

Über das Glyoxalbutylin und das Glyoxalisobutylin

von

Joseph Rieger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Lemberg.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1888.)

I.

Das Glyoxalbutylin und dessen Abkömmlinge.

A. Methode der Darstellung und Eigenschaften.

Als ein neues Glied der schon zahlreichen Glyoxalinbasen habe ich das Glyoxalbutylin nach der bereits für die anderen Homologen befolgten und von Radziszewski¹ beschriebenen Methode dargestellt. Die wässrige Lösung von rohem Glyoxal und normalem Butylaldehyd wurde nämlich mit Ammoniak im Gaszustande gesättigt, nach Zusatz von Kalkhydrat der überschüssige Ammoniak auf dem Sandbade verdampft und die gebildeten Calciumsalze der in rohem Glyoxal vorhandenen organischen Säuren durch dreimaliges Behandeln des Rückstandes mit Alkohol getrennt. Die alkoholische Lösung der Base wurde bis zur Syrupconsistenz verdampft und aus einer Retorte abdestillirt. Neben geringen Mengen von Wasser und Alkohol ging bei 260—270° C. ein Öl über und nachher bei 270—275° C. eine syrupdicke Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu feinen Nadeln erstarrte. Der bei 260—270° C. übergehende Antheil gab nach sorgfältiger fractionirten Destillation eine dicke, ölige, geruchlose Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 1·0125 bei 20·1° C., welche constant bei 266—268° C. ($B = 738\text{ mm}$) siedete. Beim Abkühlen wurde dieselbe sehr dickflüssig, erstarrte aber nicht

¹ Ber. d. d. chem. Ges. XV, 2706; XVI, 487; XVI, 747; XVII, 1291.

bei -20° C. auch nach Zusatz einiger Krystalle des höher siedenden, festen Körpers. Trotz mehrmaliger Destillation im Wasserstoffstrome konnte sie nicht vollkommen farblos erhalten werden. Im Wasser war sie ziemlich leicht löslich, mit Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnisse mischbar.

Zahlreiche Elementaranalysen sowohl der bei $266-268^{\circ}$ C. siedenden Flüssigkeit als auch des festen Körpers führten zu keinem positiven Resultate, unzweifelhaft wegen der in hohem Grade hygroskopischen Natur beider Körper. Möglichenfalls auch wegen Verunreinigung mit geringen Mengen eines fremden Körpers, welcher durch blosse Destillation nicht getrennt werden konnte. Dagegen bestätigten die Analysen der Salze beider Körper und deren Abkömmlinge nicht nur ihre Zusammensetzung, sondern erlaubten auch den Schluss zu ziehen, dass der flüssige und feste Körper identisch sind, und dass das Glyoxalbutylin eigentlich ein fester, krystallinischer, allen anderen Glyoxalinen analoger Körper ist, auf dessen Aggregatzustand die oben erwähnten Umstände Einfluss haben.

Das Glyoxalbutylin fällt die Lösungen der Salze schwerer Metalle und gibt auch mit der Pikrinsäure, der Wolframmolibden-, Phosphorwolfram- und Gerbsäure Niederschläge, verhält sich also analog den natürlichen Alkaloiden. Mit allen Säuren gibt es Salze, von denen folgende dargestellt wurden:

a) Das oxalsauere Glyoxalbutylin $(C_6H_{10}N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$ bildet sich durch Einwirkung der Oxalsäure auf eine wässrige Lösung der Base und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in rhombischen Täfelchen, aus concentrirten in rhombischen langen Nadeln. Die Krystalle schmelzen bei $159-161^{\circ}$ C., sind schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in heissem Alkohol und in kaltem Wasser. Sie verwittern an der Luft und werden matt, bei 110° C. verlieren sie vollständig ihr Krystallwasser. Analysen des Salzes ergaben folgende Resultate:

1. 0.1716 g Subst. lieferten: 0.02687 g N = 15.66% N
($B = 720 \text{ mm}$, $V = 24.9 \text{ cm}^3$, $t = 20.9^{\circ}$ C.)
2. 0.2122 g Subst. lieferten: 0.035255 g N = 16.61% N
($B = 718 \text{ mm}$, $V = 33.2 \text{ cm}^3$, $t = 23.5^{\circ}$ C.)
3. 0.1687 g Subst. lieferten: 0.1150 g H_2O = 7.52% H

4. 0.1610 g Subst. lieferten: $\left\{ \begin{array}{l} 0.2854 \text{ g CO}_2 = 48.34\% \text{ C} \\ 0.1023 \text{ „ H}_2\text{O} = 7.08\% \text{ H} \end{array} \right.$

Ber. für die Formel: (C ₆ H ₁₀ N ₂) ₂ · C ₂ H ₂ O ₄ + 2H ₂ O	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C ₁₄ . . . 168 = 48.55%	—	—	verloren	48.34
H ₂₆ 26 = 7.51 „	—	—	7.52	7.08
N ₄ 56 = 16.18 „	15.66	16.61	—	—
O ₆ 96 = 27.76 „				
346 100.00%				

Der Percentgehalt an Krystallwasser wurde durch zwei-stündiges Erwärmen des Salzes im Luftbade bei 110° C. ermittelt:

0.1298 g Substanz verloren an Gewicht: 0.0136 g H₂O = 10.47% H₂O anstatt: 10.40% H₂O (berechnet für obige Formel).

b) Das wasserfreie oxalsauere Glyoxalbutylin von der Formel (C₆H₁₀N₂)₂ · C₂H₂O₄ wird durch Einwirkung der alkoholischen Lösung der Oxalsäure auf eine alkoholische Lösung der Base als ein amorpher weisser Niederschlag erhalten. Es sublimirt theilweise gegen 170° C. und schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 190—195° C. Aus kaltem Wasser krystallisirt es in Formen der Modification a) und zeigt dann auch den nämlichen Schmelzpunkt. Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

0.1044 g Subst. lieferten: 0.018878 g N = 18.058% N
(B = 722 mm, V = 16.4 cm³, t = 18.8° C.)
anstatt: 18.064% N (berechnet für obige Formel).

c) Das Platindoppelsalz, (C₆H₁₀N₂ · HCl)₂ · PtCl₄, bildet sich durch Einwirkung von Platinchlorid auf eine wässrige Lösung der chlorwasserstoffsäuren Base und krystallisirt aus einer concentrirten Lösung in pomeranzengelben schiefen Prismen. Es ist schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Äther.

Zwei Analysen desselben ergaben folgende Resultate:

1. 0.3120 g Subst. lieferten: 0.0983 g Pt = 31.50% Pt
2. 0.1925 „ „ „ 0.0603 „ „ = 31.32% „
anstatt: 30.99% Pt. (berechnet für obige Formel).

Ganz dieselben Salze wurden auch aus dem festen Körper dargestellt. Sie unterschieden sich in keiner Hinsicht von den oben beschriebenen, besaßen dieselbe Krystallform und zeigten auch ein ganz analoges Verhalten. Ihre Identität wurde auch durch Analysen bestätigt, und zwar:

a) Das Platindoppelsalz gab nachstehende Resultate:

1. 0·3198 g Substanz lieferten: 0·0963 g Pt. = 30·12% Pt.

2. 0·1195 „ „ „ 0·0369 „ „ = 30·87% Pt.

anstatt: 30·99% Pt. berechnet für $(C_6H_{10}N_2)_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$;

b) das oxalsauere Salz gab nachstehende Resultate:

0·1447 g Substanz gaben: 0·23522 g N = 16·25% N

($B = 723 \cdot 5 \text{ mm}$, $V = 21 \cdot 5 \text{ cm}^3$, $t = 19 \cdot 1^\circ \text{ C.}$)

anstatt: 16·18% N, berechnet für: $(C_6H_{10}N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

B. Die Oxalinbasen.

Diese Basen habe ich nach der allgemeinen Methode von Radziszewski dargestellt. Das Glyoxalbutylin wurde nämlich mit Jod- oder Bromalkylen im Kolben am Rückflusskühler 2 bis 3 Stunden lang erwärmt, hierauf der entstandene dicke Syrup mit festem Ätzkali geschüttelt und das ölige Product der Einwirkung fractionirt.

Bei der Darstellung des Oxalmethylbutylin wurde die Base in überschüssigem Methylalkohol gelöst, um die Bildung der Molekularverbindung¹ des Oxalin mit Jodmethyl zu vermeiden; bei den übrigen Oxalinen wurden keine Lösungsmittel angewandt.

1. Oxalmethylbutylin



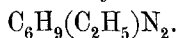
Es ist eine dicke, farblose bei 214—216° C ($B = 722 \text{ mm}$) siedende Flüssigkeit, die bei 19·8° C. das spezifische Gewicht 0·9850 g besitzt. In kaltem Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform ist es sehr leicht löslich. Sein Platindoppelsalz, $[C_6H_9(CH_3)N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in pome-

¹ Radziszewski und Szul, Ber. d. d. ch. Ges. XVIII. 1292 und diese Mittheilung, S. 9, B. 1.

ranzengelben, rhombischen Prismen, welche bei den Analysen nachstehende Resultate gaben:

1. 0·1410 *g* Substanz lieferten: 0·0412 *g* Pt = 29·23% Pt
 2. 0·1407 „ „ „ 0·0417 „ „ = 29·64% „
- anstatt: 29·66% Pt. (berechnet für obige Formel).

2. Oxaläthylbutylin

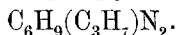


Es ist eine constant bei 218—222° C. (B = 736 *mm*) siedende Flüssigkeit, besitzt bei 16·5° C. ein spezifisches Gewicht von 0·9593 und zeigt sonst ähnliche Eigenschaften wie die bereits beschriebene Base.

Sein Platindoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, wird aus wässerigen Lösungen der chlorwasserstoffsäuren Base durch Platinechlorid als pomeranzengelber, amorpher Niederschlag gefällt. Eine Analyse desselben ergab folgende Resultate:

- 0·1643 *g* Substanz gaben: 0·0468 *g* Pt. = 28·48% Pt
 anstatt: 28·44% Pt (berechnet für obige Formel).

2. Oxalpropylbutylin



Diese Base ist eine bei 226—228° C. (B = 726 *mm*) siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 0·9393 bei 18·9° C. Ihr Platindoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_3\text{H}_7)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ ist in Alkohol und Äther unlöslich und krystallisirt aus heissem Wasser. Analysen desselben gaben folgende Resultate:

1. 0·0540 *g* Substanz lieferten: 0·0145 *g* Pt = 26·85% Pt
 2. 0·0691 „ „ „ 0·0186 „ „ = 26·92% „
 3. 0·0930 „ „ „ 0·0254 „ „ = 27·31% „
- anstatt: 27·32% Pt (berechnet für obige Formel).

4. Oxalisobutylbutylin



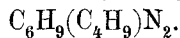
Nach dem Erwärmen von Glyoxalbutylin mit Isobutylbromid erstarrte der Inhalt des Kolbens zu einem so dicken Syrup, dass derselbe nur in alkoholischer Lösung mit Kalilauge behandelt

werden konnte. Die durch fractionirte Destillation gereinigte Base siedet constant bei 231—233° C. (B = 736 mm) und besitzt bei 13·4° C ein specifisches Gewicht von 0·9403. Sie ist in überschüssigem kalten Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des Oxalisobutylbutylins ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in pomeranzengelben Nadeln. Dieselben gaben bei der Analyse nachstehende Resultate:

0·0972 g Subst. gaben: 0·0253 g Pt = 26·03% Pt
anstatt: 26·28% Pt ber. für die Formel $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$.

5. Oxalbutylbutylin



In der Darstellungsweise und den Eigenschaften gleicht diese Base der isomeren vorher beschriebenen. Sie siedet constant bei 242—245° C. (B = 728 mm), und besitzt ein specifisches Gewicht von 0·9379 bei 18·9° C. Von den schön krystallisirenden Doppelsalzen der Oxalinbasen mit den Salzen der schweren Metalle habe ich für diese Base folgende dargestellt:

a) Das Zinkdoppelsalz, $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}] \cdot \text{ZnCl}_2$, welches aber erst nach längerer Zeit und in so kleiner Menge herauskrystallisirt hat, dass ich es weder genauer zu beschreiben noch seine Analyse auszuführen im Stande war.

b) Das Cadmiumdoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{CdCl}_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Die Analyse desselben gab nachstehende Resultate:

0·0680 g Substanz gaben: 0·0215 g Cl = 31·62% Cl
anstatt: 32·01% Cl (berechnet für obige Formel).

c) Das Platindoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_9)\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist nur in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in rhombischen pomeranzengelben Nadeln. Analysen derselben gaben nachstehende Resultate:

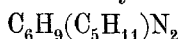
1. 0·1343 g Substanz gaben: 0·0356 g Pt = 26·50% Pt
2. 0 1379 „ „ „ 0·0361 g „ = 26·18% „
anstatt: 26·28% Pt (berechnet für obige Formel).

Mit Wasserstoffsperoxydlösung oxydirt¹ lieferte Oxalbutylin das bis nunzu unbekannte Butyloxamid, welches sich nach Verdampfen der Lösung in Form feiner Nadeln ausgeschieden hatte. Durch zweimalige Sublimation gereinigt, bildet es sehr feine, weisse, seidenglänzende Nadeln, welche gegen 130° C. sublimiren, bei 197—198° C. schmelzen und bei 196° C. wieder erstarren. Es ist in kaltem Wasser, in Alkohol und Chloroform unlöslich, dagegen leicht löslich in denselben zur Siedetemperatur erwärmten Lösungsmitteln. Im Äther ist es ganz unlöslich. Die Analysen desselben ergaben folgende Resultate:

1. 0·0345 g Substanz lieferten: $\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot0636 \text{ g CO}_2 = 50\cdot29\% \text{ C.} \\ 0\cdot0274 \text{ „ H}_2\text{O} = 8\cdot84 \text{ „ H.} \end{array} \right.$
2. 0·0400 „ „ „ $\left\{ \begin{array}{l} 0\cdot0739 \text{ „ CO}_2 = 50\cdot26 \text{ „ C.} \\ 0\cdot0307 \text{ „ H}_2\text{O} = 8\cdot75 \text{ „ H.} \end{array} \right.$

Berechnet für $\text{C}_6\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_3(\text{C}_4\text{H}_9)$		Gefunden	
		I.	II.
C_6 72	$50\cdot00\%$	50·29	50·25
H_{12} 12	8·33 „	8·84	8·75
N_2 28	19·44 „	—	—
O_2 32	22·23 „	—	—
	$\frac{144}{100\cdot00\%}$		

6. Oxalisoamylbutylin



Diese Base siedet constant bei 250—252° C. (B = 724 mm), besitzt bei 18·9° C. ein spezifisches Gewicht von 0·9197 und gleicht in allen übrigen Eigenschaften den anderen oben beschriebenen Oxalinbasen.

Ihr Platindoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$, ist in kaltem Wasser unlöslich, krystallisirt aus siedendem Wasser oder als Alkohol in rhombischen pomeranzengelben Nadeln. Eine Analyse derselben ergab aus:

0·1935 g Substanz: 0·0485 g Pt = 25·06% Pt.
anstatt: 25·32% Pt (berechnet für obige Formel).

¹ Vergl. Radziszewski, Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 1289.

Vergl. Radziszewski und Szul, Ber. d. d. ch. Ges. XVII. 1296.

II.

Das Glyoxalisobutylin und dessen Abkömmlinge.**A. Methode der Darstellung und Eigenschaften.**

Diese Base hatte schon früher Professor Radziszewski¹ dargestellt und nur ihren Siede- und Schmelzpunkt sammt Analyse angegeben; die Beschreibung ihrer Salze und Abkömmlinge ist mir zu Theil geworden. Zur Darstellung des Glyoxalisobutylins habe ich die wässrige Lösung von rohem Glyoxal und Isobutylaldehyd mit wässrigem Ammoniak gesättigt und den Überschuss des letztern aus dem Sandbade ohne Zusatz von gelöschtem Kalk verdampft. Das mittelst Destillation und Krystallisation aus heissem Wasser gereinigte Glyoxalisobutylin ist ein fester, weisser, krystallinischer Körper, destillirt grösstentheils bei 256—260° C. und schmilzt bei 125—126° C. In heissem Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich.

Nachstehende Salze dieser Base habe ich untersucht:

a) Das chlorwasserstoffsauere Glyoxalisobutylin $C_6H_{10}N_2 \cdot HCl$, dargestellt durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf die wässrige Lösung der Base. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, welche bei 105° C. schmelzen und an der Luft zerfliessen. Eine Analyse desselben ergab: 23·89% Cl, anstatt: 24·19% Cl.

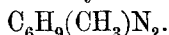
b) Das bromwasserstoffsauere Glyoxalisobutylin $C_6H_{10}N_2 \cdot HBr$, dargestellt auf analoge Weise, wie das chlorwasserstoffsauere Salz. Ich habe es auch als Nebenproduct bei der Einwirkung von Brom auf das im absoluten Äther gelöste Glyoxalisobutylin erhalten. Aus einer concentrirten wässrigen Lösung scheidet es sich in Form einer krystallinischen, pilzartigen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Masse aus, welche bei 222° C. schmilzt. Eine Analyse derselben ergab: 41·36% Br anstatt 41·84% Br.

¹ Ber. d. d. ch. Ges. XVI. 747.

c) Das oxalsauere Glyoxalisobutylin von der Formel: $C_6H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4$, krystallisirt aus Wasser in Bündeln von langen, durchsichtigen Nadeln, welche bei 194—195° C. schmelzen und in Alkohol schwer löslich sind. Eine Analyse desselben ergab: 13·98% N, anstatt: 14·00% N.

B. Die Oxalinbasen.

1. Oxalmethylisobutylin



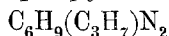
Durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Glyoxalisobutylin in einer Lösung von Methylalkohol bildet sich neben der gewünschten Oxalinbase auch ihre Molecularverbindung mit Jodmethyl. Behandelt man das Einwirkungsproduct mit Äther, so geht das Oxalmethylisobutylin in Lösung und die genannte Molecularverbindung bleibt ungelöst.

Das Oxalmethylisobutylin ist eine farblose, dicke, bei 205—206° C. constant siedende Flüssigkeit, welche bei 16·6° C. ein spezifisches Gewicht von 0·9576 besitzt.

a) Sein Platindoppelsalz $[C_6H_9(CH_3)N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus Wasser in rhombischen, pomeranzengelben Täfelchen, deren Analyse 29·65% anstatt: 29·66% Pt ergab.

b) Die Molecularverbindung des Oxalmethylisobutylin mit Jodmethyl von der Zusammensetzung: $[C_6H_9(CH_3)N_2] \cdot CH_3J$, krystallisirt aus Wasser in rhombischen farblosen Prismen, welche bei 245—246° C. schmelzen. Eine Analyse derselben ergab: 47·74% J anstatt 47·69% J.

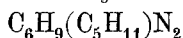
2. Oxalpropylisobutylin



ist eine bei 225—227° C. siedende Flüssigkeit und besitzt bei 20·1° C. ein spezifisches Gewicht von 0·9299. In den übrigen Eigenschaften gleicht es den vorher beschriebenen Oxalinen.

Sein Platindoppelsalz $[C_6H_9(C_3H_7)N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, pomeranzengelben Nadeln, welche einer Analyse zufolge 27·36% Pt anstatt 27·32% Pt enthielten.

3. Oxalisoamylisobutylin



ist ebenfalls eine Flüssigkeit, welche constant bei 246—248° C. (B = 738 mm) siedet und bei 17·3° C. ein spezifisches Gewicht von 0·9281 besitzt.

Das Platindoppelsalz $[\text{C}_6\text{H}_9(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{N}_2 \cdot \text{HCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ ist schwer in Alkohol und leicht löslich in Wasser, aus dem es in pomeranzengelben Nadeln krystallisirt. Eine Analyse desselben ergab: 25·28% Pt, anstatt 25·30% Pt.

Allgemeine Charakteristik

der Oxalinbasen des Glyoxalbutylins und des Glyoxalisobutylins.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Oxaline sind dicke, farblose Flüssigkeiten, die aber an der Luft bald gelblich werden; sie besitzen einen unangenehmen, an Carbylamine erinnernden Geruch. Ihre Siedepunkte wachsen mit Zunahme des Moleculargewichtes, die specifischen Gewichte dagegen stehen im verkehrten Verhältnisse zu den Siedepunkten, respective Moleculargewichten. Die Siedepunkte der Oxaline sind immer niedriger als diese der Glyoxalinbasen. Sie sind leichter als Wasser, in dem ihre Löslichkeit im verkehrten Verhältnisse zu den Moleculargewichten steht; mit Alkohol, Äther und Chloroform dagegen sind sie in allen Verhältnissen mischbar. Ihre wässerigen Lösungen fällen die Lösungen der Salze schwerer Metalle und verhalten sich gegen Pikrin-, Wolframmolibden-, Phosphorwolfram- und Gerbsäure ganz analog, wie die natürlichen Alkaloide, was schon Wallach¹ hervorgehoben hatte, als er sein Oxaläthylin (= Oxaläthyläthylin) mit Nicotin² verglichen hatte.

Schliesslich spreche ich meinem verehrten Professor Dr. Br. Radziszewski, der mir die Darstellung obiger Basen anempfohlen hatte und während der Arbeit mir seinen werthvollen Rath nicht sparte, meinen herzlichsten Dank aus.

¹ Ber. d. d. ch. Ges. VII. 330.

² Ber. d. d. ch. Ges. X. 1199.