

unter dem Einfluss von Alkalien oder Carbonaten in eine Säure über. Dabei wird reichlich Ammoniak entwickelt und die Lösung gelb gefärbt. Die Säure liefert ein gut ausgebildetes Silbersalz, das jedoch sehr lichtempfindlich ist und sich auch schon unter dem Einfluss der Luft zu verändern scheint. Daher konnten auch keine übereinstimmenden Analysenwerthe erhalten werden. Denn während das reine Silbersalz $(\text{HC}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{Ag})_2$ 45.4 pCt. Silber enthält, wurden 48.97, 49.93 und 52.51 pCt. Silber gefunden. Immerhin dürfte es aber zweifellos sein, dass hier das Silbersalz des Aethantetracarbonsäurediäthylesters vorliegt.

Als schliesslich versucht wurde, den Aethantetracarbonsäuretriäthylester, resp. den Monocyanäthantricarbonsäureäthylester durch Behandeln eines äquimolekularen Gemisches von Natriummalonsäureester und Natriumcyanessigester mit Jod darzustellen, resultirte der Hauptsache nach stets der Aethantetracarbonsäureäthylester $(\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$ vom Schmp. 76°.

Aus dem Verhalten des Dicyanbernsteinsäureesters geht demnach hervor, dass auch diese Gruppe von Verbindungen nicht geeignet ist, über die Frage nach der Spaltbarkeit des Dihalogenbernsteinsäurederivate u. s. w. Licht zu verbreiten.

435. Hans Meyer: Ueber Chinaldinsäurechlorid.

(Eingegangen am 1. Juli 1905.)

Während die meisten Derivate der Pyridin-(Chinolin-)Carbonsäuren (Ester, Amide, Nitrile) in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den entsprechenden Benzolabkömmlingen vollkommen analog sind, zeigen die Säurechloride dieser Körperklasse sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen, als auch in Bezug auf den Schmelzpunkt, wie ich dies schon vor längerer Zeit mitgetheilt habe¹⁾, ein abnormes Verhalten.

In den organischen Lösungsmitteln sind sie entweder gar nicht (wie in Aether, Benzol oder Ligroin) oder nur unter Veränderung (wie in den Alkoholen) löslich.

Der Schmelzpunkt dieser Säurechloride ist auffallend hoch; er liegt, was noch nicht mitgetheilt wurde, stets in der Nähe desjenigen des Chlorhydrates der entsprechenden Säure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 22, 109 [1901]; 25, 1199 [1904].

	Picolin-	Nicotin-	Isonicotin-	Chinaldin-	Cinchonin- Säure
Schmelzpunkt des Säurechlorides .	220°	245°	gegen 270°	gegen 170°	190°
Schmelzpunkt des Chlorhydrates .	214—216°	240°	gegen 270°	168—170°	207°

Die Pyridin-Carbonsäurechloride sind zudem geruchlose, recht beständige Substanzen, deren Gesamtcharakter somit die Vermuthung aufkommen lässt, dass ihnen möglicher Weise ein höheres, als das einfache Molekulargewicht zukommen könnte.

Eine Untersuchung in dieser Richtung liess sich indessen, da für diese Körper kein passendes Lösungsmittel zur Verfügung steht, vorläufig nicht ausführen.

Bei diesem Stande der Dinge musste mich die im letzten Hefte der »Berichte« 37, 2127 ff. [1905] publicirte Mittheilung von Besthorn und Ibele sehr interessiren.

Diese Forscher geben nämlich an, nach meiner Methode, mittels Thionylchlorid, ein in Benzol und Aether sehr leicht, in Ligroïn etwas schwerer lösliches, bei 97—98° schmelzendes Chinaldinsäurechlorid erhalten zu haben, während die ein Jahr vorher von mir beschriebene¹⁾, nach dem gleichen Verfahren erhaltene Substanz bei 175—177° schmolz und in organischen Lösungsmitteln — wie alle anderen Säurechloride dieser Körperklasse — entweder gar nicht oder nicht unzersetzt löslich sind.

Wenn ich auch der Richtigkeit meiner Beobachtungen sicher war, so habe ich doch in der Hoffnung, in dem Besthorn-Ibele'schen Körper ein hypothetisches, monomolekulares Chlorid etwa als Nebenproduct auffinden zu können, die betreffenden Versuche wiederholt.

Je 2 g reine Chinaldinsäure wurden in der schon mehrfach beschriebenen Weise zur Reaction gebracht und die nach dem im Vacuum erfolgten Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids zurückbleibende, oberflächlich roth gefärbte Krystallmasse nach dem Zerreiben auf einer Thonplatte, wobei sie hell citronengelb wurde, weiter zur Gewichtskonstanz im Vacuum über Stangenkali und Paraffin getrocknet.

Das restirende, hellgelbe Pulver wurde mit wasser- und alkoholfreiem Aether, Benzol und Ligroïn digerirt. In keinem Falle hat das schwach gelb gefärbte Lösungsmittel etwas anderes als minimale Mengen einer Schmiere aufgenommen, die sicher kein Chlorid enthielt, da sie mit Methylalkohol keinen Ester lieferte. Der Rückstand von der Be-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 25, 1199 [1904].

handlung mit Aether etc. schmolz, ebenso wie das Rohprodukt, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 168—175°, gewöhnlich gegen 170° unter Zersetzung, die sich durch Dunkelwerden des Productes und beginnende Gasentwicklung zu erkennen gab.

Die Analyse des Rohproductes (I), sowie die des extrahirten Pulvers (II) ergab stimmende Werthe.

$C_{10}H_6NOCl$. Ber. 18.5. Gef. I. 19.1, II. 18.9.

Dieses Chinaldinsäurechlorid gab nahezu quantitative Ausbeute an reinem Methylester vom Schmp. 78°. 1.8 g Chlorid wurden kurze Zeit mit überschüssigem Methylalkohol gekocht, nach dem Erkalten mit sehr verdünnter Sodalösung übersättigt und mit Chloroform erschöpfend ausgeschüttelt. Letzteres hinterliess nach dem Abdestilliren 1.5 g reinen Ester, der zudem mit den Chloroformdämpfen etwas flüchtig ist.

Aus diesem Ester wurde auch wieder das Amid (Schmp. 123°) erhalten¹⁾.

Somit konnte ich aus Chinaldinsäure ausschliesslich nur das von mir s. Zt. dargestellte Chlorid erhalten.

Ueber die Natur und über die Entstehungsbedingungen des Körpers von Besthorn und Ibele, welcher durchaus nicht die Eigenschaften eines Pyridin-(Chinolin-)Carbonsäurechlorids besitzt, und den ich nicht zu erhalten vermochte, vermag ich mir keine Meinung zu bilden.

Prag, Chem. Laboratorium der deutschen Universität.

436. Hermann Kipper: Ueber die Verwendung von Phenyläther bei der Friedel-Crafts'schen Reaction.

[Mitth. aus dem Techn.-chem. Institut der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 7. Juli 1905.)

Da der Diphenyläther durch das von Ullmann und Sponagel²⁾ angegebene Verfahren ein ausserordentlich leicht zugänglicher Körper geworden ist, so untersuchte ich auf Veranlassung des Hrn. Dr. F. Ullmann, wie sich derselbe bei der Friedel-Crafts'schen Reaction verhält.

Es lag nämlich die Wahrscheinlichkeit nahe, dass der Phenyläther mit Säurechloriden oder Säureanhydriden, unter der Einwirkung

¹⁾ Vor Kurzem hat auch Reissert, anscheinend ohne Kenntniss meiner Arbeit, dieses Chinaldinsäureamid beschrieben. Er fand den Schmp. 133°. Diese Berichte 38, 1611 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2211 [1905].