

297. W. v. Miller: Zur Chinaldinsynthese.

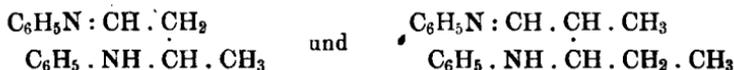
[Aus dem chem. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu München.]
(Eingegangen am 20. Juni.)

Unter dem gleichen Titel habe ich (diese Berichte XXIV, S. 1720) eine kritische Zusammenstellung der verschiedenen Theorien »über die Chinaldinsynthese« gebracht und habe dann meinerseits eine Ansicht aufgestellt, welche die mannigfachen und scheinbar widersprechenden Erscheinungen bei dieser Synthese erklären sollte.

Auf Grund meiner Auseinandersetzungen musste man beispielsweise bei der Einwirkung von Butylchloral auf Anilin ein β -Chlorchinaldin erwarten, keineswegs aber ein Lepidinderivat und da wie A. Busch und W. Königs¹⁾ gezeigt haben, auch wirklich ein Chinaldin entsteht, so dürfte diese Thatsache nicht wie A. Busch²⁾ glaubt, zur Aufklärung der Chinaldinsynthese, sondern zur Bestätigung der von mir angenommenen Art und Weise ein Beitrag sein.

Die in der vorigen Abhandlung »über Schiff'sche Basen« mitgetheilten Versuche zwingen indess noch zu einer Erweiterung der früheren Erklärung.

Wenn auch bei Einhaltung der erforderlichen Bedingungen die einfachen Formen des Aethyliden- und Propylidenanilins sich bilden werden, für deren Uebergang in die zugehörigen Chinolinderivate die frühere Erklärung volle Geltung hat, so ist es doch wohl sicher, dass sich unter den Bedingungen der Chinaldinsynthese nach Döbner und v. Miller sowohl als nach Schultz auch die dimolecularen secundären Basen:



bilden können.

Hr. Eibner hat dieses experimentell nachgewiesen. Ein kalt gehaltenes Gemisch von salzsaurem Anilin, überschüssiger Salzsäure, und Aldehyd wurde nach kurzem Stehen alkalisch gemacht und aus dem ausgefallenen Oel durch Lösen in Aether und nachher in Alkohol ein bei 126° schmelzender krystallinischer Körper von der Zusammensetzung des Aethylidenanilins (gef. C 80.45, H 7.84, N 11.85, ber. C 80.67, H 7.56, N 11.76) gefunden.

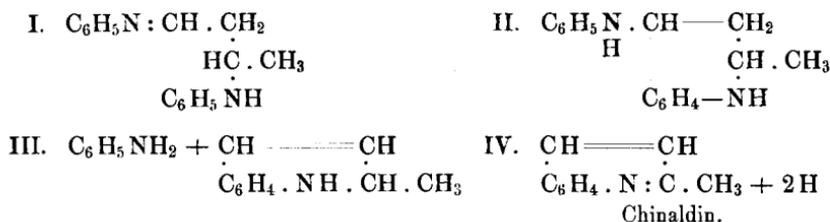
Dieselbe Base konnte auch isolirt werden, wenn man ähnlich dem Schultz'schen Verfahren zu salzsaurem Anilin in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, unter Vermeidung von Erwärmung Al-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 3962.

²⁾ Inaug.-Dissertation pag. 15.

dehyd gab und dann sofort alkalisch machte. Aus dieser Lösung konnte man die Basis wie oben ausziehen.

Hr. Eckstein hat nun für das Aethylidenanilin, Hr. Sender für das Propylidenanilin nachgewiesen, dass diese Basen beim Erhitzen mit Salzsäure in Chinaldin resp. α -Aethyl- β -methylchinolin übergehen, wohl in folgenden Phasen:



Diese neue Art der Chinaldinsynthese gilt indess nur für die Anilide des Acet- und Propylaldehyds, aus anderen Aldehyden liessen sich solche secundäre Basen nicht darstellen.

Dass indess diese Reactionen bei der Chinaldinsynthese nicht die Hauptreactionen bilden, darauf deuten die schlechten Ausbeuten an Chinolinbasen aus diesen Körpern hin.

Hr. Eckstein hat aus reiner dimolecularer Aethylidenbase nur 22 pCt. der theoretischen Ausbeute an Chinaldin erhalten können.

Bezüglich der Schultz'schen Chinaldinsynthese sei Folgendes erwähnt: Wenn Hr. Eibner das Gemisch nach Schultz, welches bei rascher Alkalisierung die Aethylidenbase ausziehen liess, längere Zeit, wenigstens über 24 Stunden stehen liess, so bräunte sich die Lösung stark und die Aethylidenbase konnte nicht mehr gefunden werden, dagegen war ein Product entstanden, das wie Schultz beschrieben hat, mit Salzsäure nicht, wohl aber mit Chlorzink Chinaldin gab. Andererseits gab dimoleculares Aethylidenanilin beim Stehen mit Acetaldehyd auch eine amorphe Base, die, wie die Schultz'sche Base, mit Salzsäure absolut kein Chinaldin, beim Schmelzen mit Chlorzink aber fast die gleichen Ausbeuten wie die Schultz'sche Basis giebt. Eine Analyse entscheidet natürlich bei so hochmolecularen, noch dazu amorphen Verbindungen, wie auch Schultz gezeigt hat, nichts. Bei dem Interesse aber, das der Schultz'schen Basis in der Literatur entgegengebracht wurde und bei der Wichtigkeit, die ihr als Ausgangsproduct zur technischen Chinaldindarstellung zukommt, möge eine vergleichende Zusammenstellung der einerseits aus Aethylidenanilin und Aldehyd erhaltenen und der Schultz'schen Basis andererseits erlaubt sein:

Schultz'sche Base	Base, aus secundärem Aethylidenanilin und Aldehyd.
Ockergelbes, amorphes Pulver, beim Reiben elektrisch werdend. Schmelzpunkt 170 — 175°.	Gelbes, amorphes Pulver, beim Reiben elektrisch werdend. Schmelzpunkt 168 — 172°.
Löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol; fällbar mit Petroläther; schwer löslich in Aether.	Löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol; fällbar mit Petroläther; schwer löslich in Aether.
Liefert ein anfangs grünes, später orangegelbes Bromproduct.	Liefert ein anfangs grünes, später orangegelbes Bromproduct.
Löst sich in Salzsäure ohne Rückstand.	} Ebenso.
Giebt mit conc. HCl 8 Stunden im Wasserbade erhitzt, keine Spur von Chinaldin.	Giebt unter gleichen Bedingungen keine Spur von Chinaldin.

10 g Base und 20 g $ZuCl_2$ | 10 g Base und 20 g $ZuCl_2$
liefern bei der Schmelze:
Chinaldin in Form des Pikrinsalzes.

2.7 g reines Pikrat | 2.2 g reines Pikrat.

Beide Basen sind tertiär; sie geben weder Benzoyl- noch Acetyl- oder Nitrosoderivate.

Es scheint demnach, dass die dimoleculare Aethylidenbase das Durchgangsproduct zur Schultz'schen Base ist.

298. Marco T. Lecco: Zur Glycerinbestimmung im süßen Weine.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Bei Anwendung grösserer Mengen Kalk lässt sich die Glycerinbestimmung auch im süßen Weine nach der von mir beschriebenen Methode ¹⁾ leichter und genauer als nach dem üblichen Verfahren ausführen.

Zu den Versuchen der Glycerinbestimmung wurde ein Cyprischer Cowanderie-Wein angewandt, welcher folgende Zusammensetzung zeigte:

¹⁾ Chem. Ztg. 14. 504. Diese Berichte XXV 389 c.