Zur Geschichte der sogen. Chinoliniumbasen;

von

Herman Decker.

Im letzten Hefte¹⁾ von Liebig's Annalen veröffentlicht Roser Ansichten über die Constitution der sog. Chinoliniumbasen, die gegenüber den herrschenden Anschauungen im Wesentlichen mit denjenigen, zu welchen ich auf Grund von Versuchen gelangt bin und in der vierten Mittheilung²⁾ „Ueber einige Ammoniumverbindungen“ veröffentlicht habe, übereinstimmen. In vielen wichtigen Punkten decken sich unsere Ansichten vollkommen, so:

1. Ueber die Grundlagen jeder Discussion, die empirische Zusammensetzung und die Molekulargrösse dieser Basen, über die bis vor Kurzem noch keine sicheren Angaben vorhanden waren, und infolge dessen verschiedene unrichtige Meinungen verbreitet waren.

2. Die in Rede stehenden Basen sind weder quaternäre noch quintäre Ammoniumverbindungen.

3. Den Alkoholaten, die Roser nun auch in der Isochinolinreihe dargestellt hat, geben wir dieselben Structurformeln.

4. Die Entstehung der Hofmann'schen Basen führen wir auf eine allgemeine Reaction zurück, nämlich auf den Zerfall der Basen in ein Reductionsprodukt und in ein Oxydationsprodukt, indem Roser Analogien beim Cotarnin und Hydrastinin beobachtet hat, während ich mich überzeugt habe, dass die Basen der Chinolinreihe so zerfallen und ich schon früher³⁾ beobachtet habe, dass Alkyl-Pyridone Oxydationsprodukte der Basen aus den Pyridinjodalkylaten sind. Die Aehnlichkeit der Reaction mit dem Zerfall von Benzaldehyd in Benzoösäure und Benzylalkohol ist beiderseits citirt worden.

Der wesentliche Unterschied besteht darin, dass Roser

¹⁾ Ann. Chem. **272**, 223.

²⁾ Ber. **25**, 17. Heft, S. 3326.

³⁾ Dies. Journ. [2] **47**, 28.

für die freien ätherlöslichen Basen Formel I schreibt, während ich Formel II annehme:

Ich halte Verbindungen von der Formel I in freiem Zustande überhaupt nicht für beständig, und glaube, dass in den Fällen, wo sie sich bilden, sie sofort in die geschlossene isomere Form übergehen. Aldehyde reagiren bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Condensationsmittel mit secundären Aminen (Hugo Schiff), wobei man als primäre Phase der Reaction die Verbindungen vom Typus:

annehmen kann. In den Verbindungen, die nach Formel I zugleich Aldehyde und secundäre Amine sind, hat man die denkbar günstigsten Bedingungen für derartige Condensationen — die beiden Gruppen befinden sich in einem Molekül und können sich unter Bildung des Sechsringes schliessen, deshalb ist auch in den Verbindungen von der relativen Beständigkeit des Cotarnins der geschlossene Atomcomplex anzunehmen.

Für die Bildung seiner Aldehyd-secundär-Amine aus den Ammoniumjodiden findet Roser weder eine Erklärung noch eine Analogie, während nach meiner Auffassung der Basen als Alkohol-tertiär-Amine diese Verwandlung einen speciellen Fall der allgemein gültigen Zersetzungsgleichung der Ammoniumhydroxyde:

darstellt, die sowohl die Zersetzung des Tetramethylammoniumhydroxyds zu Aethylalkohol und Trimethylamin, als auch die Bildung der Carbinolbasen aus den Triphenylmethanfarbstoffen und überhaupt die bis jetzt bekannten Ringspaltungen des Dimethylpiperidiniumhydroxydes etc. in sich schliesst (mit der Erweiterung, dass der entstehende Alkohol in Wasser und einen Kohlenwasserstoff weiter zerfallen kann). Aber auch die Bildung von Ver-

bindungen mit offener Kette, die Roser, Freund¹⁾ und Andere beim Cotarnin und Hydrastinin²⁾ beobachtet haben, findet ihre Erklärung in meiner Formel, da die Gruppe $R_1R_2N-C(OH)HR_3$ unter dem Einflusse verschiedener Agentien gespalten werden kann. Ausserdem erscheint es möglich, dass die Oxygruppe in dieser Gruppierung sich ähnlich einer Oxygruppe in der gewässerten Aldehydgruppe verhalten wird.

Ich gehe nun zur Besprechung der einzelnen Punkte der Roser'schen Discussion über.

1. Für die Oxydation der Ammoniumbasen in die Carbostryle (soll heissen Carbostyryllactamäther) fehle, wie gerade meine Versuche beweisen sollen, jede plausible Erklärung. Indessen habe ich seiner Zeit in diesem Journal, 45, 168, die Erklärung des Uebergangs von Chinolinjodmethylat zum Methylchinolon über die Ammoniumbase und das Dihydrooxychinolin gegeben und durch Formeln illustriert. Damals glaubte ich letztere Verbindung, deren Existenz ich theoretisch voraussah, noch nicht isolirt zu haben; seitdem³⁾ bin ich zur Ueberzeugung gelangt, dass der sog. Ammoniumbase diese isomere Formel zukommt.

Roser hält dagegen die Entstehung der Oxydationsprodukte nur dann für verständlich, wenn in den Ausgangsprodukten Aldehyde vorliegen, die zu Säuren oxydirt werden, welche nun in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur sich spontan zu Lactamäthern schliessen sollen. Die Wasserabspaltung unter diesen Bedingungen ist eine unwahrscheinliche Annahme, und in der That ist die o-Methylamidozimmtsäure von Friedländer und Weinberg⁴⁾ eine Verbindung, aus der Wasser abzuspalten und Aethylchinolon zu erhalten, diesen Forschern nicht gelungen ist, obgleich zu vermuthen steht, dass dieselben ganz andere Condensationsbedingungen gebraucht haben, als Lösung in kalter Natronlauge. Schliesslich ist die Bildung des Methylacridons, das inzwischen auch von Gräbe⁵⁾ auf einem Wege gewonnen

¹⁾ Ann. Chem. 249, 170.

²⁾ Das. 271, 316 (Literatur über Hydrastin).

³⁾ Ber. 25, Heft 17, 3326.

⁴⁾ Das. 15, 2103.

⁵⁾ Gräbe u. Lagodzinsky, Ber. 25, 1773. Methylacridon schmilzt bei 202°.

worden ist, der über seine Constitution keinen Zweifel lässt, aus Acridinjodmethylat ein Beweis, dass fragliche Oxydation im geschlossenen Ringe vor sich geht:

2. Bei der Bildung von Alkoholaten aus den sog. Ammoniumbasen nimmt Roser, der unterdessen die freien Alkoholate auch aus Cotarnin und seinen Derivaten gewonnen hat, eine intermediäre Base von der Gruppierung:

an, die sich unter Wasseraustritt zum Ringe schliessen soll (während der entsprechende Aldehyd eine offene Kette behält). Dass die Bildung der Alkoholate in der geschlossenen Kette vor sich geht und eine Aldehydgruppe hierzu nicht nothwendig ist, zeigt das Beispiel des Diorthomethylimidotriphenylcarbinols¹⁾ und des Tetramethyldiparadiamidotriphenylcarbinols.

3. Die Zersetzung der in Rede stehenden Basen in ein Oxydations- und ein Reduktionsprodukt soll in der Weise stattfinden, dass die freie Aldehydgruppe unter dem Einfluss des Alkalis in eine Carboxyl- und eine Alkoholgruppe zerfällt, worauf die erste sich unter Bildung des Oxydationsproduktes und die zweite unter Bildung des Reduktionsproduktes mit der secundären Amidogruppe condensirt. Diese Erklärung ist in der That auf den ersten Blick äusserst bestechend; betrachtet man aber die Reactionen einzeln und sucht in der Literatur nach Analogien, so sieht man: a) dass der beim Benzaldehyd beobachtete Zerfall der Aldehydgruppe nur bei Derivaten des Isochinolins ohne weiteres zulässig ist, da weder in der Fettreihe noch beim Zimmtaldehyd eine ähnliche Reaction, meines Wissens, beobachtet worden ist. b) Auf die Unwahrscheinlichkeit der Condensation von Amidosäuren in alkalischer Lösung habe ich schon aufmerksam gemacht. c) Die Condensation von Amidoalkoholen in alkalischer Lösung ist noch weniger wahrscheinlich, und es würde schwer halten, eine Analogie aufzufinden. Betrachtet man überhaupt die bekannten That-sachen über Amidosäuren, Amidoalkohole und Amidoaldehyde,

¹⁾ Früher als Phenylacridinmethylumhydroxyd bezeichnet, dies. Journ. [2] 45, 193 u. 197.

so kommt man zu dem Schlusse, der gerade das Gegentheil von Roser's Anschauungen bildet, nämlich, dass die beiden ersten offene Ketten behalten würden, der letztere aber sich zu einem Ringe schliessen würde. Allerdings kann entgegnet werden, dass in statu nascendi die Verbindungen zu Reactionen befähigt sind, die ihnen sonst nicht eigenthümlich sind. Diese Hypothese muss aber noch dahin erweitert werden, dass eben nur die neu sich bildende Atom-Gruppe mit dieser Eigenschaft begabt sein wird, denn wie sollte sonst erklärlich sein, dass eine o-Methylamidophenyl-Maleinsäure, eine γ -Oxy- α -(o-Methylamidophenyl)-Crotonsäure, eine β -(o-Methylamidophenyl)-Bromacrylsäure nicht neben Chinolinderivaten auch Indolderivate liefern. Endlich ist der Mechanismus des Zerfalls des Benzaldehyds auch noch nicht aufgeklärt, und man kann diesen Fall höchstens als Analogie citiren. Ich glaube übrigens, dass hier eine wirkliche Analogie zwischen beiden Reactionen vorliegt.

Endgültig lässt sich die Frage, ob Ringöffnung für die Bildung der Hydrobasen eine Bedingung ist, durch die Untersuchung der Acridinjodalkylate entscheiden.

Am Ende seiner Abhandlung bringt Roser auch die geschlossene Formel mit der Bemerkung, dass aus den Aldehydbasen unter Umständen solche Verbindungen entstehen können. Dieses zeigt am deutlichsten den Unterschied, der zwischen unseren Betrachtungsweisen besteht. Meiner Ansicht nach können unter Umständen aus den Dehydrooxybasen Derivate einer Base mit offener Kette entstehen.

Die Basen aus den Acridinjodmethylenen, die ein durchaus analoges Verhalten zeigen, z. B. charakteristische Alkoholatbildung, bei der Oxydation und Reduction sich ebenso verhalten und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen, lassen sich überhaupt nicht in anderen Formeln schreiben, als in denjenigen, die sich aus meiner Anschauungsweise ableiten, und die Bildung des Diorthomethylimidotriphenylcarbinols aus Phenylacridinjodmethylat würde neben einer Bildung des o-Methylamidozimtaldehyds aus Chinolinjodmethylat vollkommen unverständlich und nicht vorauszusehen sein. In der That übergeht Roser die Constitution der Basen aus den Acridinen mit Schweigen.

Die Rückbildung der sog. Ammoniumbasen bei Oxydation der Dihydroprodukte ist nach Roser's Formel unverständlich. Bernthsen hat schon die Beobachtung gemacht, dass das Methylhydrophenylacridin sich zur „Ammoniumbase“ oxydirt. Diese Oxydation ist analog der Oxydation von Leukobasen der Triphenylmethangruppe zu Farbstoffbasen. (Das Phenylacridinjodmethylat kann auch als Triphenylmethanfarbstoff der Ortho-Reihe aufgefasst werden.)

Auch auf die cyclischen „Ammoniumbasen“ mit zwei Stickstoffatomen dehnt Roser seine Betrachtungen aus. Für die Basen aus Hübner's Anhydrobasen wäre neben Roser's Formel von o-Dialkylamidoacidylanilinen die Formel:

vorzuschlagen. Für die Basen der Chinolin- und Phenazinsreihe Formeln wie folgende:

Formel III ist für Phenazinderivate von anderer Seite aufgestellt worden, Formel II leitet sich von einer Benzolverbindung

Im vierten Punkte spricht Roser¹⁾ die von Claus in einer Abhandlung²⁾ „Ueber Methyl- und Alkylenderivate der Cinchoninsäure und über Alkylen-Cinchoxinsäuren“, als „Cinchoxinsäuren“ beschriebenen Verbindungen als Chinoloncarbonsäuren an. Mir sind diese Arbeiten seit drei Jahren aus den

¹⁾ Ann. Chem. **272**, 226.

²⁾ Das. **270**, 335—359.

Original-Dissertationen von Kikelhayn und Gabriel bekannt, und ich sah die darin beschriebenen Verbindungen angesichts ihrer Bildungsweise, Eigenschaften und Schmelzpunkte von vorne herein für Analoga der aus verschiedenen anderen Chinolinhalogenalkylaten unter denselben Bedingungen entstehenden Körper an. Nachdem über die Structur der Oxydationsprodukte Aufschluss gewonnen worden war, wurde es auch klar, dass es mit den Analysenzahlen von Kikelhayn und Gabriel seine Bewandtniss haben muss. Da jedoch bis vor Kurzem in den Zeitschriften über diesen Gegenstand noch nichts erschienen war, so hatte ich keine Veranlassung ihn zu berühren, um so mehr als ich vermuthete, er werde von anderer Seite weiter verfolgt, und der Weg zur richtigen Erkenntniss der Sachlage an der Hand der unterdessen¹⁾ bekannt gewordenen Thatsachen offen war. Als aber die Publication von Claus die Analysenresultate der Dissertationen im Wesentlichen unverändert brachte und dadurch Formeln gestützt und berechtigt erschienen, welche mit den von mir bei anderen Chinolinderivaten²⁾ gemachten Erfahrungen in Widerspruch standen, wollte ich mich vor allem über die eigenthümlichen Fehlerquellen der weiter unten zusammengestellten Analysen durch Versuche orientiren. Indessen habe ich in Rücksicht auf Roser's mitgetheilte und angezeigte Versuche die meinigen unterbrochen.

Es scheint Roser, Claus und Gabriel entgangen zu sein, dass die sog. Aethylidencinchoninsäure bereits vor längerer Zeit auf anderem Wege von Königs und Körner³⁾ durch Umlagerung der α -Aethoxylcinchoninsäure (Formel I) dargestellt worden ist, die Frage nach ihrer Structur also als gelöst zu betrachten ist, insofern das nicht durch die Klarlegung des Oxydationsverlaufs bei den übrigen Chinolinderivaten geschehen ist. Allerdings wird die Säure von diesen Autoren als γ -Carboxäthyl-Carbestyryl (III) beschrieben⁴⁾, allein, nachdem später durch Knorr's⁵⁾

¹⁾ Ber. 24, 590.

²⁾ Dies. Journ. [2] 45, 160.

³⁾ Ber. 16, 2155.

⁴⁾ Auch in den Handbüchern.

⁵⁾ Ann. Chem. 236, 100.

Arbeit bekannt wurde, dass α -Methoxylepidin (IV) sich in *n*-Methyl-Lepidon (V) und durch Conrad und Limpach's¹⁾ Versuche, dass γ -Methoxyl-Chinaldin sich in *n*-Methyl-Chinaldon umlagert, ist wohl anzunehmen, dass ihr die Structur einer *n*-Methyl- α -Chinolon- γ -Carbonsäure (II) zukommt.

Claus vertritt in seiner Abhandlung die Ansicht, den „Alkylencinchoxinsäuren“ komme eine Formel zu, die sich von der Chinolonformel um den Mindergehalt von einem halben Atom Sauerstoff unterscheidet. Diese Differenz drückt sich natürlicher Weise in dem Procentgehalte der verschiedenen Bestandtheile aus und ist in der beifolgenden Tabelle (S. 232 u. 233) in der *f* überschriebenen Spalte berechnet. Unter *g* ist ferner die Differenz zwischen den aus der Chinolonformel sich berechnenden und den von Kikelhayn und Gabriel aus den Versuchen gefundenen Zahlen angeführt. Unter *k* hat die Differenz zwischen letzteren und den Zahlen der Claus'schen Formel Platz gefunden. Wie aus dem Vergleiche dieser Grössen ersichtlich ist, stimmen nun merkwürdiger Weise die gefundenen Zahlen im grossen Ganzen zu Claus' unrichtiger Formel leidlich, weichen aber von dem wirklichen Procentgehalt der Chinolonsäuren in den Fällen, wo die Formel von Claus von diesen um grössere Werthe (*f*) differirt, weit über die Grenzen wahrscheinlicher Analysenfehler ab. Sogar in Fällen, wo zwei übereinstimmende Verbrennungen vorliegen, beträgt der Fehler bis zu 2,4%. Inwieweit sich diese Abweichungen auf

¹⁾ Ber. 20, 956.

Schwerverbrennlichkeit, Verunreinigungen etc. zurückführen lassen, wird vielleicht die Arbeit von Roser aufklären.

In den Annalen sind einerseits Analysen publicirt, die in den Dissertationen nicht vorhanden sind, andererseits dort befindliche Analysen weggelassen. Da Claus die Versuchszahlen, aus denen der Procentgehalt berechnet ist, nicht mittheilt, so lässt es sich in mehreren Fällen nicht entscheiden, ob die Abweichungen nicht auf Druckfehlern beruhen.

Auf S. 340 stehen z. B. für die sog. „Benzylidencinchoninsäure“ die Analysen I und II mit dem Bemerken, dass die Bestimmungen der Theorie gegenüber ein Minus von einem Procent im Kohlenstoff zeigen, während in Gabriel's Dissertation die Analysen III und IV abgedruckt sind.

	I.	II.	III.	IV.	Berechn. auf Claus' Formel:
C	77,37	77,42	76,37	76,31	77,54 %
H	5,22	5,32	5,22	5,13	4,94 „.

Die Uebereinstimmung von I und II mit der Theorie ist also eine völlig befriedigende und es ist daher wahrscheinlich, dass die Kohlenstoffzahlen mit einem Druckfehler behaftet sind und es 76,37 für I heissen soll, diese Analyse also mit III von Gabriel identisch wäre. Bringt man aber eine ähnliche Correctur bei dem Kohlenstoff II an, so sieht man, dass auch dann diese Verbrennung mit IV von Gabriel nicht übereinstimmt. Nun ist aber auch letztere in der Dissertation nicht richtig berechnet, denn aus den Kohlensäurezahlen¹⁾ folgt 76,67; um so auffallender ist es, dass Claus diese von allen auf seine Theorie am besten stimmende Verbrennung nicht publicirt hat.

Auf S. 342 sind 3 Verbrennungen und Stickstoffbestimmungen der sog. „Benzylidencinchoxinsäure“ angeführt. Zum Vergleiche bringe ich die Zahlen aus den Dissertationen.

	Claus' Publication			Kikelhayn				Gabriel		Ber. f. Claus' Formel
C	74,38	74,48	74,76	74,11	74,48	74,38	— —	74,57	74,76	75,28
H	4,97	5,06	5,03	5,06	5,03	— —	— —	5,04	4,95 ²⁾	4,79
N	5,14	5,04	5,18	— —	— —	5,14	5,04	— —	— —	5,17

¹⁾ Oder sind diese unrichtig gedruckt?

²⁾ Aus den Versuchszahlen berechnet sich 5,01.

Wie man sieht, müssen die Zahlen bis auf zwei Stickstoffbestimmungen von verschiedenen Analysen herrühren, wenn man nicht annehmen will, dass die Wasserstoffzahlen einer Bestimmung unter die Kohlenstoffzahlen einer anderen gelangt sind, wie das unverkennbar mit Gabriel's auf S. 343 der Annalen abgedruckten Analysen der „Methylencinchoxinsäure“ geschehen ist. Aber auch diese Annahme erklärt die Differenzen bloß theilweise, und deshalb gebrauche ich in der Tabelle (S. 232 u. 233) bloß die Zahlen der Dissertationen, die sich durch die Versuchszahlen controlliren lassen.

Was die sog. „Alkylencinchoninsäuren“ anbetrifft, so scheint Gabriel keine einheitlichen Körper unter den Händen gehabt zu haben. Einigermassen passen die gefundenen Zahlen für die Formel von Alkyldihydrocinchoninsäuren, die, wie Roser gefunden hat, dabei entstehen, und wenn man darauf einigen Werth legen will, so kann die Ansammlung der Hydrosäuren in den Präparaten vielleicht aus der Darstellungsweise erklärt werden, die von Gabriel benutzt wurde. Die Jodalkylate wurden nämlich in Alkali gelöst, darauf durch Zusatz von Salzsäure die organische Säure freigemacht und mit Aether aufgenommen. Es ist denkbar, dass in der alkalischen Lösung sich unter diesen Umständen die Salze der Alkylchinoloncarbonsäure und der Alkylhydrochinolincarbonsäure gebildet haben und nach dem Ansäuern bloß die letztere in den Aether geht, während die erstere als in Wasser leichter löslich sich nicht so leicht ausschütteln lässt.

In einer späteren Abhandlung¹⁾ bringt Claus von Howitz in schmelzendem Naphtalin ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen der „Aethylidencinchoxinsäure“, deren kleinste Zahl von der grössten der gefundenen um etwa 25% abweicht, und welche die nun in Betracht gezogene Formel einer Aethylchinoloncarbonsäure ausschliessen sollen, da ihr Mittel wiederum zu dieser richtigen Formel nicht stimmt, wohl aber zu der irrthümlichen verdoppelten Formel von Claus.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 46, 117.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bezeichnung der Verbindungen	Formel	Nummer d. Analysen	Analysirt. Bestandth.	Proc. ber. nach <i>b</i>
Methylchinolonsäure .	$C_{11}H_9NO_3$	I	C	65,02
—	„	—	H	4,42
—	„	II	C	65,02
—	„	—	H	4,42
—	„	III	N	6,90
Silbersalz	$C_{11}H_8NO_3Ag$	IV	Ag	34,84
—	—	V	Ag	34,84
Kupfersalz	$(C_{11}H_8NO_3)_2Cu$	VI	Cu	13,28
Natronsalz	$C_{11}H_8NO_3Na + 5\text{ aq.}$	VII	H ₂ O	28,57
—	„	VIII	„	28,57
Kalisalz	$C_{11}H_8NO_3K + 2\text{ aq.}$	IX	„	13,00
—	$C_{11}H_8NO_3K + \text{aq.}$	—	H ₂ O	6,95
Aethylchinoloncarbon- säure	$C_{12}H_{11}NO_3$	X	C	66,36
—	—	—	H	5,09
—	—	XI	C	66,36
—	—	—	H	5,07
Silbersalz	$C_{12}H_{10}NO_3Ag$	XII	Ag	33,33
Benzylchinoloncarbons.	$C_{17}H_{13}O_3N$	XIII—XVII	C	73,12
—	„	—	H	4,66
—	—	XVIII—XIX	N	5,01
Krystallchloroform . .	$C_{17}H_{13}NO_3 + CCl_3H$	XX	CCl_3H	29,65
Natriumsalz	$C_{17}H_{12}NO_3Na + 5\text{ aq.}$	XXI	H ₂ O	23,02
Kaliumsalz	$C_{17}H_{12}NO_3K + H_2O$	XXII	H ₂ O	5,37
Baryumsalz	$(C_{17}H_{12}NO_3)_2Ba + 3\text{ aq.}$	XXIII	H ₂ O	7,22
Calciumsalz	$(C_{17}H_{12}NO_3)_2Ca + 4\text{ aq.}$	XXIV	H ₂ O	10,76
Silbersalz	$C_{17}H_{12}NO_3Ag$	XXV	C	52,85
—	—	—	H	3,10
—	—	XXVI	C	52,85
—	—	—	H	3,10
—	—	XXVII	Ag	27,98
—	—	XXVIII	Ag	27,98
Aethylester der Benzyl- chinoloncarbonsäure .	$C_{19}H_{17}NO_3$	XXIX	C	74,27
—	—	—	H	5,54

¹⁾ G. bedeutet Gabriel; K. bedeutet Kickelhayn.²⁾ Mittel aus 5 oben angeführten Zahlen.³⁾ Mittel aus 4 oben angeführten Zahlen.⁴⁾ Mittel aus 2 oben angeführten Zahlen.

<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>
Diff. <i>l-e</i>	Diff. <i>h-e</i>	Gefund. Proc.- Zahlen	Verf.	Diff. <i>l-h</i>	Proc. ber. nach Claus	Formel nach Claus
2,64	2,43	67,47	G. ¹⁾	0,21	67,66	(C ₁₁ H ₉ NO ₂) ₂ O
0,20	0,58	5,00	"	-0,38	4,62	„Methylencinchoxinsäure“
2,64	2,56	67,58	"	0,08	67,66	—
0,20	0,42	4,84	"	-0,22	4,62	—
0,30	0,70	7,60	"	-0,40	7,20	—
0,73	0,89	35,73	"	-0,16	35,57	(C ₁₁ H ₉ NO ₂) ₂ OAg ₂
0,73	0,65	35,49	"	0,08	35,57	—
0,70	0,43	13,71	"	0,27	13,98	(C ₁₁ H ₉ NO ₂) ₂ OCu
0,74	1,48	30,05	"	-0,74	29,31	(C ₁₁ H ₉ NO ₂)ONa ₂ + 10 aq.
0,74	0,46	29,03	"	0,28	29,31	—
—	—	10,24	"	—	10,39	(C ₁₁ H ₉ O ₂ N) ₂ OK ₂ + 3 aq.
—	—	—	"	—	—	—
2,51	2,19	68,55	G	0,32	68,87	(C ₁₂ H ₁₁ NO ₂) ₂ O
0,18	0,72	5,81	"	-0,54	5,27	„Aethylcincinoxins.“
2,51	2,27	68,63	"	0,24	68,87	—
0,20	0,68	5,75 ⁷⁾	"	-0,48	5,27	—
0,89	0,62	33,95	"	0,27	34,22	(C ₁₂ H ₁₀ NO ₂) ₂ OAg ₂
2,16	1,34	74,46 ²⁾	G. u. K.	0,82	75,28	(C ₁₇ H ₁₃ NO ₂) ₂ O
0,13	0,38	5,04 ²⁾	"	-0,25	4,79	„Benzilidencinchoxins.“
0,16	0,08	5,09 ⁴⁾	K. ¹⁾	0,08	5,17	—
0,95	0,29	29,94	"	0,66	30,60	(C ₁₇ H ₁₃ NO ₂) ₂ O + CCl ₃ H
—	-0,28	22,74	"	-0,15	22,59	(C ₁₇ H ₁₃ O ₂ NNa) ₂ O + 9½ aq.
—	1,14	6,51	"	0,28	6,79	(C ₁₇ H ₁₂ NO ₂ K) ₂ O + 2½ aq.
0,37	0,56	7,78 ⁵⁾	"	-0,19	7,59 ⁶⁾	(C ₁₇ H ₁₂ NO ₂) ₂ OBa + 3 H ₂ O
0,28	-0,14	10,62 ⁸⁾	"	0,42	11,04	(C ₁₇ H ₁₂ NO ₂) ₂ OCa + 4 H ₂ O
1,12	0,75	53,60	"	0,37	53,97	(C ₁₇ H ₁₂ NO ₂) ₂ OAg ₂
0,07	0,11	3,21	"	-0,04	3,17	"
1,12	0,83	53,63	"	0,29	53,97	"
0,32	0,07	3,41	"	-0,24	3,17	"
0,59	0,37	28,35	"	0,22	28,57	"
0,59	0,23	28,21	"	0,36	28,57	"
1,98	1,20	75,47	"	0,78	76,25	(C ₁₉ H ₁₇ O ₂ N) ₂ O
0,14	0,37	5,91	"	-0,23	5,68	—

⁵⁾ Claus giebt 7,7 an.

⁶⁾ Claus giebt 7,5 an; Kieckelhayn 7,35.

⁷⁾ Claus und Gabriel geben 5,6 % an, während aus den Wasserzahlen von Gabriel sich 5,75 % H berechnet.

⁸⁾ Claus giebt 10,82 an.

<i>a</i>	<i>b</i>		<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Bezeichnung der Verbindungen	Formel		Nummer d. Analysen	Analysirt. Bestandth.	Proc., ber. nach <i>b</i>
Methyldihydrooxycinchoninsäure	$C_{11}H_{11}NO_3$		XXX	C	64,39
—	—		—	H	5,37
Methyldihydrocinchoninsäure	$C_{11}H_{11}O_2N$		XXXI	C	69,84
—	—		—	H	5,82
Aethyldihydrooxycinchoninsaures Silber .	$C_{12}H_{12}O_3NAg$		XXXII	Ag	33,13
Aethyldihydrocinchoninsaures Silber	$C_{12}H_{12}O_3NAg$		—	—	34,84
Benzyldihydroxycinchoninsäure	$C_{17}H_{15}O_3N$		XXXIII	C	72,60
—	—		—	H	5,34
Benzyldihydrocinchoninsäure	$C_{17}H_{15}O_2N$		XXXIV	C	76,97
—	—		—	H	5,66

Als ich nachgewiesen hatte¹⁾, dass der „Ammoniumoxyd“-Formel von La Coste jede Begründung fehle, bemerkte ich, dass sie auf die ganze weitere Entwicklung der Frage von grossem Einflusse war. Bald darauf tauchte nämlich das „Methylchinolinumoxyd“ von Ostermayer⁵⁾ auf, das nun auch als Methylchinolon erkannt worden ist. Ferner wurden von Doebner und Möller⁶⁾ aus den Chinaldinjodalkylaten amorphe Basen gewonnen, deren mitgetheilte Analysen zur „Ammoniumoxyd“-Formel stimmen. Aus der Beschreibung ist jedoch nicht zu ersehen, dass die analysirten Substanzen einheitliche Verbindungen waren, und es ist deshalb wohl diesen Analysen, die ja die procentische Zusammensetzung der

¹⁾ Aus dem Mittel von *b* XXX u. XXXI berechnet. (C = 69,48% u. H = 5,03%.)

²⁾ Aus dem Mittel von *b* XXXIII u. XXXIV (C = 76,52% und H = 3,18%) berechnet.

³⁾ Claus giebt 35,06% Ag an.

⁴⁾ Dies. Journ. [2] 45, 160.

⁵⁾ Ber. 18, 594; dies. Journ. [2] 1893, 47, 34.

⁶⁾ Ann. Chem. 242, 303.

<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>
Diff. <i>l-e</i>	Diff. <i>h-e</i>	Gefund. Proc. Zahlen	Verf.	Diff. <i>l-h</i>	Proc. ber. nach Claus	Formel nach Claus
+6,17 -0,55	5,09 ¹⁾ -0,34 ¹⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 69,79 \\ 5,00 \end{array} \right.$	G. "	0,77 -0,18	70,56 4,82	(C ₁₁ H ₉ O ₂ N „Methylencinchonin- säure“
+0,72 -1,00	-0,36 ¹⁾ -0,79 ¹⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 69,16 \\ 5,05 \end{array} \right.$	„ "	1,40 -0,23	70,56 4,82	— —
1,98 0,29	1,61 -0,10	$\left\{ \begin{array}{l} \\ 34,74 \end{array} \right.$	G. "	0,37	35,11 ³⁾ —	(C ₁₂ H ₁₀ NO ₂ Ag „Aethylidencinchonin- saures“ Silber
0,94 -0,40	3,92 ²⁾ -0,16 ²⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 67,67 \\ 5,13 \end{array} \right.$	G. "	0,87 -0,79	77,54 4,94	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N „Benzylidencinchonin- säure“
0,57 -0,72	-0,45 ²⁾ -0,48 ²⁾	$\left\{ \begin{array}{l} 76,37 \\ 5,22 \end{array} \right.$	„ "	1,17 -0,28	77,54 4,94	— —

analysirten Pulver vollkommen richtig ausdrücken mögen, keinen besonderen Werth beizulegen. Dasselbe gilt für das Produkt, das Hantzsch⁷⁾ aus dem β -Carboxäthylchinaldinjodmethylat erhalten hat und für welches er ebenfalls die „Ammoniumoxyd“-Formel beansprucht und durch mehrere Verbrennungen gestützt hat. Anders verhält es sich mit den „Papaveriniumoxyden“ von Goldschmiedt und Stransky⁸⁾, die gut krystallisirende Verbindungen sind und für die es nicht schwer halten sollte, festzustellen, welche andere Formel ihnen zukommt.

Die besprochenen „Cinchoxinsäure“-Formeln sind wohl auch unter dem Einflusse dieser Arbeiten entstanden, denn sie haben mit den „Ammoniumoxyd“-Formeln eine im Bereiche der Analysenfehler übereinstimmende empirische Zusammensetzung gemein.

December 1892.

⁷⁾ Ber. 19, 38.

⁸⁾ Wien. Mon. 10, 773; 9, 752.