

465. G. Schultz: Ueber die Darstellung des Chinaldins im Grossen.

(Eingegangen am 26. October.)

Im Heft XIII dieser Berichte, S. 2007 u. ff., erwähnen Wallach und Wüsten, dass Chinaldin beim Erhitzen einer Mischung von Anilin, Nitrobenzol, Milchsäure und Schwefelsäure entsteht und halten bei dieser Reaktion, welche durch die Wirkung des aus der Milchsäure gebildeten Aldehyds auf das Anilin sich von selbst erklärt, die Entstehung complicirter Zwischenprodukte nicht für ausgeschlossen. Ausserdem geben sie an, dass erhebliche Mengen von Chinaldin sich bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt.

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2466, theilen Döbner und v. Miller mit, dass das Chinaldin bei der Wechselwirkung von Anilin, Aldehyd und Salzsäure das Endprodukt einer in mehreren Durchgangsstadien verlaufenden Reaktion sei. Sie bemerken ferner, dass durch eine geringe Modifikation der Versuchsbedingungen sich leicht Zwischenprodukte, die der Chinaldinbildung vorausgehen, isoliren lassen.

Ich habe nun im Anfang dieses Jahres gefunden, dass, wenn man wässrige Lösungen von salzsaurem Anilin von beliebiger Concentration mit Aldehyd zusammenbringt und dieses Gemenge längere Zeit in der Kälte stehen lässt, das salzsaure Salz einer festen Base erhalten wird, welches beim Schmelzen für sich oder besser mit Chlorzink in Chinaldin übergeführt werden kann. An Stelle des gewöhnlichen Aldehyds können auch Paraldehyd, Acetale, Aldol und ähnliche mit dem Aldehyd in naher Beziehung stehende Substanzen genommen werden. In analoger Weise, wie aus Anilin, werden mit den Salzen anderer primärer aromatischer Basen bei der Einwirkung von Aldehyd u. s. w. Salze fester Basen erhalten, welche sich durch Schmelzen mit Chlorzink in dem Chinaldin analoge Basen umwandeln lassen.

Die erwähnten festen Basen erinnern in ihrem Verhalten an die von H. Schiff¹⁾ aus Anilin und Aldehyd erhaltenen und als Aethylidendifenamin und Diäthylidendifenamin bezeichneten, aber nur wenig charakterisirten Basen, welche möglicherweise zu den von Döbner und v. Miller in ihrer Mittheilung erwähnten Zwischenprodukten gehören.

Allerdings ist es mir gelungen, aus den harzigen Reaktionsprodukten, welche beim Zusammenbringen von freiem Anilin und Aldehyd entstehen, eine feste Base zu isoliren, welche mit der von mir auf die oben angegebene Weise erhaltenen identisch zu sein scheint. Ich möchte aber darauf hinweisen, dass diese Base ebenso wie die aus Aldehyd und salzsaurem Anilin erhaltene durchaus nicht leicht, etwa

¹⁾ Ann. Chem. Suppl. 3, 344 u. ff.

durch Kochen mit Salzsäure wieder in Anilin und Aldehyd, resp. dessen Zersetzungsprodukte zerfällt und dann in Chinaldin übergeht (vergl. das Verfahren von Döbner und v. Miller). Es gehört vielmehr eine ziemlich hohe Temperatur zu dieser Umwandlung, wobei in Gegenwart von Chlorzink sogleich das Chlorzinkdoppelsalz des Chinaldins erhalten wird. Gleichzeitig werden bei dieser Reaktion Hydrochinaldine gebildet.

Was die Zusammensetzung der von mir dargestellten Basen anbetrifft, so wird die Untersuchung der letzteren durch den Umstand sehr erschwert, dass die freien Basen und ihre Salze sich nicht in krystallinischer Form erhalten lassen, so dass man keinen genügenden Anhalt für die Reinheit und Einheitlichkeit der Substanz hat. Nach meinen bisherigen Beobachtungen scheint jedoch so viel hervorzugehen, dass die Zusammensetzung der festen Basen, welche aus Anilin und Aldehyd entstehen, nach den angewendeten Mengenverhältnissen der beiden Componenten sehr wechselnd sein kann.

Es gelang mir z. B. durch Auflösen einer aus Paraldehyd und salzsaurem Anilin erhaltenen Base in Benzol und Ausfällen mit Alkohol eine Verbindung zu isoliren, welche die Formel $C_{18}H_{20}N_2$ hatte.

	Gefunden	Berechnet
C	81.44	81.50 pCt.
H	8.13	7.69 »
N	10.57	10.76 »

Der Körper war demnach offenbar durch Zusammentreten von 2 Molekülen Anilin und 3 Molekülen Aldehyd gebildet. Eine auf andere Weise gewonnene Base enthielt 79.28 pCt. Kohlenstoff und 7.3 pCt. Wasserstoff, zeigte also die Zusammensetzung des von Schiff isolirten Aethylidendifenamins: $C_{14}H_{16}N_2$, welchem 79.24 pCt. Kohlenstoff und 7.54 pCt. Wasserstoff zukommen.

Es liegt nicht in meiner Absicht, eine wissenschaftliche Untersuchung der in Rede stehenden Basen zu unternehmen, welche wir jedenfalls von Döbner und v. Miller zu erwarten haben. Ich begnüge mich daher mit den obigen kurzen Angaben und will nur bemerken, dass meine Beobachtung, nach welcher man von den festen, aus Anilin und Aldehyd entstehenden Basen ausgehend, zum Chinaldin gelangen kann, die Darstellung dieses Körpers im Grossbetriebe ermöglicht hat.

Das oben beschriebene Verfahren der Chinaldindarstellung (zum Zweck der Erzeugung gelber Farbstoffe) bildet den Gegenstand einer Patentanmeldung, welche die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation bereits am 18. Juni dieses Jahres bei dem deutschen Patentamte einreichte.