

Die Arbeit wird auf weitere Aldehyde ausgedehnt. Vielleicht wird es möglich sein, durch geeignete Änderungen der Versuchsbedingungen die Alkohol-Ausbeute zu heben. Bisher ist es nicht gelungen, eine gleichzeitige Bildung von Acetylen-Glykolen nachzuweisen.

Lesnoj (bei Leningrad), 4. Juli 1927.

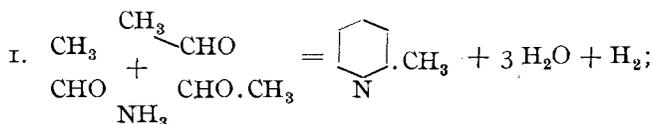
330. A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Kondensation des Acetaldehyds und Paraldehyds mit Anilin bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Kontaksubstanz.

(Eingegangen am 30. Juni 1927.)

In seiner vorläufigen Mitteilung über katalytische Kondensationen des Acetylens und der Aldehyde mit Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. a.¹⁾ hat der eine von uns mitgeteilt, daß beim Überleiten von Acetylen und Anilindämpfen über Aluminiumoxyd bei 360—420°, wie bei der Reaktion nach Döbner und v. Miller, Chinolin-Homologe erhalten werden, daß als Hauptprodukt sich hierbei jedoch nicht Chinaldin, sondern Lepidin bildet. In derselben Mitteilung wurde bereits erwähnt, daß auch in dem nach Döbner und v. Miller erhaltenen Reaktionsprodukt die Gegenwart einer kleinen Menge Lepidin nachgewiesen werden konnte²⁾. Die durch die Arbeiten unseres Laboratoriums festgestellte Analogie zwischen Acetylen und Acetaldehyd bei den Kondensationsreaktionen ließ erwarten, daß die Kondensation des Acetaldehyds mit Anilin bei Gegenwart von Aluminiumoxyd bei höheren Temperaturen ebenfalls mit mehr oder weniger guten Ausbeuten Lepidin ergeben würde.

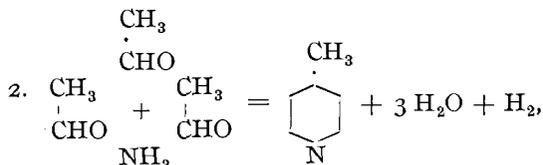
Diese Voraussetzung wurde durch die im Folgenden beschriebenen Versuche bestätigt, welche zeigten, daß sich die Reaktion unter diesen Bedingungen, wie bei den Kondensationen der Aldehyde mit dem Ammoniak, zugunsten der Bildung des γ -substituierten Homologen, d. h. des Lepidins, verschiebt.

Die Bildung des Lepidins aus Acetaldehyd und Anilin bestätigt die Analogie zwischen den Kondensationsreaktionen der Aldehyde mit Ammoniak und mit Anilin. Wie sich bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak α - und γ -Picolin bilden:

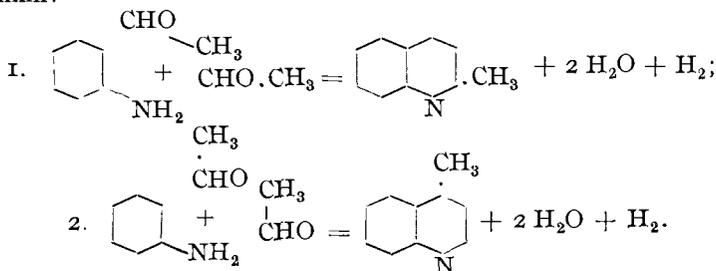


¹⁾ Tschitschibabin, Synthesen mit Hilfe des Acetylens, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **47**, 703 [1915].

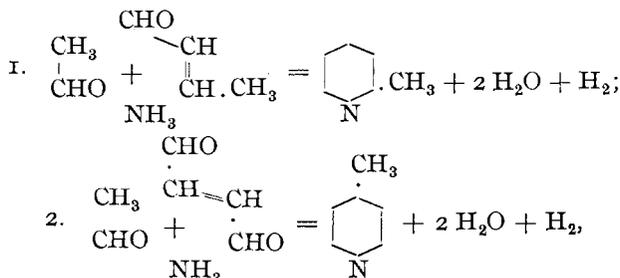
²⁾ Die 2-malige Wiederholung des Versuchs ergab uns leider kein positives Resultat. Wie es scheint, bildet sich das Lepidin unter den Reaktionsbedingungen nach Döbner und v. Miller nicht immer, oder — wahrscheinlicher — es bildet sich in so kleiner Menge, daß nur irgend ein günstiger Zufall gestattete, bei dem oben erwähnten Versuch durch fraktionierte Fällung der Pikrate und Krystallisieren das reine Lepidin-Pikrat abzuscheiden.



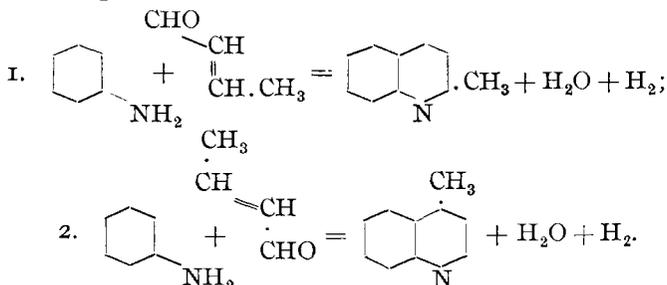
so bilden sich α - und γ -Methyl-chinolin bei der Kondensation des Acetaldehyds mit Anilin:



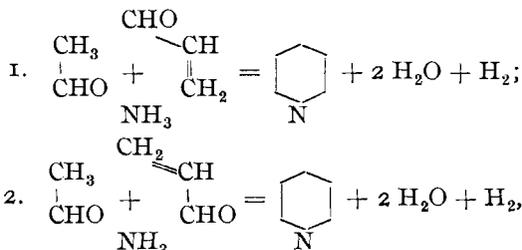
Ganz analog, wie die Kondensationen von 3 Mol. gesättigter Aldehyde als Kondensationen von 1 Mol. gesättigten Aldehyds mit 1 Mol. ungesättigten Aldehyds betrachtet werden können:



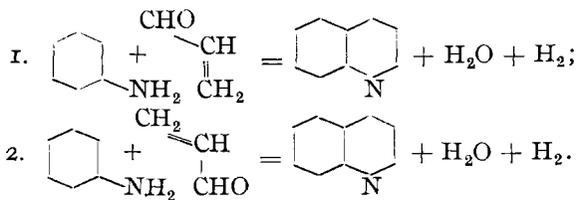
so kann man auch die Kondensationen des Acetaldehyds mit Anilin als Reaktionen des Crotonaldehyds betrachten, welcher sich dabei wahrscheinlich als Zwischenprodukt bildet:



Letztere Deutungswiese dieser Kondensationen zeigt besonders klar, daß die Reaktion von Skraup nur ein spezieller Fall der Reaktionen von Döbner und v. Miller (Bildung von α -substituierten Chinolin-Homologen; Gleich. 1) bzw. von Tschitschibabin (Bildung von γ -substituierten Chinolin-Homologen, Gleich. 2) darstellt. Denn analog wie die beiden Reaktionsrichtungen 1 und 2 bei der Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Acrolein zur Bildung des Pyridins führen:



so führen sie bei Gemischen von Acrolein mit Anilin wiederum zur Bildung desselben Produktes, in diesem Falle des Chinolins:



Beschreibung der Versuche.

Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die Kondensationsreaktionen der Aldehyde mit Ammoniak³⁾. Es zeigte sich aber, daß hinsichtlich der Ausbeuten an Chinolin-Homologen überhaupt und an Lepidin im besonderen, bedeutend höhere Temperaturen viel günstiger sind, als bei den Kondensationen der Aldehyde mit Ammoniak. Deswegen und weil die Glasröhren dabei oft zersplitterten, wurden die letzten Versuche in Kupferröhren ausgeführt.

Bei allen unseren Versuchen blieb ein nicht unbedeutender Teil des Anilins unverändert und konnte beim Fraktionieren des Reaktionsproduktes zurückgewonnen werden. Etwas unerwartet zeigte sich, daß bei den höheren Temperaturen, welche die Ausbeuten an den gesamten Chinolin-Basen ein wenig und die Ausbeuten an Lepidin bedeutend erhöhten, ein viel größerer Teil des zur Reaktion verwendeten Anilins unverändert zurückerhalten wurde, als bei niedrigeren Temperaturen, so daß dabei die Ausbeuten an Chinolin-Basen und insbesondere an Lepidin, berechnet auf das in Reaktion getretene Anilin, sich bedeutend verbesserten.

Der Aluminiumoxyd-Kontakt verdirbt etwas schneller, als bei den Kondensationen der Aldehyde mit Ammoniak. Durch vorsichtiges Glühen wird aber seine Wirkung wieder hergestellt.

Das Rohprodukt wurde mit Salzsäure behandelt und die salzsaure Lösung von den neutralen Produkten abgetrennt, welche außerdem mit Äther extrahiert wurden. Dann wurde die salzsaure Lösung mit Alkali zerlegt, das ausgeschiedene Basengemisch mit Äther extrahiert, der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Zuweilen wurde das Rohprodukt auch direkt nach dem Trocknen fraktioniert.

Die Fraktionen bis 220° (hauptsächlich 180–190°) wurden für Anilin gehalten. Diese Fraktionen können für nachfolgende Kondensationen benutzt werden. Die rohen Chinolin-Basen (Fraktion 220–270°) wurden in alkohol. Lösung mit Pikrinsäure fraktioniert gefällt. Die einzelnen Fällungen

³⁾ vergl. die Abhandlungen von Tschitschibabin und Mitarbeitern, Journ. prakt. Chem. 1924 und 1925, sowie Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 1925.

wurden solange aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert, bis sich Salze mit den annähernd richtigen Schmelzpunkten des Chinaidin- bzw. Lepidin-Pikrats ergaben. Aus den Mutterlaugen nach dem Umkrystallisieren der Pikrate wurden die Basen ausgeschieden und nach dem Fraktionieren zum zweitenmal der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen.

Das Ausscheiden der isomeren Methyl-chinoline in reinem Zustande aus ihren Gemischen ist viel schwerer zu erreichen als die Trennung von α - und γ -Pikolin; es ist deshalb anzunehmen, daß im ungetrennt gebliebenen Rest noch eine ziemlich bedeutende Menge Lepidin enthalten war. Dessen ungeachtet und trotz einiger anderer Unvollkommenheiten, die bis jetzt noch nicht beseitigt werden konnten, dürfte unsere Reaktion doch bisweilen als die beste synthetische Darstellungsmethode des Lepidins erscheinen.

In der folgenden Tabelle stellen wir die Resultate zusammen, die bei den einzelnen Versuchen erhalten wurden.

Nr. des Versuchs	Temperatur des Versuchs (°)	Durchmesser des Rohres in cm	Anilin-Menge g in 1 Stde.	Aldehyd- oder Paraldehyd-Menge g in 1 Stde.	Gesamte Anilin-Menge in g bei einem Versuch	Menge des zurückgewonnenen Anilins (Fraktion bis 220°) in g	% des in Reaktion getretenen Anilins
1	370—380	1.5 Glas	15	20 Acetaldehyd	440	240	45.5
2	380—390	1.5 „	12	15 „	10	65	45.8
3	380—390	1.5 „			200	122	39
4	400—410	2.2 „	11	14 „	200	110	45
5	410	2.2 „	8	10 „	170	100	41
6	420—430	2 „	9	9 Paraldehyd	90	70	22.2
7	480—490	2 Kup'er	8	16 „	90	70	22.2
8	480—490	2.5 „	8	12 „	130	98	24.6
9	490—500	2 „	7.5	8 „	95	81	14.7

Rohe Chinolinbasen (F.aktion 220—270°)		Menge der ausgeschiedenen Pikrate aus den Fraktionen 220—270°, bezogen:				Menge des als Pikrat vom Schmp. 210—211° erhaltenen Lepidins, bezogen:			
% auf die gesamte Menge des Anilins bezogen	% auf die Menge des in Reaktion getretenen Anilins bezogen	auf die gesamte Menge des Anilins		auf die bei der Reaktion verbrauchte Anilin-Menge		auf die gesamte Menge des Anilins		auf die bei der Reaktion verbrauchte Anilin-Menge	
		% Gewicht	% theoret.	% Gewicht	% theoret.	% Gewicht	% theoret.	% Gewicht	% theoret.
15	38	9	6	11	7.2			3	2
9.6	32			27	17.5			10	6.5
22	56	9.5	6.2	24	15.6	3	2	10	6.5
35	37	15	9.7	33	21.5	7	4.5	16	10.4
21	51	13	8.4	31	21	6.5	4.2	15	9.7
19	85	9	6	42	27	4	2.6	18	19.7
21	95	15	9.7	66	42	5.5	3.6	25	16.3
20	90	14	9.05	50	31.8	7.5	4.9	30	19.6
16.3	110	12	7.8	81	52.6	6.8	4.4	48	28