

Vergleichen wir mit dieser Analyse den Kohlenstoffgehalt des Monoacetats und des freien Aldehyds, so ist kein Zweifel, daß auch hier wie beim Önanthol eine teilweise Zersetzung während der Destillation vor sich geht.

*n*-Octanal-oxim,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ .

5 g Octanal werden in wenig Alkohol gelöst, dazu 4 g Hydroxylaminchlorhydrat und 4.8 g Natriumbicarbonat in wenig Wasser gelöst gegeben. Nach 24-stündigem Stehen wird das ganze in Wasser gegossen, wobei sich das Oxim fest ausscheidet. Man äthert am besten aus, siedet den Äther ab und destilliert das Produkt im Vakuum über:  $\text{Sdp}_9 = 111-112$ , erstarrt und schmilzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei  $60^\circ$ .

*n*-Octanal-semicarbazon,  $\text{C}_8\text{H}_{16} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

Das Semicarbazon in der üblichen Weise dargestellt, schmilzt bei  $101^\circ$ .

Die großen Ausbeuten an *enol*-Acetat, sowohl beim Önanthaldehyd als auch beim Octanal beweisen uns, daß die Enolisierung auch bei solchen Aldehyden vor sich geht, die eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbart enthalten. Demnach dürfte die Veresterung von Aldehyden, die eine  $\text{CH}$ - oder  $\text{CH}_2$ -Gruppe benachbart enthalten, eine ganz allgemeine sein; in vielen Fällen dürfte diese Veresterung leichter vor sich gehen als bei Alkoholen, jedenfalls sich jener der primären Alkohole nähern. Weitere Untersuchungen müssen darüber entscheiden.

Berlin, Mitte März 1909.

### 178. Hans Meyer und R. Turnau: Zur Kenntnis der Säurechloridbildung.

(Eingegangen am 15. März 1909.)

Im Laufe der letzten Jahre haben sich wiederholt bei der Darstellung von Säurechloriden mittels Thionylchlorid merkwürdige Widersprüche zwischen den Beobachtungen verschiedener Forscher ergeben.

So hatte Hans Meyer<sup>1)</sup> beim Behandeln von Dimethyl- und Diäthylmalonsäure mit Thionylchlorid Reaktionsprodukte erhalten, die mit Ammoniak in guter Ausbeute in das entsprechende Säureamid übergeführt werden konnten, also offenbar normale Malonylchloride waren.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 200 [1906].

Mit Methyläthyl- und Methylpropylmalonsäure<sup>1)</sup> entstanden dagegen Substanzen, die das Amid entweder nur spurenweise oder als Nebenprodukt lieferten.

Karl Böttcher dagegen<sup>2)</sup> erhielt auch aus der Methyläthylmalonsäure das normale Chlorid, welches ihm bei vorsichtiger Arbeitsweise ca. 90% Amid ergab. Er vermutet, daß das von Haus Meyer verwendete Chlorid ein Gemenge von unbekannter Zusammensetzung war, welches aller Wahrscheinlichkeit nach an Stelle des Methyläthylmalonylchlorids schon viel des entsprechenden Acetylchlorids enthielt.

Richard Meyer und Bock<sup>3)</sup> hinwiederum berichten über ihre Versuche mit Monomethylmalonsäure:

»Wir versuchten zuerst, das Chlorid durch Umsetzung der freien *i*-Bernsteinsäure mit Thionylchlorid zu erhalten, es trat auch anscheinend normale Reaktion ein unter Entweichen von Salzsäure und Schwefeldioxydgas, und nach etwa einer Stunde war die Säure gelöst. Beim Abdunsten des Thionylchlorids blieb aber nur unveränderte *i*-Bernsteinsäure zurück.

Wir ließen hierauf Thionylchlorid auf *i*-bernsteinsaures Natrium einwirken und erhielten nach dem Abdunsten des überschüssigen Thionylchlorids eine Flüssigkeit, die im Vakuum destilliert bei einem Druck von 50 mm und einer Temperatur von 75° überging.

Daß . . . das normale Chlorid  $\text{CH}_3\text{.CH} < \begin{smallmatrix} \text{CO Cl} \\ \text{CO Cl} \end{smallmatrix}$  vorlag, konnte durch Behandeln mit wäßrigem Ammoniak erwiesen werden, wobei das Amid . . . erhalten wurde«.

Unsere Versuche stimmen nun mit den Angaben von Richard Meyer und Bock nicht überein: wir erhielten ohne die geringsten Schwierigkeiten das normale Isobernsteinsäurechlorid auch bei Anwendung der freien Säure. Trotzdem wollen wir im Hinblick auf später Mitzuteilendes, die Richtigkeit der Beobachtung von R. Meyer und Bock durchaus nicht in Zweifel ziehen.

Auch mit der nicht substituierten Malonsäure hat der eine von uns stets gute Erfahrungen gemacht: die Ausbeute an Chlorid betrug hier 60—85%. Andere Forscher haben weniger gute Ausbeuten erzielt, Auger<sup>4)</sup> ca. 40%, Asher<sup>5)</sup> nach derselben Vorschrift ca. 30%; Staudinger und Bereza<sup>6)</sup> erzielten bei vorsichtigem Arbeiten 70% der Theorie.

Von mehreren Seiten ist dagegen dem einen von uns mitgeteilt worden, daß Versuche der Darstellung des Malonylchlorids ausschließlich zur Verkohlung der Säure geführt haben.

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 306 [1906].

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. **30**, 272 [1906]; diese Berichte **39**, 1536 [1906].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **347**, 104 [1906].

<sup>4)</sup> Ann. chim. phys. [6] **22**, 347 [1891].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **30**, 1023 [1897]. <sup>6)</sup> Diese Berichte **41**, 4463 [1908].

Die Malonsäure und ihre Homologen scheinen überhaupt in Bezug auf Chloridbildung sehr launisch zu sein: versucht man Malonylchlorid mittels Phosphorpentachlorid darzustellen, so erhält man bei Anwendung der freien Säure ein völlig negatives Resultat<sup>1)</sup>, bei der Einwirkung des Reagens auf die Suspension des Natriumsalzes in Äther nur Spuren<sup>2)</sup>.

Äthylmalonsäure aber gibt beim Behandeln der freien Säure mit Phosphorpentachlorid nach Auger<sup>3)</sup> fast quantitative Ausbeute.

Eine andere Art anomalen Verhaltens des Thionylchlorids beobachtete Ornstein<sup>4)</sup>.

Während im allgemeinen dieses Reagens gegen phenolisches Hydroxyl indifferent ist, erhielt Ornstein beim Behandeln der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -methylcinchoninsäure mit Thionylchlorid (unter Druck) das Chlorid der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methylcinchoninsäure.

In diesem Falle konnte die Ursache des abweichenden Reaktionsverlaufes gefunden werden. Wie Hans Meyer zeigte<sup>5)</sup>, erhält man beim Arbeiten in offenen Gefäßen in normaler Weise das Oxy-säurechlorid, und ebenso bleibt<sup>6)</sup> bei der Einwirkung von reinem (salzsäurefreiem) Thionylchlorid unter Druck das fertige Oxy-säurechlorid unverändert. Der Ersatz des phenolischen Hydroxyls durch Chlor ist daher durch die im rohen Thionylchlorid enthaltene, bzw. bei der Reaktion gebildete Salzsäure bedingt, wie durch einen besonderen Versuch mit benzolischer Salzsäure nachgewiesen werden konnte.

Besonders divergent sind nun aber die Resultate, welche einerseits Besthorn und Ibele<sup>7)</sup>, andererseits Hans Meyer und Turnau<sup>8)</sup> bei ihren Versuchen zur Darstellung von Chinaldinsäurechlorid erhalten haben.

Hans Meyer und Turnau erhielten bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Chinaldinsäure stets ein schön krystallisierendes<sup>9)</sup>,

<sup>1)</sup> Mulder, diese Berichte **12**, 467 [1879].

<sup>2)</sup> Auger, Ann. chim. phys. [6] **22**, 347 [1891]. <sup>3)</sup> l. c. S. 350.

<sup>4)</sup> Dissertation, Berlin 1904. S. 57.

<sup>5)</sup> Monatsh. f. Chem. **26**, 1323 [1905].

<sup>6)</sup> Hans Meyer. Monatsh. f. Chem. **28**, 37 [1907].

<sup>7)</sup> Diese Berichte **37**, 1236 [1904]. **39**, 2330 [1906], **41**, 2003 [1908].

<sup>8)</sup> Monatsh. f. Chem. **25**, 1199 [1904]; diese Berichte **38**, 2488 [1905]; Monatsh. f. Chem. **28**, 153 [1907].

<sup>9)</sup> Warum Hr. Besthorn behauptet, daß ich mein »vermeintliches Chinaldinsäurechlorid nicht krystallisiert erhalten konnte«, ist mir unerfindlich. Die Substanz ist (Monatsh. f. Chem. **25**, 1199 [1904]) als »schön krystallisierend« beschrieben, in diesen Berichten **38**, 2489 [1905] als »oberflächlich rot gefärbte Krystallmasse, die nach dem Zerreiben auf Ton hellcitronengelb

aber in organischen Lösungsmitteln unlösliches Produkt, das bei ca. 170° schmolz und nach Analyse und Umsetzungsreaktionen — Überführbarkeit in Chinaldinsäuremethylester (80% Ausbeute) und Amid (75% Ausbeute) als wahrscheinlich höhermolekulares Chinaldinsäurechlorid angesprochen werden muß.

Besthorn und Ibele dagegen haben zwar auch diese oder eine ähnliche Substanz des öfteren erhalten, sonst aber, und zwar immer, wenn sie über Chinaldinsäure oder Chinolin destilliertes Thionylchlorid anwendeten, ein Produkt isoliert, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung das monomolekulare Säurechlorid sein muß, eine in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz vom Schmp. 97—98°.

Da es sich hier um eine außerordentlich leicht ausführbare Reaktion handelt, die speziell der eine von uns mehrere hundert Male und in den verschiedensten Reihen ausgeführt hat, und da der Fall eine von Hans Meyer erschlossene Körperklasse betrifft, so konnte das stete Mißlingen der Besthornschen Versuche wohl kaum an einem experimentellen Ungeschick auf unserer Seite gelegen sein.

Besthorn glaubt, daß die Verschiedenheit unserer Resultate in einem Zinnchloridgehalte unseres Thionylchlorids gelegen sei. Nach seiner Angabe hat er im Kahlbaumschen Thionylchlorid des Jahres 1904 reichliche Mengen dieser Verunreinigung gefunden: »Wenn also H. Meyer sich die Mühe gibt, sein vermeintliches Chinaldinsäurechlorid auf Zinn zu prüfen, so wird der Versuch wahrscheinlich positiv ausfallen.«

Wir haben uns, dem gütigen Ratschlage folgend, diese Mühe gegeben, aber der Versuch ist negativ ausgefallen. Ebenso wenig konnte in irgend einem im Handel befindlichen Thionylchlorid Zinn gefunden werden.

Auf eine Anfrage bei der Firma C. A. F. Kahlbaum erhielten wir zudem die Antwort, daß es der Firma vollkommen unerklärlich sei, wie Zinnchlorid in das Thionylchlorid gekommen sein sollte. Auch in den Arbeitsbüchern und Aufzeichnungen des Kahlbaum-

wird«. Aus ganz reinem Material wurden (Monatsh. f. Chem. **28**, 159 [1907]) »farblose, kurze Krystallnadelchen« erhalten! Hr. B. behauptet auch, daß ich an analytischen Material »nur eine Chlorbestimmung« geliefert habe, und zitiert dabei die Stelle meiner Arbeit, an der neben zwei Chlorbestimmungen der quantitativ durchgeführte Veresterungsversuch mitgeteilt ist. An einer anderen Stelle habe ich übrigens (Monatsh. f. Chem. **28**, 162 [1907]) auch den mit gewogenen Mengen bewirkten Übergang in das Säureamid beschrieben. Daß ich von einer nicht umkrystallisierbaren Substanz keine Verbrennung machen wollte, wird wohl jeder Fachmann einsehen. H. M.

schen Untersuchungslaboratoriums ließ sich keine darauf weisende Notiz auffinden.

Wir haben, nebenbei bemerkt, unsere Versuche zumeist mit Griesheimschem, und nur zur Kontrolle der Besthornschen Versuche mit Kahlbaumschem Thionylchlorid ausgeführt.

Zur Prüfung auf Zinnchlorid wurden je 50 ccm Thionylchlorid mit 150 ccm Wasser stehen gelassen, bis die langsam einsetzende Reaktion vorüber war, dann stark eingedampft und Schwefelwasserstoff eingeleitet. In keinem Falle konnte auch nur spurenweise Fällung beobachtet werden. Auch beim vollkommenen Eindampfen der Lösung, eventuell unter Schwefelsäurezusatz, verblieb kein Rückstand.

Ein Parallelversuch, bei dem der gleichen Thionylchloridmenge ein kleiner Tropfen Zinntetrachlorid zugesetzt wurde, lieferte sehr starke Fällung.

Besthorn hat sich zum Nachweise des Zinns im Thionylchlorid einer von v. Baeyer angegebenen Farbenreaktion bedient:

»Übergießt man ein paar Körnchen von Triphenylmethylchlorid mit zinnchloridhaltigem Thionylchlorid, so erhält man infolge der Bildung eines gefärbten Zinnchloriddoppelsalzes (Kehrmann, diese Berichte **34**, 3818 [1901]) eine gelbe Lösung, die besonders beim Schütteln die Wandungen des Reagensglases tief gelb tingiert.«

Diese Reaktion zeigten alle von uns untersuchten Proben von käuflichem Thionylchlorid, das Kahlbaumsche Präparat übrigens am allerschwächsten; aber diese Färbung ist durchaus nicht, wie Besthorn annimmt, für Zinnchlorid allein charakterisch, sie ist vielmehr allen Substanzen eigen, die mit Triarylcarbinolen Salze zu bilden imstande sind, so nicht nur den verschiedensten Metallsalzen<sup>1)</sup>, sondern, meist bei tiefen Temperaturen, auch der Salzsäure, Salpetersäure und dem Schwefeldioxyd selbst<sup>2)</sup> und, wie wir gefunden haben, bei Zimmertemperatur auch verschiedenen als Verunreinigungen des Thionylchlorids in Betracht kommenden Substanzen, so dem Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, der Chlorsulfonsäure und dem Schwefeltrioxyd.

Unter diesen Substanzen war der Störfried zu suchen, und es ließ sich rasch erkennen, daß für das von uns verwendete Thionylchlorid das Schwefelsäureanhydrid, das infolge seiner großen Dampfspannung durch Destillation nicht entfernt werden kann, die Ursache am Mißlingen der Versuche zur Darstellung des Besthornschen Chlorids gewesen war. Das Besthornsche Verfahren: Destil-

<sup>1)</sup> Gomberg, diese Berichte **34**, 2727 [1901]; Kehrmann und Wentzel diese Berichte **34**, 3818 [1901]; Norris und Sanders, Amer. Chem. Journ. **25**, 54 [1901]; Gomberg, diese Berichte **35**, 2406 [1902], **40**, 1849 [1907] usw.

<sup>2)</sup> Baeyer und Villiger, diese Berichte **35**, 1199 [1902]; Kurt Meyer, diese Berichte **40**, 2572 [1907].

lation des Thionylchlorids über tertiäre Basen, Chinolin oder Chinaldinsäure, dient ja schon seit langem<sup>1)</sup> zum Reinigen der Säurechloride von sauren Verunreinigungen. Auf diese Art hat z. B. auch Hans Meyer<sup>2)</sup> — unter Benutzung von Dimethylanilin — das Thionylchlorid von gelöster Salzsäure befreit.

Es ließ sich im Speziellen zeigen, daß

1. Reine Chinaldinsäure mit durch Destillation über tertiäre Basen von Schwefeltrioxyd befreitem Thionylchlorid das Besthornsche Chlorid liefert.

2. Daß eine Lösung dieses Chlorids in reinem Thionylchlorid auf Zusatz von einer Spur Schwefeltrioxyd (wobei die Lösung klar bleibt) völlig in das Meyersche Chlorid übergeht.

3. Daß das Besthornsche Chlorid auch dann entsteht, wenn man das Anhydrid auf andere Weise als durch Destillation entfernt. Dies gelang auf zweierlei Art:

a) Dadurch, daß man das ungereinigte Thionylchlorid mit einem Alkalisalz der Chinaldinsäure reagieren ließ.

b) Dadurch, daß man die Chinaldinsäure in Benzol löste, welches mit dem Anhydrid sofort unter Sulfonsäurebildung reagiert.

Zwischen unseren jetzigen Mitteilungen und den früheren, wonach wir auch mit gereinigtem Thionylchlorid kein Besthornsches Chlorid erhalten konnten, besteht ein scheinbarer Widerspruch: wir haben seinerzeit<sup>3)</sup> angegeben, daß man »immer die gleichen Resultate erhält, gleichgültig, ob man krystallwasserhaltige oder getrocknete, ob man freie Säure oder ihr Chlorhydrid, ja selbst ihr Nitrat verwendet«.

Die damals von uns benutzte Säure war durch Umkrystallisieren aus Wasser, die jetzt verwendete durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt, sonst aber ganz gleichmäßig getrocknet und pulvrisiert worden. Aus letzterer Säure aber haben wir stets, sowohl aus der getrockneten, als auch aus der durch Umkrystallisieren in die wasserhaltige Form, als auch aus der in das Chlorhydrat verwandelten Substanz mit reinem Thionylchlorid mehr oder minder große Mengen Besthornschen Chlorids erhalten, aus ersterer Säure niemals!

Daß eine derartige wunderbare Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit einer Säure gegen chloridbildende Mittel durch die Darstellungsweise vorkommen kann, hat bekanntlich E. Fischer<sup>4)</sup> konstatiert:

<sup>1)</sup> Claisen und Haase, diese Berichte **33**, 1244 Anm. [1900]; Hans Meyer, Analyse u. Konst. Ermittl. org. Verbindg. 325 [1903]. zweite Aufl. 499 [1909].

<sup>2)</sup> Monatsh. für Chem. **28**, 37 [1907].

<sup>3)</sup> Monatsh. für Chem. **29**, 157 [1907]. <sup>4)</sup> Diese Berichte **38**, 2915 [1905].

Aus Wasser krystallisiertes, nachher sorgfältig getrocknetes, gepulvertes und gesiebtes Glykokoll liefert kein normales Säurechlorid, wohl aber durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol erhaltenes, im übrigen völlig gleich behandeltes Glykokoll. E. Fischer schreibt hierüber:

»Am nächsten liegt der Gedanke, daß der Grad der Verteilung hier eine Rolle spielt. Da aber die Pulverung und die Siebung in beiden Fällen ganz gleich war, so halte ich diese Erklärung doch nicht für ausreichend, und ich neige mehr zu der Ansicht, daß es sich um verschiedene Zustände des Glykokolls handelt, die auf Isomerie schließen lassen.«

Nun, für unseren Fall hat sich die Lösung des Rätsels finden lassen: alle unsere Chinaldinsäurepräparate waren in letzter Linie aus Nitrat gewonnen, und die der Substanz, sofern sie nicht aus Benzol umkrystallisiert wurde, hartnäckig anhaftenden Spuren von Salpetersäure wirken in gleicher Weise, wie nach dem oben Mitgeteilten, Spuren von Schwefeltrioxyd. Salpetersäure — die übrigens die Baeyersche Reaktion nicht hervorruft, in geringer Menge zur Thionylchloridlösung hinzugefügt, verwandelt denn auch das Besthornsche in das Meyersche Chlorid.

In gleicher Weise wirkt übrigens, wie wir noch konstatiert haben, Phosphoroxychlorid, nicht aber Salzsäure.

Schließlich sei erwähnt, daß das Meyersche Chlorid längere Zeit mit reinem Thionylchlorid gekocht, partiell zu Besthornschem depolymerisiert wird, während Besthornsches Chlorid, ohne Katalysator mit Thionylchlorid gekocht, auch nach Stunden nicht wesentlich verändert wird. Viel rascher erfolgt die Polymerisation beim Stehen der festen monomolekularen Chlorids.

Die mitgeteilten Beobachtungen <sup>1)</sup> mahnen zur Vorsicht bei der Behandlung von empfindlichen Substanzen mit Thionylchlorid; zweifellos hat die Gegenwart von Katalysatoren bei den eingangs dieser Notiz angeführten Anomalien in der Malonsäurereihe eine Rolle gespielt.

Eine Andeutung hierüber findet sich auch bereits in der Literatur. In der zweiten Auflage ihres Manuel de travaux pratiques de chimie organique <sup>2)</sup> teilen nämlich Dupont, Freundler und Marquis mit, daß man die Ausbeute an Malonylchlorid wesentlich steigern kann: »si l'on a soin d'employer du chlorure de thionyle rigoureusement exempt d'oxychlorure de phosphore.«

Prag, Chem. Labor. der deutschen Universität.

<sup>1)</sup> Über die Säurechloridbildung aus Sulfosäuren gedenke ich demnächst im Verein mit Hrn. Dr. Schlegl zu berichten.

<sup>2)</sup> Hachette & Cie., Paris, 1908, S. 135 Anm.