen konnte, während die Anwesenheit eines Atomkomplexes von der Form  $\cdot\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot$  unter diesen Umständen die Bildung einer Diisonitrosoverbindung hätte erwarten lassen. Beim Studium der Einwirkung von Natrium und Amylnitrit auf Methylcinchotoxin hatten wir ebenfalls Gelegenheit, uns davon zu überzeugen, daß auch bei Anwendung von

<sup>1)</sup> Rabe und Ritter, Ann. d. Chem. **350**, 180 u. ff.

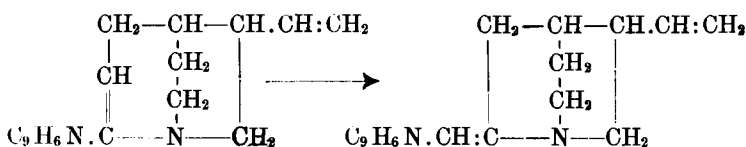
<sup>2)</sup> Koenigs, diese Berichte **40**, 648 [1907].

<sup>3)</sup> W. v. Miller und Rohde, diese Berichte **33**, 3217 [1900].

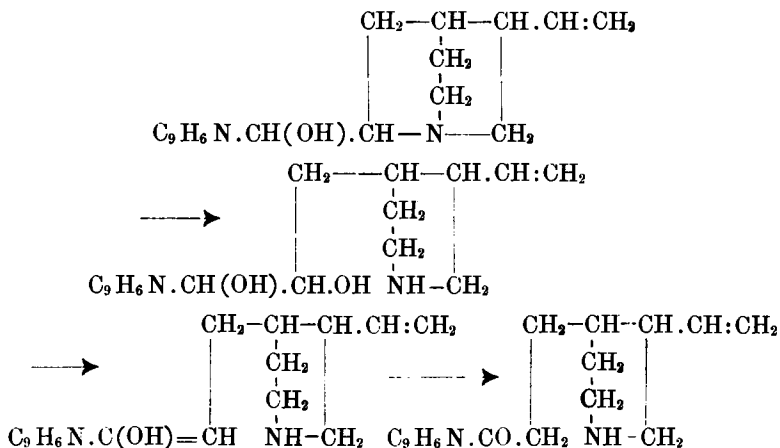


überschüssigem Amylnitrit keine Diisnitrosoverbindung entsteht, und ebenso ergab ein speziell angestellter Versuch mit fertigem Monoisnitrosomethylchinotoxin ein negatives Resultat.

Somit sprechen also eine ganze Anzahl Tatsachen dafür, daß die Carbonylgruppe der Toxinbasen sich neben dem Chinolinkern befindet, und es handelt sich also jetzt darum, zu ermitteln, wie sich die Bildung von Lepidin bei der Spaltung von Cinchonin mittels Phosphorsäure hiermit in Einklang bringen läßt. Rabe und Ritter, die diese Frage auch aufwerfen, halten es nicht für unmöglich, daß bei der Bildung oder beim Zerfall des Cinchonins eine Atomverschiebung im Sinne des Schemas:



vor sich geht. Weniger wahrscheinlich, aber von vornherein doch nicht ganz von der Hand zu weisen, ist die Annahme, daß die Bildung des Cinchonins und Lepidins normal verläuft, daß aber das Cinchonin entgegen der herrschenden, bis jetzt jedoch nicht streng<sup>1)</sup> bewiesenen Ansicht kein tertiärer, sondern ein sekundärer Alkohol ist, der etwa im Sinne des Schemas:



in Cinchotoxin übergeht.

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Koenigs, diese Berichte 29, 374 [1896], sowie Koenigs und Hoepfner, diese Berichte 31, 2358 [1898].

In Gemeinschaft mit Bartz hat es der eine von uns unternommen, in den genannten Richtungen Untersuchungen anzustellen. Gleichzeitig haben wir begonnen, die Einwirkung von Natriumäthylat und Nitrobenzol auf Carbonylverbindungen der Form:  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ . allgemein zu studieren.

**317. Hugo Kauffmann: Die Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Erwiderung an Hrn. Prof. Hantzsch.**

(Eingegangen am 1. Mai 1907.)

Wenn man Hunderte und aber Hunderte von Stoffen in einer bestimmten Richtung hin eigenhändig untersucht, so drängen sich in dem Maße, als das beobachtete Material anwächst, regelmäßige Beziehungen auf, die sich schließlich in Form einer Theorie verdichten. So entstand ganz ohne Vorurteil die von mir vertretene Fluorescenz- und Auxochromtheorie. Gegen diese auf selbständiger und unabhängiger Basis entwickelten Anschauungen verstoßen die von Hrn. Prof. Hantzsch in den letzten Jahren veröffentlichten Ansichten — ich sage ausdrücklich seine »Ansichten« und nicht seine Versuche, die mir schon viel schätzenswertes Material zum Aufbau meiner Theorie geliefert haben, — und so sucht er, nachdem ich diesen Verstoß dargelegt habe, die Fluorescenz- und Auxochromtheorie im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1572) in Miskredit zu bringen. Mit welchem Erfolg, soll in nachstehenden Zeilen in aller Kürze gezeigt werden.

Gegen den Vorwurf unrichtiger Beobachtungen meinerseits möchte ich mich entschieden verwahren; ich pflege nichts der Öffentlichkeit zu übergeben, das nicht sorgfältig geprüft und zu wiederholten Malen für richtig befunden wurde.

1. Bevor ich auf das Unzutreffende der Hantzschschen Angriffe eingehe, möchte ich begründen, wie notwendig es war, daß ich mich gegen den *mero-chromo*-Hydrochinondicarbonsäureester wandte, der doch bei genauerer Betrachtung nichts anderes als der Chinondihydrocarbon säureester in verkappter, modifizierter neuer Form ist. Vielleicht habe ich mich in diesem Punkte in meiner Veröffentlichung (S. 843) etwas zu kurz ausgedrückt; daß ich jedoch den Vorwurf verdiente, der in den Worten liegt: »und überlasse dem Leser das Urteil über die Art, mit der Hr. Kauffmann von den Arbeiten Kenutuis nimmt, die er kritisieren zu sollen glaubt«, muß ich in aller Entschiedenheit zurückweisen. Waren doch gerade die Hantzschschen Ansichten die Veranlassung für mich, die Stoffe aufs neue zu untersuchen.