

318. Br. Radziszewski und L. Szul: Ueber das Glyoxalisoamylin und dessen Abkömmlinge.

(Eingegangen am 28. Mai.)

I. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Das Glyoxalisoamylin hatte einer von uns schon früher durch Einwirkung von Glyoxal auf Isovaleraldehydammoniak erhalten ¹⁾. Gegenwärtig haben wir es in grösseren Mengen durch Einwirkung von Ammoniak im Gaszustande auf eine alkoholische Lösung von rohem Glyoxal und Isoamylaldehyd dargestellt. Durch Abkühlung des Gefässes wurde Sorge getragen, dass die Einwirkung bei gewöhnlicher Zimmertemperatur von Statten gehe. Nach 24 Stunden wurde die mit Ammoniak übersättigte Masse auf dem Wasserbade unter Zusatz von gelöschtem Kalk verdampft, und die Base von den gebildeten Calciumsalzen durch zweimaliges Behandeln des Rückstandes mit Alkohol getrennt. Die alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdampft und destillirt, und der bei 250—280° C. übergehende Antheil, welcher in der Vorlage erstarrte, nach wiederholter Destillation aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Das so dargestellte Glyoxalisoamylin ist ein fester schneeweisser Körper, krystallisirt in charakteristischen abgeplatteten und etwas säbelartig gekrümmten Nadeln, die schon früher beschrieben worden sind; es schmilzt bei 120—121° C. und siedet konstant bei 273—274° C. (B = 748 mm, $t_B = 21.5^{\circ}$ C.) Eine neue Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{12}N_2$
C	67.38	67.74 pCt.
H	9.93	9.68 »

Das Glyoxalisoamylin löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwieriger in Benzol, und in Aether ist es nur sehr schwer löslich. 100 g Wasser lösen bei 19.7° C. nur 1.11 g dieser Base, in siedendem Wasser ist sie aber ziemlich leicht löslich. Aus dieser Lösung krystallisirt sie schön beim Abkühlen.

Durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf diese Base, entsteht das chlorwasserstoffsäure Glyoxalisoamylin $C_7H_{12}NH_2 \cdot HCl$. Es ist ein farbloser an der Luft zerfliesslicher Körper, krystallisirt schwierig aus Alkohol und schmilzt bei 135—136° C. Eine Analyse desselben ergab 21.91 pCt. Chlor anstatt 22.11 pCt.

Das bromwasserstoffsäure Glyoxalisoamylin $C_7H_{12}N_2 \cdot HBr$ ist ebenfalls ein farbloser Körper, und zerfliesst an der Luft

¹⁾ Diese Berichte XVI, S. 747

noch leichter als das vorher beschriebene Salz. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in undeutlichen durchscheinenden Krystallen, die an der Luft bald matt werden und erweichen. Es schmilzt bei 100° C. Eine Analyse desselben ergab 38.82 pCt. Brom, anstatt 38.93 pCt.

Das schwefelsaure Glyoxalisoamylin konnte in Folge der ausserordentlich leichten Zerfliesslichkeit an der Luft nicht in reinem und krystallinischem Zustande erhalten werden, es wurde deshalb nicht näher untersucht. Aus der zum vollständigen Neutralisiren der Schwefelsäure erforderlichen Menge der Base kann man aber schliessen, dass es ein neutrales schwefelsaures Salz ist.

Das oxalsaure Glyoxalisoamylin $(C_7H_{12}N_2)_2C_2H_2O_4$ krystallisirt aus Wasser in schönen und grossen farblosen Krystallen, die bei 196° C. schmelzen. Etwas über den Schmelzpunkt erwärmt zersetzen sie sich unter Gasentwicklung. Eine Analyse des Salzes ergab 16.98 pCt. Stickstoff anstatt 16.56 pCt. Prof. Dr. Kreuz hatte die Güte gehabt dieses Salz in krystallographischer Hinsicht zu untersuchen, und uns nachstehende Resultate mitzuthellen:

»Die mir zur Untersuchung übergebenen Krystalle von nahe 1 cm Länge gehören dem rhombischen Systeme an. Sie sind nur von Prisma- und Brachydoma-Flächen begrenzt, selten ist die scharfe Prismakante durch das Brachy-Pinakoid abgestumpft. Nach der letzteren Fläche sind die Krystalle vollkommen spaltbar. Die Prismflächen sind etwas eingesunken und matt, die Domflächen durch Wiederholung der Polkante wie gekerbt, die Neigungswinkel der Flächen konnten demnach nur annähernd bestimmt werden. Das Mittel aus mehreren Messungen ist für die vordere Prismakante 128° 52', für die Brachydoma-Polkante 130° 34', daraus das Achsenverhältniss:

$$a : b : c = 0.4784 : 1 : 0.4603.$$

Optische Achsenebene senkrecht zur Spaltungsfläche.«

Das Platindoppelsalz $(C_7H_{12}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in durchsichtige pomeranzengelbe Säulen, und ist in Wasser und in Alkohol schwer löslich. Zwei Analysen desselben ergaben 29.90 und 29.95 pCt. Platin, anstatt 29.72 pCt.

II. Die Einwirkung von Brom.

a) 6 g Glyoxalisoamylin wurden in wasserfreiem Aether gelöst, und zu der Lösung durch Schwefelsäure entwässertes Brom tropfenweise hinzugefügt, bis nach Zusatz eines überschüssigen Tropfens die Flüssigkeit sich schwach gelblich gefärbt hatte. Die dazu erforderliche Menge von Brom betrug 5.8 g. Während der Einwirkung wurde die Temperatur der Lösung bei 0° C. gehalten. Schon während der

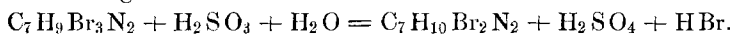
Einwirkung schied sich ein krystallinischer schneeweisser und in Aether unlöslicher Niederschlag aus, welcher abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt wurde. Es wurden undeutliche farblose Krystalle erhalten, die nach Ermittlung anderer Eigenschaften und infolge einer Analyse sich als das oben beschriebene bromwasserstoffsäure Glyoxalisoamylin erwiesen hatten.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade verdampft, und der zurückgebliebene feste Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Nach zweimaliger Krystallisation wurden farblose blättchenartige Krystalle erhalten, die bei 157—158° C. schmolzen und einer Analyse zufolge sich als Dibromglyoxalisoamylin erwiesen hatten. Es wurde nämlich 56.60 pCt. Brom anstatt 56.66 pCt. gefunden. Dieser Körper gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, am Licht sich schnell schwärzenden Niederschlag, der sich beim Erwärmen in einer Temperatur gegen 300° C. zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Näher wurde derselbe nicht untersucht.

b) 7 g Glyoxalisoamylin wurden in wasserfreiem Aether gelöst, und zur Lösung bei einer Temperatur von 0° C. Brom tropfenweise hinzugefügt, bis die Flüssigkeit eine pommeranzengelbe Farbe angenommen hatte. In diesem Falle wurden 21 g Brom verbraucht. Nach beendigter Einwirkung bildete sich auf dem Boden des Gefässes ein krystallinischer weisser Niederschlag neben einem pommeranzengelben. Die nach Verlauf von 24 Stunden abfiltrirte ätherische Lösung enthielt viel Cyanwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure, und nach Verdampfen des Aethers blieb eine syrupdicke an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich zur näheren Untersuchung nicht eignete. Der erwähnte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen (das Waschwasser enthielt neben anderen Körpern viel Cyanwasserstoff), hernach in Alkohol gelöst, und die Lösung in zwei Theile getheilt. Der eine Theil wurde mit schwefliger Säure behandelt, um die Bromverunreinigungen zu entfernen, hierauf auf dem Wasserbade verdampft, und als sich eine genügende Menge eines Niederschlages gebildet hatte, wurde derselbe abfiltrirt, und aus Alkohol umkrystallisirt. Es wurden farblose undeutliche Krystalle erhalten, die bei 157—158° C. schmolzen, und 56.60 pCt. Brom enthielten. Der Körper gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen pulverigen sich am Licht schwärzenden Niederschlag, es war also das schon bei der vorher beschriebenen Einwirkung erhaltene Dibromglyoxalisoamylin $C_7H_{10}N_2Br_2$.

Aus dem anderen Theile der Lösung wurden nach dreimaligem Umkrystallisiren vollkommen farblose nadelförmige Krystalle erhalten, welche bei 200° C. sich schwärzten, und bei 216—217° C. schmolzen. Zweien Analysen zufolge erwies sich der Körper als Tribromglyoxalisoamylin, es wurden nämlich 66.88 und 66.46 pCt. Brom, anstatt 66.48 pCt. gefunden. Das Tribromglyoxalisoamylin ist in Alkohol,

Aether, und zum Theil auch in Wasser löslich, aus Wasser krystallisirt es in schönen seidenglänzenden und büschelförmig vereinigten Nadeln. Bei der Untersuchung anderer Eigenschaften dieses Körpers ergab sich, dass er mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag giebt, der 22.13 pCt. Brom enthält, während der dritte Theil der im Tribromglyoxalisoamylin enthaltenen Brommenge 22.18 pCt. beträgt. Ebenso giebt er auch mit schwefliger Säure das Dibromglyoxalisoamylin, nach der Gleichung:



III. Die Oxalinbasen.

1) Oxalmethylisoamylin.

Diese Base konnte nicht in solcher Menge dargestellt werden, dass man ihre Eigenschaften genau zu ermitteln vermochte, wiewohl zu diesem Zwecke die Mischung von Glyoxalisoamylin und Jodmethyl stark mit Methylalkohol verdünnt, und nur die theoretisch berechnete Menge Jodmethyl verbraucht wurde. Es wurde aber ein Salz von der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{CH}_3\text{J}$ erhalten, welches in sehr schönen farblosen und durchsichtigen rhombischen Säulen krystallisirt. Nach Untersuchungen des Prof. Kreutz betragen die Winkel derselben:

$$\angle \alpha = 127^\circ$$

$$\angle \beta = 105^\circ.$$

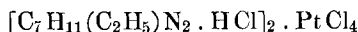


Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle besitzen die Eigenschaft, dass sie auf 136°C . erwärmt ihre Durchsichtigkeit verlieren, und dieselbe nicht wieder annehmen. Sie schmelzen bei 169 bis 170°C . Bei den aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystallen konnte diese Eigenschaft nicht beobachtet werden. Die Ursache der genannten Eigenschaft kann nicht vom Entweichen des Krystallisationswassers herrühren, weil die Krystalle dasselbe nicht enthalten. Eine Analyse des beschriebenen Körpers ergab 45.18 pCt. Jod, anstatt 45.26 pCt.

2) Oxaläthylisoamylin, $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2$.

Dasselbe wurde analog wie andere derartige Basen dargestellt, nämlich durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade des Glyoxalisoamylins mit Bromäthyl, am Rückflusskühler. Nach Abdestilliren des überschüssigen Bromäthyls wurde der Rückstand in Wasser gelöst, mit einer concentrirten Lösung von Kalilauge behandelt, und aus dem ausgeschiedenen Oel die Base mittelst fraktionirter Destillation als eine bei 224 — 225°C . ($B = 743\text{ mm}$, $t_B = 19.4^\circ\text{C}$.) constant siedende Flüssigkeit isolirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit.

von unangenehmem und stechendem Geruch, bei 19.6° C. beträgt das spezifische Gewicht derselben 0.9291. Das Platindoppelsalz



krystallisirt in pommeranzengelben schiefen Prismen, und ist in heissem Wasser löslich. Eine Analyse desselben ergab 27.08 pCt. Platin anstatt 27.27 pCt.

3) Oxalpropylisoamylin.

Diese Base wird auf die oben beschriebene Weise dargestellt, gleichzeitig entsteht aber in reichlicher Menge ihre Verbindung mit Brompropyl, welche von ihr mittelst Aether getrennt werden kann. Das Oxalpropylisoamylamin ist eine farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, es siedet bei 239 — 242° C. (B = 738 mm, $t_{\text{B}} = 23^{\circ}$ C.). Es löst sich schwieriger in Wasser als das Oxaläthylisoamylin, und besitzt bei 18.0° C. ein spezifisches Gewicht von 0.9149.

Das Platindoppelsalz $[\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \text{PtCl}_4$ ist in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol löslich, und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen pommeranzengelben nur unter dem Mikroskop sichtbaren Säulen. Eine Analyse derselben ergab 26.25 pCt. Platin, anstatt 26.23 pCt.

Der in Aether unlösliche weisse Körper welcher sich neben Oxalpropylisoamylin gebildet hatte, wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser in farblosen durchsichtigen Säulen erhalten, welche bei 162 bis 163° C. schmolzen, und sich in Wasser und in Alkohol lösten. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gab der Körper schon in der Kälte einen Niederschlag von Bromsilber, und die daraus berechnete Menge von Brom betrug 27.89 pCt. anstatt 27.62 pCt. berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$. Es ist also das Bromid des Oxaldipropylisoamylins. Prof. Kreutz hatte die Güte gehabt uns über die Krystallform dieser Verbindung folgendes mitzuthellen:

»Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an, sie bilden circa 0.7 cm lange schmale Säulchen, und sind durch vorwaltende Brachypinakoïd-, schmale Prisma-, und Basis-Flächen begrenzt. Die optische Achsenebene liegt im makrodiagonalen Durchschnitt«.

4) Oxalisobutylisoamylin, $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}_2$.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 16.1° C. ein spezifisches Gewicht von 0.9048 besitzt, und bei 238 — 242° C. (B = 742 mm, $t_{\text{B}} = 18.0^{\circ}$ C.) siedet. In den übrigen Eigenschaften gleicht sie den vorher beschriebenen Basen.

Das Platindoppelsalz $[\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}] \text{PtCl}_4$, krystallisirt in hell-pommeranzengelben goldglänzenden Blättchen, welche auch in siedendem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Eine Analyse derselben ergab 25.19 pCt. Platin anstatt 25.51 pCt.

5) Oxalisoamylisoamylin, $C_7H_{11}(C_5H_{11})N_2$.

Die Base siedet bei $261-262^\circ C.$ ($B = 737 \text{ mm}$, $t_B = 19^\circ C.$), besitzt bei $14.9^\circ C.$ ein spezifisches Gewicht von 0.9029 , und ist in Wasser unlöslich. In den übrigen Eigenschaften gleicht sie den anderen oben beschriebenen Oxalinbasen.

Das Platindoppelsalz $[C_7H_{11}(C_5H_{11})N_2 \cdot HCl]PtCl_4$ ist in Wasser unlöslich, und aus siedendem Alkohol krystallisirt es in gelblichen sehr kleinen und undeutlichen Krystallen; eine Analyse derselben ergab $24.39 \text{ pCt. Platin}$, anstatt 24.4 pCt.

Ein aus dem chlorwasserstoffsäuren Oxalisoamylisoamylin und aus Zinkchlorid dargestelltes Doppelsalz schmilzt bei $86-87^\circ C.$ und bildet undeutliche schneeweisse sehr hygroskopische Krystalle.

Das Oxalisoamylisoamylin kann, wiewohl es in Wasser sehr schwer löslich ist, mit einer dreiprocentigen Wasserstoffsperoxydlösung oxydirt werden. Es wird dabei ein weisser krystallinischer Körper erhalten, welcher leicht in voluminösen (viel Raum einnehmenden) Nadeln sublimirt. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei $180-181^\circ C.$ Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. f. $C_2O_2N_2H_3C_5H_{11}$
C	58.81	58.31 pCt.
H	verloren	11.12 »

Wiewohl man etwas mehr Kohlenstoff erhalten hatte, als die obige Formel fordert, so unterliegt doch keinem Zweifel, dass der Körper das Amyloxamid ist.

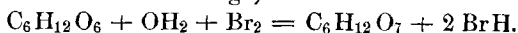
Uebrigens verhalten sich alle oben angeführten Oxaline gegen Gerbsäure, Pikrinsäure, Wolframsäure etc. ganz analog, wie die anderen von Wallach und nachher von einem von uns in den vorhergehenden Arbeiten beschriebenen Oxalinbasen. —

Lemberg, Universitätslaboratorium, im Mai 1884.

319. H. Kiliani und S. Kleemann: Umwandlung der Gluconsäure in normales Caprolacton bezw. normale Capronsäure.¹⁾

(Eingegangen am 29. Mai.)

Lässt man auf Dextrose in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom einwirken, so wird der Traubenzucker fast quantitativ oxydirt nach der Gleichung²⁾:



¹⁾ Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte XVII, 143.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 185.