

399. E. Besthorn: Zum letzten Male über das Chinaldinsäurechlorid.

[Mitteilung aus dem Chem. Labor. d. Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 23. Juni 1909.)

Die kürzlich erschienene Mitteilung von H. Meyer und R. Tur-
nau »Zur Kenntnis der Säurechloridbildung«¹⁾ könnte den Eindruck
erwecken, als ob Hr. Meyer in irgend einer Weise an der Darstel-
lung des von Besthorn und Ibele²⁾ entdeckten Chinaldinsäure-
chlorides positiv beteiligt sei. Es ist ja erfreulich, daß Hr. Meyer
nun endlich das Besthornsche Chinaldinsäurechlorid erhalten hat;
dieses Ziel hätte er aber schon früher erreicht, wenn er sich genau
an die von Besthorn und Ibele gegebene Vorschrift³⁾ gehalten
hätte. Bei der Reaktion handelt es sich im wesentlichen darum, das
käufliche Thionylchlorid von Verunreinigungen zu befreien, die
mit Chinaldinsäure zu unlöslichen Verbindungen zusammentreten. Ich
habe zweckmäßig gefunden, zu diesem Behufe Chinaldinsäure oder
auch Chinolin zu verwenden und möchte davor warnen — wie dies
Hr. Meyer vorschlägt —, Dimethylanilin zu benutzen, da diese Base
schon bei gewöhnlicher Temperatur explosionsartig mit Thionylchlorid
reagiert⁴⁾.

Was die Natur der Verunreinigungen des käuflichen Thionyl-
chlorids anlangt, so habe ich in meinem Präparat (Kahlbaum) Zinn-
chlorid gefunden und habe das Zinn, wie aus meiner letzten Mitteilung
mit aller Deutlichkeit hervorgeht⁵⁾, nach den Methoden der qualitativen
Analyse identifiziert. Hr. Meyer stellt unbegreiflicherweise die
Sachlage so dar, als ob ich mich lediglich der Farbreaktion, die nach
v. Baeyer Zinnchlorid mit *p*-Trijod-triphenylmethylchlorid gibt, zu
seinem Nachweise bedient hätte, eine Reaktion, die auch andere Stoffe,
z. B. Schwefelsäure usw. gäben. In Wirklichkeit habe ich dieses

¹⁾ Diese Berichte **42**, 1163 [1909]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 2127 [1905].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2329 [1906].

⁴⁾ Michaelis und Godchaux (diese Berichte **23**, 554 [1890]) haben die Reaktion von Thionylchlorid auf Dimethylanilin studiert; sie ließen die beiden Ingredienzien in Ätherlösung und unter Kühlung auf einander einwirken.

⁵⁾ Die betreffende Stelle lautet: »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.«

diagnostische Hilfsmittel nur im Zusammenhang mit den für das Zinn typischen Nachweisreaktionen benutzt¹⁾.

Bei dieser Gelegenheit sei auch noch kurz eine vorhergehende Arbeit der HHrn. U. Meyer und R. Turnau²⁾ berührt, in der diese Autoren das von mir ausgearbeitete Verfahren zur Darstellung der Chinaldinsäure³⁾ bemängeln. Bei Einhaltung der von mir angegebenen Bedingungen erhält Hr. Meyer aus 20 g Chinaldin 1½ g Chinaldinsäure, anstatt der von mir — bei öfterer Wiederholung — stets isolierten 18 g. Wie Hr. Meyer dies fertig gebracht hat, ist mir ein Rätsel.

Auch die von Hrn. Meyer »verbesserte« Isolierung der Chinaldinsäure durch Zersetzung des von mir zuerst beschriebenen schwerlöslichen Nitrats mit der berechneten Menge Alkali scheint mir nicht recht vorteilhaft zu sein, da das so gewonnene unreine Präparat nach Hrn. Meyers eigener Angabe⁴⁾ mit daran schuld war, daß ihm die Darstellung des wahren Chinaldinsäurechlorids von Besthorn und Ibele so lange nicht gelang. Die hier gemachten Richtigstellungen bedeuten für mich das letzte Wort gegenüber Hrn. Meyer in der mir höchst unerquicklichen Chinaldinsäurechlorid-Angelegenheit.

400. A. Blumann und O. Zeitschel: Beitrag zur Oxydation des Fenchyl-alkohols.

(Eingegangen am 7. Juli 1909.)

Das Fenchon zeichnet sich bekanntlich oxydierenden Agenzien gegenüber durch sehr große Widerstandsfähigkeit aus und es bedarf sehr energischer Mittel, um überhaupt eine Reaktion zu bewirken. Naturgemäß erhält man dann aber nicht primäre Abbauprodukte des

1) Auf die eingangs zitierte Veröffentlichung von H. Meyer und R. Turnau hin, habe ich eine Probe meines zinnchloridhaltigen Thionylchlorids an die Firma Kahlbaum geschickt, und diese hat mir deren Zinngehalt bestätigt. Ferner konnte ich in einem Kahlbaumsehen Thionylchlorid aus der Präparatensammlung des hiesigen Laboratoriums, welches sich noch in der Originalflasche befand, ebenfalls Zinn nachweisen. Der Einwurf, daß durch einen Zufall das Zinnchlorid in mein Thionylchlorid hineingekommen sei, ist also hinfällig. Ich bin überzeugt, daß sich auch noch in anderen Laboratorien derartiges zinnhaltiges Thionylchlorid vorfinden wird.

2) Monatsh. f. Chem. 28, 157 [1907].

3) Diese Berichte 39, 2329 [1906]. 4) Diese Berichte 42, 1169 [1909].