

0.1392 g Sbst.: 0.4223 g CO₂, 0.0617 g H₂O. — 0.1120 g Sbst.: 6 ccm N (17°, 727 mm).

C₁₆H₁₁NO. Ber. C 82.40, H 4.72, N 6.00.

Gef. » 82.73, » 4.92, » 5.95.

Ausbeute: Es wurden aus 0.9 g Chinaldinsäurechlorid (also aus 1 g Chinaldinsäure) 0.8 g Rohketon erhalten.

346. E. Besthorn:

Nochmals über das Chinaldinsäurechlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. d. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 4. Juni 1908.)

Im Bd. 39 S. 2330 [1906] dieser Berichte haben Besthorn und Ibele mitgeteilt, daß frisches Kahlbaumsches Thionylchlorid mit Chinaldinsäure anders reagiert, als schon einmal mit Chinaldinsäure zur Reaktion gebrachtes und wieder abdestilliertes Thionylchlorid. Ich habe nun gefunden, worauf das verschiedene Verhalten dieses Thionylchlorids beruht. Das von mir verwendete Kahlbaumsche Thionylchlorid — es stammt aus dem Jahre 1904 — enthält nämlich nicht unbeträchtliche Mengen von Zinnchlorid¹⁾. Läßt man auf Chinaldinsäure dieses frische (zinnchloridhaltige) Thionylchlorid einwirken, so bildet das in ihm enthaltene Zinnchlorid mit der Chinaldinsäure eine Verbindung, welche in dem Thionylchlorid sehr schwer oder unlöslich ist. Deshalb geht bei Verwendung eines solchen zinnchloridhaltigen Thionylchlorids die Chinaldinsäure beim Erwärmen nicht in Lösung, und man erhält als Reaktionsprodukt einen in organischen Lösungsmitteln fast unlöslichen Körper, in dem ich eine beträchtliche Menge von Zinn qualitativ nachgewiesen habe. Chinal-

¹⁾ Hr. Geheimrat v. Baeyer hatte die Freundlichkeit, mich auf folgende Reaktion zum Nachweis von Zinnchlorid in Thionylchlorid aufmerksam zu machen: Übergießt man ein paar Körnchen von Triphenylmethylchlorid mit zinnchloridhaltigem Thionylchlorid, so erhält man infolge der Bildung eines gefärbten Zinnchloriddoppelsalzes (K e h r m a n n, diese Berichte 34, 3818 [1901]) eine gelbe Lösung, die besonders beim Schütteln die Wandungen des Reagensglases tief gelb tingiert. Thionylchlorid, welches öfters zur Chinaldinsäurechloridarrstellung verwendet worden ist, zeigt diese Reaktion nicht. Noch viel eklatanter ist die Reaktion mit *p*-Trijod-triphenylmethylchlorid (v o n Baeyer, diese Berichte 38, 590 [1901]). Dieses gibt mit zinnchloridhaltigem Thionylchlorid eine fuchsinrote Färbung, während es mit zinnchloridfreiem Thionylchlorid vollkommen farblos in Lösung geht.

dinsäure kann also als Reinigungsmittel von solchem zinnchloridhaltigem Thionylchlorid verwendet werden, indem es damit gelingt, die Zinnverbindung vollständig aus demselben niederzuschlagen. Statt der teureren Chinaldinsäure habe ich mit demselben Erfolge auch Chinolin verwendet. Das auf die eine oder andere Art vom Zinn befreite Thionylchlorid reagiert nun ganz anders mit Chinaldinsäure, als das (frische) zinnhaltige Thionylchlorid. Die Chinaldinsäure geht damit — wie schon in der früheren Mitteilung¹⁾ erwähnt — beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach wenigen Minuten in Lösung und das Reaktionsprodukt ist eine in wasserfreiem Äther oder Benzol spielend leicht lösliche Verbindung, die ein großes Krystallisationsvermögen hat und bei 97—98° schmilzt.

Nachschrift.

H. Meyer²⁾ hat beim Überprüfen seiner früheren Versuche zur Darstellung seines Chinaldinsäurechlorids seine damals gemachten Angaben bestätigt gefunden. Er hält somit immer noch seine, in organischen Solvenzien unlösliche Verbindung vom Schmp. 170°³⁾ für das richtige Chinaldinsäurechlorid. H. Meyer hat von seinem vermeintlichen Chinaldinsäurechlorid, welches er nicht krystallisiert erhalten hat, eine Chlorbestimmung⁴⁾ gemacht, während von meinem schön krystallisierten Chinaldinsäurechlorid eine vollständige, stimmende Analyse⁵⁾ gemacht worden ist.

Zur Vollständigkeit habe ich nun noch eine Molekulargewichtsbestimmung von meinem Chinaldinsäurechlorid gemacht.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefriermethode $K = 50$.

0.1590 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 10.64 g Benzol um 0.396°.

$C_{10}H_6NOCl$. Ber. M 191.5. Gef. M 188.

Ich vermute, daß auch H. Meyer sich eines zinnchloridhaltigen Thionylchlorids zur Darstellung seines Chinaldinsäurechlorids bedient hat; aber ich kann nicht begreifen, wie er nach meinen genauen Angaben (diese Berichte **39**, 2330 [1906]) das Chinaldinsäurechlorid mit den von mir angegebenen Eigenschaften nicht erhalten konnte. Wenn also H. Meyer sich die Mühe gibt, sein vermeintliches Chinaldinsäurechlorid auf Zinn zu prüfen, so wird der Versuch wahrscheinlich positiv ausfallen.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 2331 [1906]. ²⁾ Monatsh. f. Chem. **28**, 153 [1907].

³⁾ Diese Berichte **38**, 2488 [1905]. ⁴⁾ Diese Berichte **38**, 2490 [1905].

⁵⁾ Diese Berichte **39**, 2332 [1906].