

Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyr-, Isovaler-, Acetaldehyd und Glyoxal

von

Edmund Kolda.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1898.)

Arthur T. Mason¹ und M. Alphonse Combes² berichten über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Aldehyde der aromatischen Reihe, Acetessigester und Ketone, wobei sie durch Wechselwirkung von ein Molekül Äthylendiamin und zwei Molekülen Aldehyd, respective Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser Verbindungen erhielten, welche sich durch Behandeln sowohl mit Wasser, als auch mit Säuren leicht in die Componenten zerlegen liessen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Hofrath Adolf Lieben unternahm ich es, besagte Einwirkung bei den Aldehyden der Fettreihe zu studiren; das zu diesem Zwecke erforderliche Äthylendiamin stellte ich mir nach den Angaben von O. Rhoussopoulos und F. Mayer,³ und A. W. Hofmann⁴ aus Äthylenchlorid und Ammoniak in grösserem Maassstabe dar und erhielt stets vortreffliche Ausbeute an Äthylendiaminhydrat. Da ich bei den verschiedenen Vorversuchen die Wahrnehmung machte, dass sich die Reactionsfähigkeit des Äthylendiaminhydrats in nichts von der des reinen wasserfreien Äthylendiamins unterscheidet und die Verarbeitung von Hydrat auf reines Äthylendiamin stets mit grösseren Verlusten verbunden

¹ A. T. Mason, Ber., Bd. 20, S. 267 ff.

² M. Alphonse Combes, Compt. Rendus, 1889, vol. 1, p. 1252 ff.

³ A. Rhoussopoulos und F. Mayer, Ann., Bd. 212, S. 251.

⁴ A. W. Hofmann, Ber., Bd. 4, S. 666 ff.

war, so bediente ich mich bei den weiteren Versuchen stets des ersteren und will es bei den ferneren Ausführungen kurz als Äthylendiamin ansprechen.

Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyraldehyd.

Bei den behufs Orientirung in kleinem Maassstabe angestellten Vorversuchen zeigte es sich, dass die Wechselwirkung zwischen Aldehyd und Äthylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur unter so heftiger Erwärmung statt fand, dass durch die Reactionswärme einerseits der angewandte Isobutyraldehyd zum Theil verdampfte, anderseits das entstandene Reactionsproduct sich intensiv braun färbte und es nicht möglich war, dasselbe in reinem Zustande zu isoliren. Bei den ferner angestellten Versuchen war ich daher darauf bedacht, durch entsprechende Kühlung und Verdünnung des Aldehydes die Einwirkung möglichst zu mässigen, was mir auch unschwer gelang. In einem passenden Rundkolben befanden sich 56 g durch Polymerisation gereinigter Isobutyraldehyd und 56 g Äther, welches Gemische mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut gekühlt wurde; mit dem Rundkolben in Verbindung war ein Tropftrichter, beschickt mit vorher gut gekühltem Äthylendiamin (30 g). Die Mengenverhältnisse waren gewählt entsprechend ein Molekül Äthylendiamin auf zwei Moleküle Aldehyd. Nun liess ich tropfenweise das Äthylendiamin in den Kolben einfließen, die Zugabe so regelnd, dass die Temperatur nicht viel über 0° stieg. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere, welche sich bei der Untersuchung als Wasser vermischt mit Spuren unverbrauchten Äthylendiamins erwies, und eine obere, ätherische, welche das Reactionsproduct nebst geringen Mengen Isobutyraldehyd enthielt. Nachdem beide Schichten mittelst Scheidetrichter getrennt und die wässrige Schichte mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde, unterzog ich dieselbe der fractionirten Destillation; der Haupttheil bestand aus Wasser, welches theils bei der Reaction entstanden war, theils aus dem angewandten Hydrate des Diamins stammte und einer geringen Spur Äthylendiamin, welches sich der Reaction entzogen hatte. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden kurze Zeit mit

geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther im Vacuum entfernt und hierauf versucht, den Rückstand bei normalem Druck zu destilliren. Trotz mehrmaligen sorgfältig angestellten Versuchen misslang diese Operation jedesmal, indem nahe bei 200° unter beständigem Steigen und Fallen des Thermometers und Verfärbung der Substanz totale Zersetzung eintrat. Ich nahm nun die Destillation bei vermindertem Drucke vor; hiebei ging nach einem geringen Vorlauf die Hauptfraction bei 87—89° unter 18 mm Druck constant über, ohne einen erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Durch abermalige Destillation erhielt ich das Reactionsproduct als eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem gewürzhaften Geruch, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser; die Substanz hat stark basischen Charakter und ergab, der Elementaranalyse unterzogen, nachfolgende Resultate.

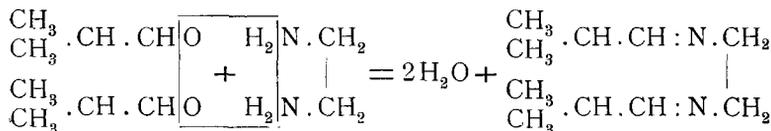
Analyse:

- I. 0·2755 g Substanz gaben 0·7194 g CO₂ und 0·289 g H₂O.
0·2128 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 19° und 758 mm Druck 31·5 cm³ feuchten Stickstoff.
- II. 0·2845 g Substanz gaben 0·7443 g CO₂ und 0·3025 g H₂O.
0·235 g Substanz gaben bei 17° und 762 mm Druck 34·5 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₀ H ₂₀ N ₂
C	71·21	71·24	71·42
H	11·65	11·79	11·9
N	16·97	17·08	16·66

Das Product stimmte daher nach den Ergebnissen der Elementaranalyse auf die erwartete Formel und ist entsprechend der von Mason und Combes aufgefundenen Reaction durch Condensation zweier Moleküle Isobutyraldehyd mit einem Moleküle Äthylendiamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden.



Beim Stehen an feuchter Luft oder beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren zeigte der Körper grosse Neigung, sich in die Ausgangssubstanzen zu zerlegen; schon nach einigen Tagen trat deutlich der Geruch nach Isobutyraldehyd auf, während der Rückstand sich verdickte und allmählig in eine grüngelbe Masse überging. Es schien mir daher interessant zu beobachten, auf welche Weise der Zerfall des Productes in seine beiden Componenten am glattesten vor sich gehe.

Zerlegung des gebildeten Körpers durch Kochen mit Wasser. 10 g Substanz wurden in einem geräumigen Rundkolben mit 100 g destillirtem Wasser unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade durch 3—4 Stunden erwärmt, hierauf die schwach milchigtrübe Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterzogen; die ersten Antheile enthielten fast reinen Isobutyraldehyd neben geringen Spuren von Wasser, die folgenden zum grössten Theil Wasser, die letzte Fraction, welche zwischen 116—118° überging, war eine dickliche, an der Luft rauchende, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit; mit Salzsäure zusammengebracht und auf dem Wasserbade abgedampft, hinterblieb als Rückstand eine weisse krystallinische Masse, die, in einer geringen Menge Wasser gelöst, auf Zusatz von überschüssigem absoluten Alkohol in schönen weissen Nadeln wieder herausfiel (salzsaures Äthylendiamin). Auf Grund obiger Eigenschaften war die Fraction von 116 bis 118° als Äthylendiamin, die eine von den beiden Componenten der neuen Verbindung, identificirt.

Die zuerst übergegangene Fraction hatte sich nach einigen Tagen unter Bildung zweier Schichten geklärt; die obere ging bei der hierauf vorgenommenen Destillation constant bei 61 bis 63° über, gab mit ammoniakalischer Silbernitratlösung die Silber Spiegelreaction und konnte demnach zweifellos als Isobutyraldehyd angesprochen werden. Durch diesen Versuch war die leichte Rückbildung des durch Wechselwirkung aus Isobutyraldehyd und Äthylendiamin entstandenen Reactionproductes in seine Componenten dargethan, eine Erscheinung, auf welche bereits Mason und Combes in ihren Arbeiten aufmerksam machen.

Wurde der mit Äther verdünnte Reaktionskörper mit einer zwei- bis dreiprocentigen ätherischen Salzsäure versetzt, so entstand unter stürmischer Erwärmung und unter Entwicklung von Geruch nach Isobutyraldehyd sofort der weisse Niederschlag von salzsaurem Äthylendiamin.

Chloroplatinat. Trotz der leichten Zerleglichkeit durch Säure gelingt es dennoch, bei sorgfältiger Ausführung des Versuches ein Platindoppelsalz der Base herzustellen, eine Möglichkeit, der auch Mason Erwähnung thut. 5 g Substanz wurden mit 50 g gereinigtem Äther verdünnt, durch Kältemischung stark gekühlt und hierauf mit einer gleichfalls gekühlten, zweiprocentigen alkoholischen Salzsäure, welche Platinchlorid bis zur Sättigung gelöst enthielt, unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit, tropfenweise versetzt; jeder Tropfen bewirkte einen gelblich gefärbten, amorphen Niederschlag, welcher mit absolutem Alkohol und Äther wiederholt gewaschen im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtconstanz getrocknet und hierauf im Porzellantiegel zuerst langsam, dann schärfer geglüht wurde.

Die Analyse ergab:

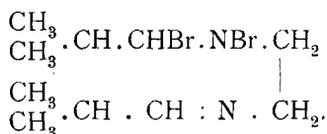
- I. 0·415 g Substanz gaben 0·14 g Platin.
 II. 0·3225 g Substanz gaben 0·1085 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
I. II.	$C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
Pt 33·73	33·65
33·64	

Das Platindoppelsalz war nur schwer löslich in heissem Wasser unter partieller Zersetzung, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Alkohol, Benzol und Toluol und zeichnete sich durch eine grössere Beständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit aus.

Bromirung der neuen Verbindung. Da das aus Isobutyraldehyd und Äthylendiamin entstandene Reactionsproduct an zwei Stellen des Moleküls eine doppelte Bindung aufweist, so durfte man erwarten dass es zwei oder vier Atome Brom additionell binden würde, etwa nach folgender Gleichung:



5 g Substanz mit 50 g trockenem Äther verdünnt, wurden in einer Kältemischung gut gekühlt und hierauf die berechnete Menge Brom (5 g) tropfenweise eingetragen; jeder Tropfen entfärbte sich sofort, ohne Bromwasserstoff zu entwickeln; es schien demnach Addition von zwei Brom eingetreten zu sein. Gegen Ende bildete sich in der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit ein gelblichweisser Niederschlag; als ich nun den Äther im Vacuum abdunsten wollte, zeigte die neue Verbindung das Bestreben, sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff zu zersetzen; bei den ferneren Versuchen, die Bromverbindung durch Lösen in Alkohol und Fällen mittelst Äther zu reinigen, hinterblieb mir ein rein weisser Rückstand, der sich nach der angestellten Analyse als bromwasserstoffsäures Äthylendiamin erwies.

Analyse:

0·1645 g Substanz gaben 0·0715 g CO₂ und 0·0675 g H₂O.

0·2775 g Substanz gaben 0·4635 g AgBr, entsprechend 0·1972 g Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₈ N ₂ · 2 HBr
C	11·85	10·81
H	4·55	4·5
N	—	12·61
Br	71·42	72·06

Auch die Löslichkeitsverhältnisse gegen Wasser und absoluten Alkohol passten auf das bromwasserstoffsäure Salz. War nun auch möglicherweise in der ätherischen Lösung in einem Zwischenstadium die erwartete Bromverbindung vorhanden, so war doch nach dem Endresultate des Versuches auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich beim Einbringen des Broms Bromwasserstoff bildete, der sich jedoch, da er an das unter dem Einfluss von Feuchtigkeit entstehende Äthylidiamin herantrat, der Wahrnehmung entzog. Als relativ

beständig und zur näheren Charakteristik geeignet hatte sich demnach bloss das Platindoppelsalz erwiesen.

Einwirkung von Isovaleraldehyd auf Äthylendiamin.

Die Einwirkung von Isovaleraldehyd auf Äthylendiamin verläuft analog der auf Isobutyraldehyd, und kann ich daher, was die näheren Details der Darstellungsweise der neuen Verbindung betrifft, auf das beim Isobutyraldehyd Gesagte zurückweisen und mich bei der Besprechung des Folgenden kürzer fassen.

Zu den Versuchen verwendete ich die auf zwei Moleküle Isovaleraldehyd und ein Molekül Äthylendiamin berechneten Mengen (18 g : 8 g), schüttelte das Reactionsproduct mehrmals mit Äther aus und unterwarf die vereinigten ätherischen Auszüge nach kurzer Trocknung mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation; die untere Schichte bestand zum grössten Theil aus Wasser. Nach einem geringen, aus Aldehyd bestehenden Vorlauf erhielt ich als Hauptfraction das Reactionsproduct als eine syrupartige wasserhelle Flüssigkeit, von eigenthümlich aromatischem Geruch, die bei 20 *mm* Druck constant zwischen 123—125° überging; als Rückstand erhielt ich eine geringe Menge einer gelblich gefärbten, zähflüssigen Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Behufs Reinigung wurde die Flüssigkeit einer abermaligen fractionirten Vacuumdestillation unterworfen und dann sofort der Elementaranalyse zugeführt.

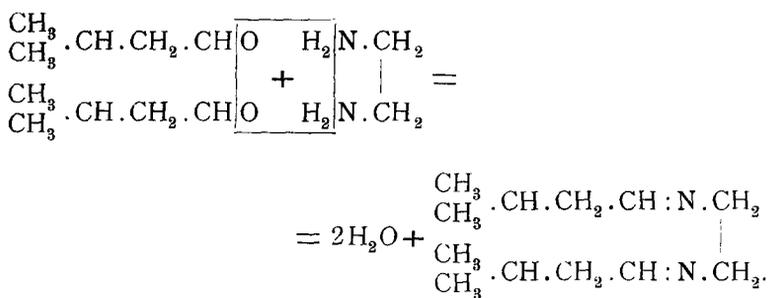
Analyse:

- I. 0·163 g Substanz gaben 0·4385 g CO₂ und 0·1785 g H₂O.
 0·1715 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 24° und einem Drucke von 740 *mm* 23·cm³ feuchten Stickstoff.
- II. 0·201 g Substanz gaben 0·54 g CO₂ und 0·2205 g H₂O.
 0·208 g Substanz gaben bei 19° und 744 *mm* Druck 26·5 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für <u>C₁₂H₂₄N₂</u>
	I.	II.	
C	73·31	73·23	73·46
H	12·14	12·18	12·24
N	14·63	14·33	14·28

Unter Austritt zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Isovaleraldehyd und einem Molekül Äthylendiamin hatte sich demnach folgende Verbindung gebildet:



Das so entstandene Product zeichnete sich durch stark basischen Charakter aus, war leicht löslich in Äther und Benzol, nur schwer löslich in Alkohol und Petroläther und veränderte sich rasch bei längerem Stehen an feuchter Luft. Versuchte ich, denselben bei normalem Druck zu destilliren, so trat nahe bei 250° totale Zersetzung ein, wobei wahrscheinlich sich höher zusammengesetzte Stickstoffbasen bildeten, da in den einzelnen Fractionen weder Aldehyd, noch Äthylendiamin nachweisbar waren. Gegen Wasser und Säuren verhielt sich die neue Verbindung genau ebenso wie die aus Isobutyraldehyd und Äthylendiamin entstandene, und wurden die entsprechenden Versuche in der schon besprochenen Weise ausgeführt.

Chloroplatinat. Zur besseren Charakterisirung des Reactionsproductes wurde dasselbe in die entsprechende Platindoppelsalzverbindung übergeführt, indem 2 g Substanz mit 40 g Äther verdünnt in Kältemischung mit einer gleichfalls stark gekühlten zweiprocentigen alkoholischen Salzsäure, in welcher Platinchlorid bis zur Sättigung gelöst war, so lange tropfenweise versetzt wurde, als noch ein Niederschlag entstand; derselbe wurde mit absolutem Alkohol und Äther wiederholt gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtconstanz gebracht und hierauf die Platinbestimmung ausgeführt.

Analyse:

- I. 0·257 g Substanz gaben 0·082 g Platin.
 II. 0·209 g Substanz gaben 0·067 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_{12}H_{24}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
Pt	31·9	32·15
	32·05	

Das Platindoppelsalz war von gelber Farbe, amorph, in kaltem Wasser, Alkohol, sowie in Äther, Benzol und Petroläther so gut wie unlöslich, nur schwer löslich in heissem Wasser unter partieller Zersetzung; gegen Luft und Feuchtigkeit schien das Salz widerstandsfähiger zu sein.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Äthylendiamin.

War bei den eben besprochenen beiden Aldehyden der Gang der Reaction glatt und in der nach den Arbeiten von Mason und Combes vorauszusehenden Richtung verlaufen, so stiess ich bei dem nun zu besprechenden auf unerwartete Schwierigkeiten.

Liess ich Acetaldehyd direct auf Äthylendiamin einwirken, so trat die Reaction unter so heftiger Erwärmung ein, dass einerseits der angewandte Aldehyd zum grössten Theil verdampfte, andererseits der in Reaction getretene Theil des Aldehydes sich unter Verbreitung von Geruch nach Paraldehyd verharzte und aus dem Rückstande sich kein Reaktionskörper isoliren liess. Ich war daher darauf bedacht, diesem Übelstande in der Weise zu begegnen, dass ich einerseits durch starke Verdünnung des Aldehydes und andererseits durch Kühlung dieses Gemisches den Reactionsverlauf zu mässigen trachtete.

24 g Acetaldehyd wurden mit 100 g gereinigtem Äther verdünnt, hierauf in kaltem Wasser gekühlt und nun tropfenweise ein Gemisch von 20 g Äthylendiamin und 5 g Wasser eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Mischung sich nicht über 8—10° erwärmte, um Braunfärbung zu verhindern. Nach viertelstündigem Stehen hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere, dicke, aus welcher sich nach längerem Stehen ein

weisses Pulver abschied, und eine obere, ätherische, welche noch schwach nach Acetaldehyd roch. Von derselben wurde der Äther durch Abdampfen auf dem Wasserbade getrennt, der übrig gebliebene geringe Rückstand der fractionirten Destillation bei normalem Druck unterworfen; hiebei trat der Geruch nach Crotonaldehyd auf, eine kleine Fraction ging bei 110° über, der Rückstand war verharzt. Das Hauptreactionsproduct musste daher in der unteren, dicken, von festen Partikelchen durchsetzten Schichte enthalten sein. Dieselbe wurde auf eine gut saugende Thonplatte gebracht, und bereits nach wenigen Minuten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer weissen, ungemein leichten, federartigen, feinkrystallinischen Masse, während der übrige Theil der Flüssigkeit von der Thonplatte aufgenommen wurde. Dieses Verfahren war zwar wenig ökonomisch und in Folge des Aufsaugens der Thonplatte mit nicht unbedeutenden Verlusten verbunden, aber es war, wie die späteren Zeilen zeigen, der einzige Weg, um in kurzer Zeit mir den Reactionskörper in fast tadelloser Reinheit zu beschaffen. Liess man nämlich die beiden Schichten längere Zeit übereinander stehen, so schieden sich zwar auch Krystalle aus, die Flüssigkeit verdickte sich jedoch unter Braunfärbung immer mehr und mehr, und es gelang dann nur sehr schwer, aus dieser zähflüssigen rothbraunen Masse auch nur einen kleinen Theil der neuen Verbindung zu isoliren.

Das vom Thonteller entfernte, feinkrystallinische, weisse Pulver versuchte ich nun umzukrystallisiren, ein Versuch, der mir eigentlich nur einmal in tadelloser Weise gelang, indem ich dem Pulver gerade so viel absoluten Alkohol, als zur Lösung nöthig war, hinzufügte, filtrirte und hierauf mit einem grossen Überschuss von Äther so lange versetzte, bis eine schwache Opalescenz eintrat, und dann unter sehr starker Kühlung einige Zeit stehen liess. Nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Gefässes prachtvolle, regelmässig ausgebildete, rhomboëdrische, schwach gelblich gefärbte Krystalle abgeschieden, welche mit Äther einigemal gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse waren jedoch diese grossen Krystalle in Nichts verschieden von jenem feinen Pulver auf der Thonplatte,

und ich verwendete in der Folge dieses für die weiteren Untersuchungen.

Die wässrige Lösung der neuen Verbindung zeigte stark basische Reaction, der Schmelzpunkt lag zwischen 111 bis 113° bei leichter Bräunung der Substanz, wahrscheinlich von partieller Zersetzung herrührend. Das Pulver war leicht löslich in kaltem und heissem Wasser oder Alkohol, schwer löslich hingegen in warmem Benzol und Toluol, ganz unlöslich in Äther. Ein Versuch, den Körper behufs eventueller Reinigung im Vacuum zu destilliren, misslang, indem bei 22 *mm* Druck und 59° totale Zersetzung eintrat und die bei 59—60° und 60—67° übergegangenen Fractionen nichts mehr mit der ursprünglichen Verbindung gemein hatten; der Rückstand stellte eine tiefbraun gefärbte, harzartige Masse dar; innerhalb des Kühlmantels hatten sich kleine Mengen, wahrscheinlich übersublimirter Krystalle angesetzt.

Das über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz gebrachte Reactionsproduct zeigte, der Elementaranalyse unterworfen, nachstehendes Resultat.

Analyse:

- I. 0·1565 *g* Substanz gaben 0·3515 *g* CO₂ und 0·1435 *g* H₂O.
 0·143 *g* Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 22° und 748 *mm* Druck 23·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.
- II. 0·2045 *g* Substanz gaben 0·4605 *g* CO₂ und 0·1865 *g* H₂O.
 0·125 *g* Substanz gaben bei 18° und 746 *mm* Druck 20 *cm*³ feuchten Stickstoff.

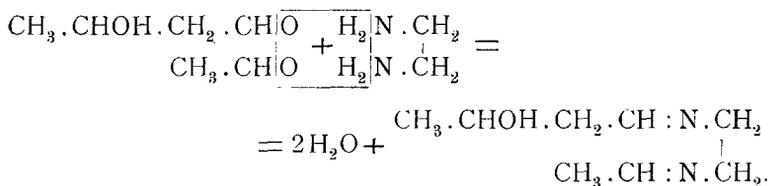
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	C ₈ H ₁₆ N ₂ O	C ₆ H ₁₂ N ₂	C ₄ H ₁₀ N ₂
C	61·21	61·36	61·53	64·21	55·73
H	10·15	10·12	10·25	10·72	11·64
N	18·32	18·12	17·94	25·05	32·61

Die nach den Analysenresultaten aufgestellte Formel stimmte fast genau auf C₈H₁₆N₂O = C₆H₁₂N₂ + CH₃·CHO; es hatten sich demnach nicht ein oder zwei Moleküle, sondern drei Moleküle Acetaldehyd mit einem Moleküle Äthylendiamin in irgend einer Weise zu einer neuen Verbindung vereinigt.

Schon das äussere Aussehen der neuen Verbindung liess erathen, dass die Bildung des Körpers sich nicht analog wie beim Isobutyryl- und Isovaleraldehyd vollzogen hatte, da das aus Wechselwirkung von zwei Molekülen Acetaldehyd und ein Molekül Äthylendiamin entstandene Product eher eine Flüssigkeit, und zwar von niedrigerem Siedepunkt, hätte darstellen müssen. Trotz zahlreicher, sorgfältig in verschiedenen Modificationen ausgeführter Versuche ist es mir nicht gelungen, zu dieser in erster Linie zu erwartenden Verbindung zu kommen, jedesmal hatte ich als Endproduct den festen Körper in der Hand.

Überlegt man nun, dass Äthylendiamin eine kräftige Base, der Acetaldehyd hingegen ein sehr leicht condensirbarer Körper ist, so lag nach der Auffassung des Herrn Hofrathes Lieben die Vermuthung nahe, dass sich vorerst unter dem Einflusse des Äthylendiamins zwei Moleküle Acetaldehyd zu Aldol condensirten und dieses so gebildete Aldol im Verein mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd auf ein Molekül Äthylendiamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser einwirkte.



Um einen näheren Einblick in die Höhe des Moleculargewichtes der neuen Verbindung zu erhalten, wurde dasselbe nach Raoult's Gefrierpunkt-Erniedrigungsmethode mit dem Eykmann'schen Depressimeter zu bestimmen gesucht. Die hiebei beobachtete Schwierigkeit lag in der Wahl eines passenden Lösungsmittels, denn in Folge der leichten Zerleglichkeit der Substanz erwiesen sich sowohl Wasser, als auch Phenol, Naphtalin, Äthylbromid und Essigsäure als für diesen Versuch unbrauchbar; ich wählte daher Thymol, welches zwar obgenannten Übelstand nicht völlig zu beseitigen im Stande war, so dass die gefundenen Molecularwerthe nicht scharf stimmten, doch wiesen sie nicht auf ein kleineres Molekül hin.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult.

Lösungsmittel: Thymol (11·507 g). Constante: 92.

	Gefunden	Berechnet
0·183 g Substanz . . . Depression = 1·03°	142·01	156
0·389 g Substanz . . . Depression = 1·8°	172·7	

Ein dritter Versuch, bei noch stärkerer Concentration die Bestimmung durchzuführen, scheiterte an der theilweisen Zersetzung der Substanz unter Braunfärbung des Lösungsmittels.

Platindoppelsalzverbindung. Einen sichereren Beweis für die Zusammensetzung der Verbindung erlangte ich mit Hilfe des Platindoppelsalzes, dessen Bildung glatt vor sich ging. 5 g der reinen Substanz, in 50 g absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einer zweiprocentigen alkoholischen, mit Platinchlorid gesättigten Salzsäure unter guter Kühlung tropfenweise versetzt; der entstandene amorphe Niederschlag war gelblich gefärbt, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, unter theilweiser Zersetzung, hingegen unlöslich in kaltem und heissem Alkohol, Äther und Benzol. Das über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz gebrachte Pulver zeigte beim Abglühen nachfolgenden Gehalt an Platin.

Analyse:

- I. 0·111 g Substanz gaben 0·038 g Platin.
 II. 0·2025 g Substanz gaben 0·0695 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I.	II.	$C_8H_{16}N_2O \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
Pt 34·23	34·32	34·37

Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser. Nach der Bildungsweise der neuen Verbindung waren bei der Zersetzung derselben mit Wasser Aldehyd, Äthylendiamin und eventuell Aldol zu erwarten.

10 g Substanz wurden mit 50 g Wasser eine Stunde unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade mässig erwärmt; hiebei machte sich schon zu Beginn des Erwärmens starker Geruch

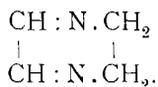
nach Acetaldehyd und Crotonaldehyd bemerkbar; hierauf wurde im Vacuum fractionirt destillirt, wobei als Hauptfraction Wasser, dann zwischen 44—45° Äthylendiamin übergang; der hinterbliebene Rückstand bildete eine nicht weiter destillirbare, braune, harzartige Masse. Nach dem auftretenden Geruch nach Crotonaldehyd zu schliessen, hatte sich durch das längere Erwärmen auf dem Wasserbade das Aldol wahrscheinlich in Crotonaldehyd und Wasser gespalten. Nach diesen Erfahrungen modificirte ich den Versuch dahin, dass ich die Substanz mit Wasser einfach einige Tage in verschlossenem Gefässe bei Zimmertemperatur stehen liess, um so eventuell zum Aldol zu gelangen. Schon nach mehrstündigem Stehen war die Zersetzung eingeleitet, indem beim Lüften des Stöpsels sofort der Geruch nach Acetaldehyd, stark gemischt mit Crotonaldehyd, bemerkbar war. Die hierauf durchgeführte fractionirte Destillation bei verringertem Druck lieferte neben einer geringen Menge Harz dieselben Zersetzungsproducte wie bei dem ersten Versuche, mit dem Unterschiede, dass bei einem Drucke von 21 *mm* bei 85—90° einige Tropfen eines zähflüssigen Öles übergangen, welches ich jedoch nach den anderen Eigenschaften nicht ohne allen Zweifel als Aldol anzusprechen in der Lage war; es lag daher die Vermuthung nahe, dass in Folge der Gegenwart des Äthylendiamins und Wassers sich das Aldol jedesmal in Crotonaldehyd und Wasser gespalten hatte.

Hatte die Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser auch noch keine ganz genügenden Anhaltspunkte für den Aufbau der neuen Verbindung gegeben, so lieferte, wie ich glaube, der folgende Versuch einen stichhältigen Beweis für die Constitution des Körpers, insoferne er zeigt, dass die Aldolbildung aus Acetaldehyd bei Gegenwart von Äthylendiamin thatsächlich erfolgt, und dass man unter gewissen Bedingungen das Aldol als solches festzuhalten in der Lage ist. 30 g Acetaldehyd wurden mit 200 g Wasser verdünnt und unter starker Kühlung mittelst Kältemischung partienweise ein Gemisch von 3 g Äthylendiamin und 10 g Wasser eingetragen und hierauf so lange stehen gelassen, bis die Flüssigkeit sich schwach gelb färbte und nur mehr wenig nach Acetaldehyd roch. (Bei stärkerer Gelb- bis Braunfärbung war die Einwirkung wahr-

scheinlich bereits zu weit vorgeschritten und die Ausbeute an Aldol demgemäss eine nur geringe.) Die dicklich gewordene Masse wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt (in der wässrigen Schichte konnte man unschwer unverändertes Äthylendiamin nachweisen), die vereinigten ätherischen Auszüge mit einer geringen Menge schwach salzsauren Wassers behufs Entfernung etwa mitgerissenen Äthylendiamins gewaschen, hierauf abermals mit destillirtem Wasser in geringer Menge ausgeschüttelt und zum Schlusse die Hauptmenge des Äthers am Wasserbade bei mässiger Temperatur abdestillirt. Der Rückstand wurde nun im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen, wobei nach einem geringen Vorlauf die Hauptpartie bei einem Drucke von 20 *mm* zwischen 95—99° als eine dicke Flüssigkeit überging, welche sich in der Vorlage spontan erwärmte und nach einigen Tagen unter Zunahme der dicken Consistenz Krystalle abschied; mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gab sie die Silberspiegelreaction. Nach diesen Eigenschaften war es zweifellos, dass die Flüssigkeit Aldol war, und es erscheint daher die früher ausgesprochene Annahme über den Reactionsverlauf zwischen drei Molekülen Acetaldehyd und einem Molekül Äthylendiamin unter Zugrundelegung einer aldolisirenden Wirkung des letzteren gerechtfertigt.

Einwirkung von Äthylendiamin auf Glyoxal.

Nachdem ich so bei drei Vertretern einwerthiger Aldehyde der Fettsäurereihe die Einwirkung des Äthylendiamins untersucht hatte, schien es nicht uninteressant, das Verhalten desselben zu Doppelaldehyden, und zwar bei dem einfachst zusammengesetzten, dem Glyoxal näher zu betrachten. Verliefe die Einwirkung in der Weise, dass ein Molekül Glyoxal auf ein Molekül Äthylendiamin in der bekannten Weise reagirte, so war als Einwirkungsproduct eine ringförmig geschlossene Verbindung von nachstehender Formel zu erwarten:



Freilich erwachsen Schwierigkeiten aus der unvollkommenen Reinheit des Glyoxals, denn auch das nach den Angaben

Forcrand's¹ im Laboratorium aus Paraldehyd dargestellte Präparat erwies sich nicht als völlig aschenfrei, und auch die Löslichkeitsverhältnisse gegen Wasser, Alkohol und Äther widersprachen etwas den vorliegenden Angaben.

Glyoxal und Äthylendiamin, direct zusammengebracht, wirken so heftig aufeinander ein, dass unter stürmischer Erwärmung bei theilweiser Kohlenabscheidung die ganze Masse zersetzt wird. Ich löste nun 4 g Glyoxal in 50 g 90 procentigen Alkohol auf und fügte die berechnete Menge, 5 g Äthylendiamin hinzu; da hiebei keine merkliche Erwärmung stattfand, so erhitzte ich unter Rückflussskühlung eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich schon nach kurzer Zeit die ganze Masse braungelb färbte. Da sich nach dem Abkühlen keinerlei Krystalle ausschieden, so dampfte ich die Hauptmasse des Alkohols ab und stellte den Rückstand über Schwefelsäure ins Vacuum. Die Masse trocknete immer mehr ein, zum Schlusse hinterblieb mir eine braungelbe, schwach durchsichtige, lamellenartige Substanz; alle Versuche dieselbe zum Krystallisiren zu bringen, und dadurch einen Weg zur Reinigung in der Hand zu haben, schlugen fehl. Das auf diesem Wege gewonnene Product konnte leicht mit Glyoxal oder Äthylendiamin unreinigt sein, und um diese zu entfernen, löste ich dasselbe abermals in Alkohol und nahm nun durch successiven Zusatz von Äther eine fractionirte Fällung in drei Partien vor; die Niederschläge wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigten jedoch dem äusseren Habitus und sonstigen Eigenschaften nach, sowie nach den Ergebnissen der Elementaranalyse keinen nennenswerthen Unterschied untereinander. Die im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz gebrachte und hierauf der Elementaranalyse unterworfen Substanz, gab nachfolgendes Resultat.

Analyse:

- I. 0·302 g Substanz gaben 0·5785 g CO₂ und 0·211 g H₂O.
0·14 g Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 20° und 750 mm
Druck 38 cm³ feuchten Stickstoff.

¹ Forcrand, Bull. soc. chemiq., vol. 41, p. 242.

ich, als es mir gelang, daraus ein Platindoppelsalz darzustellen. 2 g Substanz wurden in 50 g absolutem Alkohol gelöst, stark gekühlt und mit einer zweiprocentigen, mit Platinchlorid gesättigten alkoholischen Salzsäure tropfenweise versetzt; der auf einem Filter gesammelte, mit Alkohol und Äther wiederholt gewaschene, rothbraune, amorphe Niederschlag zeigte, über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht, folgenden Gehalt an Platin:

Analyse:

I. 0·1665 g Substanz gaben 0·0545 g Platin.

II. 0·157 g Substanz gaben 0·052 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
I.	II.	$C_8H_{14}N_4O \cdot 2 HCl, PtCl_4$	$C_4H_6N_2 \cdot 2 HCl, PtCl_4$
Pt . . . 32·73	33·12	32·85	39·55

Nach vorliegendem Resultate schien nun die Annahme bestätigt zu sein, dass wirklich die Verbindung von zwei Molekülen Glyoxal mit zwei Molekülen Äthylendiamin vorliegt; doch sind zur sicheren Feststellung der Constitution noch weitere Versuche erforderlich.

Mit Freuden nehme ich die Gelegenheit wahr, am Schlusse dieser Ausführungen meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hofrath Lieben, für das lebhafteste Interesse, welches er dieser Arbeit entgegen brachte, und für die wichtigen Rathschläge, die er mir im Verlauf derselben zu Theil werden liess, meinen innigsten und wärmsten Dank auszusprechen.