

17. Paul Rabe: Zur Kenntnis der China-alkaloide.
VIII. Mitteilung: Über die Konstitution des Cinchonins.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

In der 7. Mitteilung¹⁾ habe ich die Oxydation des Cinchonins zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Base beschrieben und die Vermutung ausgesprochen, die beiden Verbindungen ständen zu einander im Verhältnis von Alkohol zu Keton. Bei der weiteren Untersuchung hat sich nicht nur diese Vermutung bestätigt, sondern es ist auch die Erforschung der Struktur des Cinchonins um ein wesentliches Stück gefördert, ja nach meiner Ansicht zum Abschluß gebracht worden. Im Folgenden erlaube ich mir kurz über die gewonnenen Resultate zu berichten.

Das Cinchoninon, so möge jenes Oxydationsprodukt in Analogie mit dem Tropinon von Willstätter und dem Kodeinon von Knorr bezeichnet werden, besitzt den amphoterer Charakter einer Base und einer Säure und zeigt die Erscheinung der Keto-Enol-Tautomerie, eine Mannigfaltigkeit, die die Untersuchung recht reizvoll gestaltete. Das Cinchoninon löst sich nämlich außer in Säuren auffallenderweise auch in Alkalien und geht als Keton in ein Oxim und als Enol in ein Benzoylderivat über.

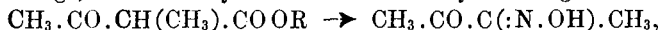
In der eben erwähnten Acylverbindung haftet der Rest der Benzoesäure unzweifelhaft am Sauerstoff und nicht etwa am Stickstoff, da bei der Bildung des Cinchoninons die beiden tertiären Stickstoffatome des Cinchonins erhalten geblieben sind.

Die Ketobase ist gegen Reduktionsmittel recht empfindlich, indem gleichzeitig Addition von Wasserstoff und Sprengung des Moleküls eintritt. Doch gelingt es unter bestimmten Bedingungen, wenigstens einen geringen Teil des Ketons in das Cinchonin zurückzuverwandeln. Infolge dieser Umkehrung sind also die Ergebnisse des gleich zu besprechenden Abbaus der Ketobase ohne weiteres auf das Cinchonin selbst übertragbar.

Das Cinchoninon zerfällt bei der Einwirkung von salpetriger Säure (in Form ihres Amylesters) nach der Gleichung:



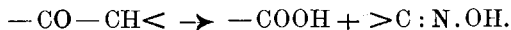
glatt in Cinchoninsäure und ein Oxim. Der Vorgang erinnert an die Bildung²⁾ von Diacetylmonoxim aus Methylacetessigester:



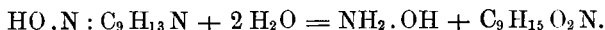
¹⁾ Diese Berichte **40**, 3655 [1907].

²⁾ V. Meyer und Züblin, diese Berichte **11**, 322 [1878].

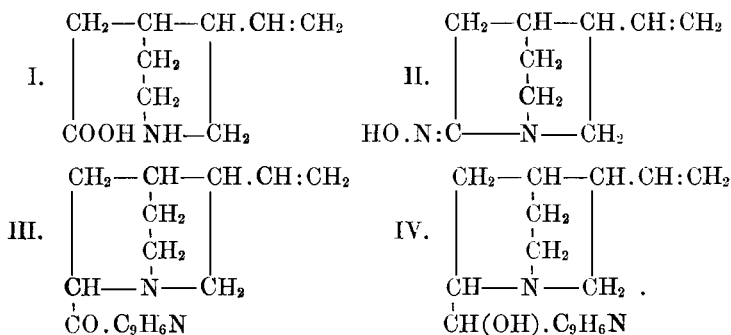
und führt zu der Erkenntnis, daß im Cinchoninon neben dem Carbonyl ein tertiäres Wasserstoffatom steht:



Das bei der Spaltung entstandene Oxim enthält noch das tertiäre Stickstoffatom der »anderen Hälfte«. Es liefert bei der Hydrolyse neben Hydroxylamin eine bekannte Verbindung, das Merochinen:



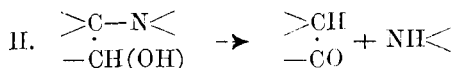
Bei der Verwertung der neuen Beobachtungen gelangt man ungezwungen zu folgender Kette von Schlüssen. Das von W. Koenigs im Jahre 1894 entdeckte Merochinen, das wichtigste Bruchstück der Chinabasen, besitzt nach den analytischen Arbeiten von Z. Skrap (1886—1902) und den analytischen wie synthetischen Untersuchungen von Koenigs (1894—1905) die Formel I. Ferner lassen die Eigenschaften jener Oximidoverbindung und des aus ihr hervorgehenden Merochins keinen Zweifel, daß sie ein inneres Amidoxim der Formel II darstellt und nach einem Vorschlage von Koenigs¹⁾ als α' -Oximido- β -vinylchinuclidin zu bezeichnen ist. Mithin ist die Herausschälung des in der »andern Hälfte« angenommenen bicyclischen Systems mit sogenannter Brückenbindung gelungen. Unter Berücksichtigung der Entstehungsweise des Amidoxims kommt man weiter für das Cinchoninon zu Formel III und endlich für das Cinchonin zu Formel IV.



Wie man sieht, hat die Beweisführung die Kenntnis der Konstitution des Merochins zur Voraussetzung; sie ist völlig unabhängig von den drei älteren Spaltungen, der Hydrolyse des Cinchens in Lepidin und Merochinen (Koenigs 1894), der Oxydation des Cinchonins zu Cinchoninsäure und Merochinen (Koenigs 1894) und endlich der Umlagerung des Cinchonins in Cinchotoxin (v. Miller und Rohde

¹⁾ Diese Berichte **37**, 3244 [1904].

1894). Diese älteren Reaktionen finden geradezu eine einwandfreie Deutung. Doch ich kann an dieser Stelle hierauf nicht näher eingehen. Nur das eine sei noch hervorgehoben: Ich habe wiederholt darauf hingewiesen¹⁾, daß die Umlagerung des Cinchonins in die Toxinbase entweder nach v. Miller und Rolde im Sinne des Schemas I oder entsprechend den bei der Bearbeitung von Narkotiu, Hydrastin und Morphin gesammelten Erfahrungen im Sinne des Schemas II:



erfolgen könne. Nunmehr hat das Experiment zugunsten der zweiten Möglichkeit entschieden.

Schließlich soll nicht unerwähnt bleiben, daß die oben abgeleitete Cinchoninformel auch von Rolde und Antonaz²⁾, sowie von Bernhart und Ibele³⁾ zur Diskussion gestellt worden ist. Die betreffenden Arbeiten enthalten aber keine neuen, zur Lösung der aufgeworfenen Frage verwertbaren Tatsachen.

Experimentelles.

Oxim des Cinchoninons.

Die gewöhnlichen Ketonreagenzien, wie Phenylhydrazin, *p*-Nitrophenylhydrazin und Semicarbazidchlorhydrat, scheinen auf das Cinchoninon gar nicht einzuwirken. Dagegen bildete sich nach einer früheren Beobachtung⁴⁾ mit Hydroxylaminchlorhydrat ein Produkt, das, seinem Stickstoffgehalt entsprechend, ein Gemenge von Oxim und unveränderter Ketobase enthalten mußte. Eine glatte Oximierung vollzieht sich bei Verwendung von Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung.

Zu einer warmen Auflösung von 3 g Cinchoninon⁵⁾ und 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 25 ccm Alkohol wurden 6.4 g Natronlauge (1 : 3) zugesetzt, wobei die hellgelbe Lösung eine intensiv gelbrote Färbung annahm. Nach einstündigem Erhitzen auf dem kochenden Wasserbad wurde die mit wenig

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2013, 3280 [1907].

²⁾ Diese Berichte **40**, 2329 [1907].

³⁾ Diese Berichte **40**, 2873 [1907]. Man vergleiche hierzu die zwei sich gegenseitig aufhebenden Bemerkungen von W. Koenigs, diese Berichte **31**, 2358 [1898]; **32**, 3599 [1899]. Hierauf werde ich später in einer zusammenfassenden Abhandlung zurückkommen.

⁴⁾ Diese Berichte **40**, 3658 [1907]. ⁵⁾ Diese Berichte **40**, 3655 [1907].

Wasser verdünnte Lösung von Alkohol befreit, mit Wasser auf ca. 400 ccm verdünnt und mit Kohlensäure gesättigt. Dabei ging das zunächst ausgeschiedene Oxim wieder in Lösung, während etwa vorhandenes unverändertes Cinchoninon hätte ungelöst zurückbleiben müssen. Aus der kohlensauren Lösung wurde dann das Oxim durch einen kräftigen Luftstrom wieder ausgefällt. Zu seiner Isolierung wurde es in Äther aufgenommen. Die über Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterließ 2.2 g des Oxims als ölige, bald glasig erstarrende Masse, die pulverisiert und durch Erwärmen auf 70—75° von eingeschlossenem Äther befreit wurde.

Das Cinchoninonoxim stellt ein amorphes, schwach gelbliches Pulver dar, das nicht in krystallinische Form zu bringen war. Es schmilzt sehr unscharf gegen 105—110° zu einem zähflüssigen Öl, das bei weiterem Erhitzen sich ganz allmählich unter Blasenwerfen zersetzt.

0.2478 g Sbst.: 0.6688 g CO₂, 0.1513 g H₂O. — 0.2290 g Sbst.: 0.6224 g CO₂. — 0.2462 g Sbst.: 29.4 ccm N (16°, 749 mm).

C₁₉H₂₁ON₃. Ber. C 74.27, H 6.84, N 13.68.
Gef. » 73.61, 74.12, » 6.83, » 13.90.

Jodmethylat des Cinchoninonoxims. Das Cinchoninonoxim verbindet sich in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl zu einem Monojodmethylat, das ebenso wenig Neigung zum Krystallisieren zeigt, wie das Oxim selbst. Es wurde aus der methylalkoholischen Lösung durch Äther als harziges, gelbliches Öl gefällt, durch Verreiben mit Äther in ein amorphes, gelbes Pulver übergeführt und schließlich bei 75° getrocknet.

Das Jodmethylat zeigte keinen charakteristischen Schmelzpunkt, es fing bei ca. 135° an zu erweichen, zersetzte sich von etwa 145—150° ab und begann bei ca. 200° sich stark zu schwärzen. Es löst sich leicht in verdünnten Alkalien und wird aus einer solchen alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt, um bei fortgesetztem Einleiten von Kohlensäure ebenso wie das Oxim wieder in Lösung zu gehen.

0.2398 g Sbst.: 0.1233 g AgJ.

C₁₉H₂₁ON₃.CH₃J. Ber. J 28.28. Gef. J 27.78.

Dieses Jodmethylat diene zum Nachweis dafür, daß auch in saurer Lösung das Cinchoninon oximiert wird. Das früher¹⁾ erhaltene ölige Produkt wurde mit Jodmethyl behandelt und die gebildeten Jodmethylate mit Hilfe ihrer verschiedenen Löslichkeit in Methylalkohol von einander getrennt.

Benzoylverbindung der Enolform des Cinchoninons.

Das Cinchoninon löst sich merklich in verdünnten Alkalien unter Farbvertiefung²⁾. Damit steht in Übereinstimmung das Verhalten gegen Benzoylchlorid.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3658 [1907]. ²⁾ Diese Berichte **40**, 3657 [1907].

Eine Auflösung von 8.7 g Cinchoninon (2 Mol.) in Benzol wurde mit 2.2 g Benzoylchlorid (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt. Ganz allmählich schied sich die Hälfte der angewandten Ketonbase in Form ihres Hydrochlorids¹⁾ ab. Die benzolische Lösung hinterließ beim Eindampfen das Benzoylcinchoninon in kristallinischem Zustande. Es wurde aus Ligroin (Sdp. über 80°) umkristallisiert.

0.2258 g Sbst.: 0.6498 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.3052 g Sbst.: 18.5 ccm N (18°, 755 mm).

C₂₆H₂₄O₂N₂. Ber. C 78.78, H 6.06, N 7.07.

Gef. » 78.49, » 6.16, » 7.06.

Das Benzoylderivat, weiße Nadelchen vom Schmp. 131°, ist äußerst leicht durch hydroxylhaltige Lösungsmittel verseifbar. Seine Eigenschaften weisen auf das deutlichste darauf hin, daß es sich von der Enolform des Cinchoninons ableitet: es reagiert neutral auf Lackmus²⁾, und sein mit der berechneten Menge ätherischer Salzsäure hergestelltes Monochlorhydrat erleidet in wäßriger Lösung weitgehende Hydrolyse.

Der schwach basische Charakter des Benzoylcinchoninons dokumentiert sich auch in der geringen Neigung zur Bildung eines Jodmethylats. In indifferenten Lösungsmitteln reagiert es nur äußerst träge unter Bildung harziger Produkte. Versucht man jedoch die Umsetzung in alkoholischer Lösung herbeizuführen, so erhält man das Jodmethylat des Cinchoninons; es ist also der Addition von Jodmethyl eine Abspaltung des Benzoylrestes vorausgegangen.

Das Jodmethylat der Benzoylverbindung des Cinchoninons erhält man aber leicht, indem man umgekehrt erst Jodmethyl an Cinchoninon anlagert und dann benzoiliert. Das früher beschriebene Cinchoninonjodmethylat³⁾ löst sich nämlich noch leichter in Alkalien wie die Muttersubstanz und läßt sich in Folge dieser Eigenschaft glatt nach Schotten-Baumann benzoilieren.

3.3 g Cinchoninonjodmethylat (1 Mol.), gelöst in 22.5 ccm Normalnatronlauge (3 Mol.), wurden mit 20 ccm Äther überschichtet, mit 2.1 g Benzoylchlorid (2 Mol.) versetzt und geschüttelt. Nach kurzer Zeit schied sich unter der wäßrigen Schicht ein gelbes Öl ab. Sobald der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, wurde das gebildete Öl zu seiner Reinigung in Chloroform aufgenommen. Beim Abtreiben des Lösungsmittels hinterblieb ein harziger Rückstand, der durch wiederholtes Verreiben mit Äther in ein rötlich-gelbes Pulver übergeführt wurde. Das sorgfältig bei 65° unter Luftabschluß bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Präparat diente zur Analyse. (Bei einem Versuch, es aus 96-prozentigem Alkohol umzukristallisieren, trat

¹⁾ l. c. ²⁾ Das Benzoylcinchoninon bläut rotes Lackmuspapier.

³⁾ Diese Berichte 40, 3657 [1907].

Abspaltung der Benzoylgruppe unter Bildung von Benzoesäureäthylester und Cinchoninonjodmethylat (Schmp. 232—233° ein.)

0.2091 g Sbst.: 0.4590 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.2823 g Sbst.: 0.1230 g AgJ.

C₂₆H₂₄O₂N₂.CH₃J. Ber. C 60.22, H 5.02, J 23.61.

Gef. » 59.86, » 5.19, » 23.54.

Rückverwandlung des Cinchoninons in Cinchonin.

Das Cinchoninon wird von den verschiedensten sauren und alkalischen Reduktionsmitteln energisch angegriffen. An dieser Stelle sollen von den zahlreichen Versuchen nur zwei mitgeteilt werden, bei denen die Gewinnung wenn auch nur geringer Mengen von Cinchonin erreicht wurde. Das angewandte Cinchoninon war sehr sorgfältig gereinigt worden und enthielt, wie weiter unten bei der Spaltung des Cinchoninons mit Amylnitrit nachgewiesen wird, bestimmt kein Cinchonin mehr.

1. Versuch. 7.2 g Cinchoninon wurden in der üblichen Weise mit Äthylalkohol und metallischem Natrium (190 ccm Alkohol und 13.6 g Natrium) reduziert. Es wurde aus der mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure neutralisierten Reaktionsflüssigkeit der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, Ätzkali hinzugefügt und mit viel Äther durchgeschüttelt. Die kurze Zeit über Kaliumcarbonat getrocknete und auf 40 ccm eingeengte ätherische Lösung setzte im Verlauf von 2 Tagen 0.55 g eines Gemisches einer krystallinen und einer amorphen Substanz ab. Die letztere ließ sich leicht durch wenig absoluten Alkohol entfernen und der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert. So resultierten 0.05 g, die in folgender Weise als Cinchonin charakterisiert wurden: der Schmelzpunkt lag bei 255°; die schwefelsaure Lösung entfärbte momentan Kaliumpermanganat (Nachweis der Vinylgruppe); die Benzoylverbindung schmolz wie das zum Vergleich hergestellte Benzoylcinchonin¹⁾ bei 104°, und das Jodmethylat jener Benzoylverbindung krystallisierte aus der wäßrigen Lösung in glitzernden Blättchen vom Schmp. 250—252°, Eigenschaften, die auch das zum Vergleich hergestellte Benzoylcinchoninonjodmethylat²⁾ besaß (Nachweis des Hydroxyls).

2. Versuch. 2 g Cinchoninon wurden mit Eisenfeile und Essigsäure (auf 1 Mol. Keton 4 Mol. Eisessig) behandelt. Zunächst wurde der sich entwickelnde Wasserstoff vollständig verbraucht. Sobald aber das Entweichen von Wasserstoff deutlich bemerkbar war, wurde die essigsäure Lösung abgegossen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die weitere Verarbeitung geschah in der oben geschilderten Weise und lieferte geringe Mengen einer bei 255—256° schmelzenden Substanz, also von Cinchonin.

¹⁾ Skraup, Wiener Monatsh. **16**, 164 [1895]. — Léger, diese Berichte **26**, Ref. 692 [1893].

²⁾ Léger, diese Berichte **26**, Ref. 692 [1893].

Spaltung des Cinchoninons durch Amylnitrit.

Eine Auflösung von 11.7 g Cinchoninon in 36 ccm einer Natrium-äthylatlösung, enthaltend 0.92 g Natrium (1 Mol. : 1 Mol.), wurde unter Eiskühlung mit 4.8 g Amylnitrit (etwas mehr als 1 Mol.) versetzt und die Reaktionsflüssigkeit zunächst 1 Stunde unter Eiskühlung, dann über Nacht bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei die ursprünglich tiefrote Farbe der Lösung rasch verblaßte und am anderen Morgen in ein bräunliches Gelb umgeschlagen war. Bei der Aufarbeitung wurde die alkoholische Reaktionsflüssigkeit mit einer Auflösung von etwa 5 g Ätzkali in 50 ccm Wasser versetzt und dann zur Entfernung von Äthyl- und Amylalkohol wiederholt mit Äther extrahiert¹⁾. Die alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt und, ohne auf den entstehenden Niederschlag Rücksicht zu nehmen, fünfmal mit je 200 ccm Äther ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterließ 5 g Oximido-vinyl-chinuclidin in Form eines rasch erstarrenden Öles. Ausbeute ca. 75 % der Theorie.

Die alkalische Mutterlauge wurde zur Isolierung der Cinchoninsäure mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der Kohlensäure gekocht. Dann wurde mit Natronlauge unter Verwendung von Lackmus als Indicator genau neutralisiert und eine wäßrige Lösung von 3.4 g Kupferchlorid hinzugefügt. Es schieden sich allmählich 7.2 g des veilchenblauen Kupfersalzes der Cinchoninsäure ab. Ausbeute etwa 88 % der Theorie. Aus dem Salz wurde die Cinchoninsäure selbst auf die übliche Weise in Freiheit gesetzt und durch ihre Eigenschaften leicht identifiziert.

 α' -Oximido- β -vinyl-chinuclidin (Oxim des
 β -Vinyl- α' -chinuclidons).

Die rohe Oximidoverbindung wird zweckmäßig durch UmkrySTALLISIEREN aus einem Gemisch von Äther und Ligroin (Sdp. bis 40°)

¹⁾ Dabei hätte etwa vorhandenes Cinchonin in den Äther gehen müssen. Diese ätherische Lösung wurde aus dem oben angegebenen Grunde auf das sorgfältigste aufgearbeitet. Sie wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt und die so gewonnene salzsaure Lösung nach dem Versetzen mit Natronlauge wieder mit Äther durchgeschüttelt. Der Ätherrückstand betrug ca. 0.2 g eines zähen Öles. Das bei vier derartigen Versuchen erhaltene Öl, ca. 0.8 g, schied nach dem Aufnehmen in Äther nicht die geringste Spur von Cinchonin ab.

Es ist demnach das angewandte Cinchoninon frei von Cinchonin. Selbstverständlich wurde durch einen besonderen Versuch festgestellt, daß dieses Alkaloid im Unterschiede zu Cinchoninon von Amylnitrit unter den angewandten Bedingungen nicht angegriffen wird.

oder aus Essigester gereinigt. Aus jenem Gemisch scheidet sie sich in Form weißer Nadelchen, aus Essigester in Form derber, gut ausgebildeter, farbloser Prismen ab. Schmp. 146—147°. Das Oxim ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, ziemlich löslich in Äther und Essigester, schwer löslich in Ligroin. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und sublimiert unterhalb seines Schmelzpunktes. Es reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

0.2448 g Sbst.: 0.5838 g CO₂, 0.1870 g H₂O. — 0.1740 g Sbst.: 24.8 ccm N (11°, 758 mm).

C₉H₁₄ON₂. Ber. C 65.06, H 8.43, N 16.87.
Gef. » 65.04, » 8.55, » 17.11.

Das Jodmethylat des Oxims scheidet sich aus der konzentrierten methylalkoholischen Lösung in weißen, federförmig gruppierten Kryställchen ab, schmilzt bei ca. 224° unter heftiger Zersetzung, löst sich in Alkalien und wird aus solchen Lösungen durch Kohlensäure wieder unverändert abgetrennt.

0.1825 g Sbst.: 0.1384 g AgJ.

C₉H₁₄ON₂.CH₃J. Ber. J 41.23. Gef. J 40.98.

Überführung des α' -Oximido- β -vinyl-chinuclidins in Merochinenderivate.

Bisher wurde das Oxim in zwei von Koenigs beschriebene Merochinenderivate, in den salzsauren Merochinenäthylester und in das bromwasserstoffsäure Brommerochinen, verwandelt.

1.5 g Oxim wurden mit 15 ccm 20-prozentiger Salzsäure und 30 ccm Wasser drei Stunden gekocht. Eine Probe mit Fehlingscher Lösung ergab, daß reichliche Mengen von Hydroxylamin entstanden waren. Nach ihrer Zerstörung durch Zugabe von 0.65 g Natriumnitrit wurde die Reaktionsflüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und das in Lösung gegangene salzsaure Merochinen unter Zusatz von alkoholischer Salzsäure verestert. Die alkoholische Lösung wurde dann eingeeengt und im Vakuum über Schwefelsäure und Ätzkali eingedunstet, wobei schließlich eine krystallinische Masse resultierte. Aus ihrer Auflösung in wenig warmem absolutem Alkohol krystallisierten nach dem Verdünnen mit dem sechsfachen Volumen Äther allmählich 1.2 g weißer Nadelchen aus, die die Zusammensetzung des salzsauren Merochinenäthylesters¹⁾ besaßen, aber nicht bei 165°, sondern schon bei 155—156° schmolzen. Durch bloßes Umkrystallisieren ließ sich der Schmelzpunkt kaum erhöhen, wohl aber durch Abscheiden des Esters aus seinem Salze mit Hilfe von Kaliumcarbonatlösung und Rückverwandlung in das salzsaure Salz. Dasselbe zeigte nach dem Umlösen aus einem Gemisch von gleichen Teilen Benzol und Aceton den von

¹⁾ Koenigs, Ann. d. Chem. **347**, 202 [1906].

Koenigs angegebenen Schmp. 165°. Worauf die Schmelzpunktserniedrigung beruht, konnte noch nicht festgestellt werden.

0.1664 g Sbst. vom Schmp. 155—156°: 0.1020 g Cl. — 0.2108 g Sbst. vom Schmp. 165°: 0.4345 g CO₂, 0.1664 g H₂O.

C₁₁H₁₉O₂N.HCl. Ber. Cl 15.20, C 56.53, H 8.56.

Gef. » 15.16, » 56.21, » 8.83.

Der Rest des salzsauren Merochinenäthylesters wurde durch Kochen mit verdünnter Salzsäure verseift, die Lösung zur Trockne verdampft, die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt, das gelöste Silber in Form von Silbersulfid niedergeschlagen und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Da der harzige Rückstand (Merochinen) keine Neigung zum Krystallisieren zeigte, wurde er nach der Vorschrift von Koenigs¹⁾ mit Bromwasser behandelt. Die dabei resultierenden derben, gedrunghenen Prismen schmolzen bei 248—250°, stellten also das bromwasserstoffsäure Brom-merochinen dar.

Bei Ausführung dieser Arbeit hat mich Hr. Dr. W. Schneider wieder auf das tatkräftigste unterstützt, wofür ich ihm warmen Dank schulde.

18. Arthur Michael und John E. Bucher: Zur Frage über die Feststellung der Konstitution der Phenyl-naphthalindicarbonsäure; Hrn. Hans Stobbe zur Antwort.

(Eingegangen am 25. November 1907.)

Vor kurzem zeigte Stobbe²⁾, daß das zuerst von uns³⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylpropioisäure dargestellte Anhydrid der im Titel genannten Säure sich auch, neben anderen Produkten, bei der Belichtung des Dibenzalbernsteinsäureanhydrids in Benzollösung bildet. Gleichzeitig wird die Gültigkeit unserer Beweisführung für diese Konstitution, sowie die Richtigkeit eines Teiles unserer Versuchsergebnisse in Zweifel gestellt. Wir möchten im folgenden nachweisen, daß die Einwendungen Stobbes weder in Bezug auf unsere Versuchsergebnisse, noch auf die daraus gezogenen Schlüsse begründet sind.

1. Durch mäßiges Erhitzen des Bariumsalzes mit Bariumhydroxyd erhielten wir etwa 75% der theoretischen Menge an 1-Phenyl-naphthalin. Stobbe führt an, daß das letztere auch auf pyrogene Weise aus Dibenzalbernsteinsäure erhalten werden kann, und er sieht darin einen Grund, anzunehmen, daß solche Reaktionen zu Konstitutionsbestimmungen

¹⁾ Ann. d. Chem. **347**, 217 [1906].

²⁾ Diese Berichte **40**, 3372 [1907]. ³⁾ Amer. Chem. Journ. **20**, 89 [1898].