

Lufttrocknes Salz.

	Gefunden				Mittel	Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.		$\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{NaO}_3)_3$ + 5 H ₂ O	+ 5 ¹ / ₂ H ₂ O
Al ₂ O ₃ ..	13.76	14.14	—	—	13.95	13.80	13.64
H ₂ O . . .	—	—	10.50	9.55	10.02	9.66 = 4 H ₂ O	9.55 = 4 H ₂ O

Getrocknetes Salz.

	Gefunden				Mittel	Berechnet für	
	V.	VI.	VII.	VIII.		$\text{Al}_2(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_3(\text{C}_3\text{H}_4\text{NaO}_3)_3$ + H ₂ O	+ 1 ¹ / ₂ H ₂ O
H	4.43	4.64	—	—	4.53	4.31	4.40
C	32.18	32.12	—	—	32.15	32.16	31.68
Al ₂ O ₃ ..	—	—	15.11	15.22	15.17	15.28	15.08
Na	—	—	10.20	9.74	9.97	10.25	10.12

Marburg, im Juli 1886.

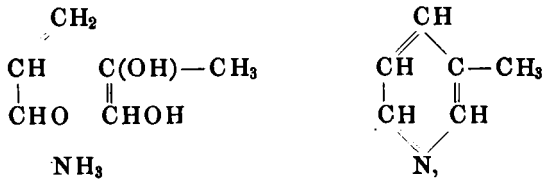
516. Ludwig Storch: Ueber die Einwirkung von Ammoniak-salzen auf Glycerin.

(Eingegangen am 13. August.)

Die nahe Verwandtschaft zwischen Chinolin- und Pyridinbasen liess hoffen, dass nach einem der Skraup'schen Chinolinsynthese nachgebildeten Verfahren die Synthese von Pyridinbasen möglich wäre. Zanoni¹⁾ suchte diese Aufgabe derart zu lösen, dass er Glycerin mit Acetamid bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel erhitze, wobei er, wohl nur auf Grund der empirischen Formeln, die Entstehung von Pyridin erwartete. Er erhielt jedoch β -Picolin. Dass Pyridin nicht entstehen konnte, war voraussehen, da Acetamid durch die aus dem Reactionswasser und Phosphorsäureanhydrid gebildete Phosphorsäure in Essigsäure und Ammoniumphosphat gespalten wird.

¹⁾ Diese Berichte XV, 528.

Bevor mir die Versuche Zanoni's bekannt geworden sind, suchte auch ich die Skraup'sche Synthese, wenigstens auf einen Fall, in die Pyridinreihe zu übertragen und zwar auf Zersetzungsweisen des Glycerins fussend. Aus diesen war zu entnehmen, dass aus Glycerin durch wasserentziehende Mittel neben Acrolein auch ein Körper von der Formel $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{CHOH}$, der labilen Form des Acetylcarbinols, auftreten könne, wenn auch bei Anwendung von Schwefelsäure das Acrolein vorwiegend entsteht. Diese beiden würden entsprechend dem beigegebenen Schema β -Picolin liefern müssen:



wenn man sie mit Ammoniak und einem bestimmten Condensationsmittel zusammenbrächte. Als letzterer wurde Schwefelsäure als geeignet gewählt, welche mit Ammoniak zusammen als schwefelsaures Ammoniak angewendet wurde, das bei höherer Temperatur dissociirt und so die nöthigen Bestandtheile liefert.

Die Versuche Skraup's zeigten, dass das Anilin auch bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure gegenüber Acrolein wie eine freie Base wirkt. Dasselbe gilt auch vom Ammoniak, das bei Gegenwart von Schwefelsäure in gleicher Weise reagirt, als wenn die Säure nur wasserentziehend wirken und das Ammoniak mit den erhaltenen Producten zusammentreten würde. Ich möchte daher vorderhand die

Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Glycerin

besprechen.

Durch ein noch so langes fortgesetztes Erhitzen beider Körper am Rückflusskühler konnten nennenswerthe Mengen basischer Körper nicht erhalten werden, wohl deshalb, weil das gebildete Condensationswasser die Erzielung höherer Temperaturen, wie sie die Reaction erfordert, nicht zulässt. Auch ein Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf $250-260^\circ$ während 7 Stunden lieferte nur sehr geringe Mengen, da hier die für die Reaction nöthige Dissociation des Sulfats erschwert oder verhindert wird. Als günstigstes Verfahren wurde das folgende gefunden: Glycerin wird mit 35—40 pCt. schwefelsaurem Ammoniak und etwa 7 pCt. englischer Schwefelsäure in einer Retorte, die nur etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt sein darf und mit einem einfachen Vorstoss verbunden ist, erhitzt. Das Ammoniumsulfat löst sich nach und nach völlig klar auf; bei etwa 170° geht, nachdem sich die Flüssigkeit braun gefärbt hat, die Destillation vor sich; bei etwa 200° tritt selbst bei diesem Ueberschusse von Schwefelsäure etwas Ammoniak auf. Die Menge

des gebildeten Acroleins ist eine sehr geringe. Das Erhitzen wird allmählich vorgenommen. Endlich findet (nachdem die Temperatur auf ca. 230° gestiegen ist) ein starkes Schäumen statt, der Kolbeninhalt ist nun eine schwarzbraune, sehr dickflüssige Masse geworden. Zugleich gehen gelbliche Oeltröpfchen über, die in Alkohol mit grüner Fluorescenz löslich sind. Jetzt unterbricht man die Operation. Dieselbe währt etwa 2—3 Stunden. War die Füllung der Retorte die angegebene, so ist die Gefahr des Ueberschäumens nicht vorhanden und man kann den ganzen Versuch sich selbst überlassen. Die Luftkühlung genügt hier vollständig.

Das Destillat¹⁾ ist eine gelblich gefärbte, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Diese wurde in gewöhnlicher Weise auf Basen verarbeitet.

Das erhaltene Basengemisch (etwa 4 pCt. vom Glycerin betragend) siedete zwischen 95—185°, die Hauptmenge zwischen 110—148°. Es zeigte den Geruch der Pyridinbasen und gab die Hofmann'sche Reaction auf diese Körperklasse.

Der innerhalb des Temperaturintervalls von 95—110° siedende Antheil liefert ein Platindoppelsalz mit einem Platingehalte von 33.83 resp. 33.78 pCt., was einem Gemenge von Pyridin- und Picolinplatinchloriddoppelsalz entspricht. Bei der Elementaranalyse lieferte er Zahlen, die auf ein Wasser enthaltendes Gemenge beider Basen stimmen. Thatsächlich konnte ich durch fractionirte Krystallisation einheitliche Krystalle von Platindoppelsalz erhalten, die bei der Untersuchung einen Gehalt von 34.4 pCt. Platin erwiesen, was dem Pyridinsalze entspricht, welches 34.56 pCt. verlangt.

Ein directer Versuch und das Verhalten der Doppelsalze ergab, dass hydrürte Pyridinbasen (etwa Piperidin, das mit Rücksicht auf den Siedepunkt von 106° und den Platingehalt von 33.55 pCt. nicht ausgeschlossen war) nicht vorhanden waren.

Die zwischen 140—148° siedende Fraction des Basengemisches lieferte ein sofort einheitliches, in orangegelben, dicken, kurzen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz mit einem Gehalte von 32.99 resp. 32.96 pCt. Platin, enthielt daher Picolin (berechnet für Picolindoppelsalz 32.94 pCt. Platin).

Durch oftmaliges Fractioniren konnte eine Partie vom Siedepunkte 143—145° erhalten werden, aus der sich mittelst Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes

¹⁾ Wird das Rohdestillat mit Aetzkali gesättigt, die abgeschiedenen Basen stehen gelassen, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine, farblose Kryställchen ab, die nach dem Schmelzpunkt (73—80°, beim zweiten Schmelzen 79—80°), dem Verhalten gegen Kalilauge, Säuren und Silbernitrat als Aldehydammoniak angesprochen werden müssen.

Quecksilberchloriddoppelsalz gewinnen liess, dessen Schmelzpunkt 144—145° (unc.) war.

Zanoni¹⁾ fand den Siedepunkt des β -Picolins zu 144—146°, Hesekei²⁾ zu 141.5—143.5°; für den Schmelzpunkt des von ihm gewonnenen Quecksilberdoppelsalzes, $(C_6H_7N \cdot HCl)_2 HgCl_2$, giebt der letztere 143° an. Es liegt danach β -Picolin vor.

Die Fraction 158—170° enthielt ein Lutidin, denn ein Platin-doppelsalz dieses Antheils gab 31.44 pCt. Platin (berechnet 31.49 pCt.). In den höher siedenden Partien könnte vielleicht ein Collidin vorliegen, ihre Menge reichte zur Untersuchung nicht aus.

Die bei diesem Prozesse bei der Rohdestillation im Rückstande bleibenden braunen, harzigen Massen enthalten nur noch sehr geringe Mengen der flüchtigen Basen. Sie sind in verdünnter Salzsäure löslich, aus welcher Lösung sie durch Natronlauge wieder gefällt werden. Mit Zinkstaub destillirt liefern sie Pyridinbasen. Sie dürften wohl Oxybasen der Hydroxyridinreihe enthalten.

In gleicher Weise wie schwefelsaures Ammoniak wirkt auch Ammoniumphosphat, die Reaction liefert jedoch nicht bessere Ausbeuten. Der Wirkung dieses Körpers dürfte die Bildung des Picolins bei der von Zanoni angegebenen Synthese zuzuschreiben sein.

Wässriges Ammoniak (7 Stunden bei 120°, 15 Stunden bei 140—150°) und ebenso alkoholisches Ammoniak (12 Stunden bei 110° und 11 Stunden bei 140—150°) wirken auf Glycerin nicht ein.

Wird Ammoniumoxalat mit Glycerin erhitzt, so entwickeln sich Ströme von Cyangas, während sich nebenher Cyanammonium, kohlenensaures und ameisensaures Ammonium bildet.

Die Einwirkung von Chlorammonium auf Glycerin wurde schon von Etard³⁾ untersucht und dabei die Bildung basischer Producte constatirt. Ich habe diese Reaction gleichfalls in Angriff genommen und will jetzt nur bemerken, dass sowohl die Anwendung von Salmiak als auch von Chlorzinkammoniak, letzteres im Rohr bei ca. 200°, zu anscheinend denselben Producten führt.

Die Ausbeute an Rohbase ist nicht, wie Etard angiebt, 12 pCt. vom angewandten Glycerin, sondern weit geringer, etwa 4—5 pCt. Das erhaltene Product ist kein einheitlicher Körper (nach Etard soll es bei 155° sieden), sondern ein zwischen 100—200° siedendes Gemenge, dessen grösster Theil allerdings zwischen 151—156° übergang. Die einzelnen Fractionen unterscheiden sich sehr deutlich von den Homologen des Pyridins.

Ueber diese Verhältnisse soll später berichtet werden.

Prag, im August 1886.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 910, 3091.

³⁾ Compt. rend. 92, 460, 795.