

## Über die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd.

(Vorläufige Mittheilung.)

Von Alfred Waage.

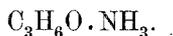
(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Juli 1882.)

In der Absicht, eine dem Acetaldehydammoniak homologe Verbindung des Propionaldehyds darzustellen, liess ich durch die ätherische Lösung von Propionaldehyd unter starker Kühlung (Salz-Eismischung) einen Strom von sorgfältig getrocknetem Ammoniak streichen.

Es entsteht dabei allerdings ein weisser flockiger Körper, jedoch in sehr geringer Menge; steigt die Temperatur aber bis gegen 0° C., so verschwindet der feste Niederschlag und hinterlässt eine Flüssigkeit, welche aus zwei Schichten besteht: Die untere ist Wasser und enthält beträchtliche Mengen aus der oberen gelöst; diese stellt sich als ein farbloses, später grünlich-gelb werdendes basisches Öl von widerlichem Geruche dar.

Die Analyse des erhaltenen festen Körpers ist unter den obwaltenden Umständen schwierig, doch berechtigten wohl die gefundenen Zahlen zur Annahme der Formel:



Die Analyse des Öles liefert keine übereinstimmenden Resultate, da es beim Stehen Ammoniak abgibt und schwer zu trocknen ist. Auch lehrt sein weiteres Verhalten, dass hier kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge vorliegen dürfte.

Mit Säuren zusammengebracht bildet es Ammonsalze, Propionaldehyd und das von Lieben und Zeisel dargestellte Condensationsproduct  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ .

Dieses basische Öl ist daher zur Darstellung von Salzen nicht geeignet.

Bleibt es längere Zeit an der Luft stehen, so bilden sich sehr langsam hübsche, farblose, tafelförmige Krystalle, welche in Äther und Alkohol löslich, im Wasser aber unlöslich sind. Sie schmelzen bei 74° C.

Weil diese Krystalle beim langen Stehen an der Luft entstanden, so lag der Gedanke nahe, dass entweder der Sauerstoff oder die Kohlensäure der Luft die Ursache der Krystallisation wären, und dass also hier ein Oxydationsproduct oder ein Carbonat vorliegen könnte. Jedoch enthalten die Krystalle keinen Sauerstoff; es kommt ihnen die empirische Formel  $C_{15}H_{29}N_3$  zu.

Wie folgende zwei Versuche lehrten, ist die Kohlensäure zum Entstehen der Krystalle erforderlich:

Bringt man das Öl, woraus sie erhalten werden, mit Kohlensäure zusammen, so entstehen sie gar bald in grösserer Menge; bringt man es jedoch in kohlenstofffreie Luft, so entstehen sie nicht — aber sofort, wenn der Versuch mit Kohlensäure fortgesetzt wird.

Welche Rolle die Kohlensäure bei dieser Krystallisation spielt, ist mir vorläufig noch dunkel.

Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf eine alkoholische Lösung des basischen Öles oder der Krystalle entsteht ein krystallinischer weisser Niederschlag, dessen empirische Formel mir jedoch nicht bekannt ist.

Erhitzt man das durch Einwirkung von Ammoniak auf Propionaldehyd erhaltene Rohproduct in zugeschmolzenen Röhren durch einige Tage auf 200° C., so erhält man als Zersetzungsproducte ausser Wasser und erheblichen Mengen Ammoniak eine tief dunkelbraune Flüssigkeit.

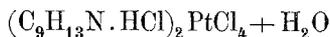
Unterwirft man diese der Destillation, so destilliren zunächst (von 120° — 140° C.) stickstoffarme Fractionen, welche das Condensationsproduct  $C_8H_{10}O$  oder andere stickstofffreie Producte zu enthalten scheinen, dann stickstoffhaltige Basen, deren eine bei circa 160° C., eine andere, welche die Hauptmenge ausmacht, bei 190° — 195° C. siedet; — dann gehen noch dunkelgelb gefärbte Partien über, das Thermometer steigt rasch über 350°, und nun bleibt noch ein fester schwarzer Rückstand.

Da man durch fractionirte Destillation diese Körper nicht reinigen kann, so löste ich die Fractionen von 170°—210° C. in Salzsäure. Dabei schied sich ein stickstoffreies Harz und eine ölige Schicht aus, welche dem Geruche nach an Kohlenwasserstoffe erinnert, aber ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Sauerstoff enthalten muss, wie die Elementaranalyse lehrte.

Wahrscheinlich ist dieses Öl, welches von 180°—200 C. siedet, ein Gemenge mehrerer Körper.

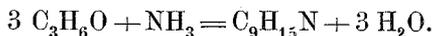
Die Salzsäurelösung wird nun mit Kali versetzt und die ausgeschiedene Base der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge siedet zwischen 193° und 195° (corr.) Diese Base ist farblos und hat einen sehr an Pyridinbasen erinnernden Geruch. Die vollständige Reinigung geschieht nur durch Darstellung des Platindoppelsalzes, welches sehr hübsch in orangerothern rosettenförmig gruppirten Krystallen erhalten wird.

Das Resultat der Analyse macht es wahrscheinlich, dass dem Platinsalze die Formel:



zukommt.

Die freie Base wäre demnach ein Homologes vom Collidin, vielleicht das Parvolin  $C_9H_{13}N$ ; doch könnte sie auch ein Hydroproduct von der Formel  $C_9H_{15}N$  sein. Man kann sich dann den chemischen Process so vorstellen:



Ich mache diese noch sehr unvollständige Mittheilung nur zu dem Zwecke, mir das ungestörte Studium der vorliegenden Körper zu sichern.