

dem auch reichlichere Kohlensäureentwicklung stattfindet, bei 150° ist die Reaction in 4 Stunden vollendet. In der braunen Masse findet sich nur eine sehr geringe Menge einer krystallisirenden Säure, dagegen ein Oel in reichlicher Quantität, welches sich nicht in Kali löst, die Zusammensetzung $C_8 H_{10} O$ besitzt und also Furfurbutylen ist:

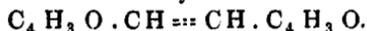
	Berechnet.	Gefunden.
C	78.7	78.5
H	8.2	8.5.

Die Constitution kann keine andere sein als:



Das Furfurbutylen ist ein farbloses Oel, welches bei 153° siedet und einen eigenthümlichen an *Carabus sycophanta* erinnernden Geruch besitzt.

Das Studium des Furfurbutylens ist von besonderem Interesse, weil dasselbe ein Kohlenwasserstoffabkömmling des Furfurans ist, in dem sich alle Eigenschaften dieses so schwierig darzustellenden Körpers wiederfinden. Ueber die Resultate der Untersuchung wird nächstens weiteres berichtet werden, hier mag nur bemerkt sein, dass bis jetzt zwei Kohlenwasserstoffabkömmlinge des Furfurans bekannt sind, das Furfurbutylen und der von Cahours aus Thiofurfol erhaltene Körper, welcher nach Schwanert's Analysen das Stilben des Furfurans ist:



Auch letztere Substanz ist in den Kreis der Untersuchung gezogen.

355. G. Wyss: Zur Kenntniss des Glyoxalins.

(Eingegangen am 13. Juli.)

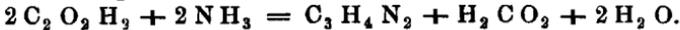
In einer vorläufigen Notiz habe ich im vorigen Jahre¹⁾ mitgetheilt, dass ich im Laboratorium des Hrn. V. Meyer mit einer Untersuchung der von Debus aus Glyoxal und Ammoniak erhaltenen Basen, insbesondere des Glyoxalins $C_3 H_4 N_2$ beschäftigt sei. — Ich zeigte, dass das früher nur als Syrup bekannte Glyoxalin eine prachtvoll krystallisirte, bei 88—89° schmelzende und bei 255° (uncorrigirt) siedende Base ist, ferner dass sein Molekulargewicht nicht, wie verschiedene Chemiker²⁾ vermutheten, zu verdoppeln sei, sondern dass seine Dampfdichte, im Schwefeldampf im V. Meyer'schen Apparate genommen, der Formel $C_3 H_4 N_2$ entspricht.

Nach dem Erscheinen meiner ersten Notiz erhielt ich durch die Güte des Hrn. Lubawin den Separatabdruck einer in russischer Sprache veröffentlichten und mir zuvor nicht bekannt gewordenen

¹⁾ Diese Berichte IX. 1543.

²⁾ Lubawin. ebendas. VIII, 768. Wislicenus, Lehrbuch d. org. Chemie 1874, S. 685.

Abhandlung, aus welcher hervorgeht, dass Hr. Lubawin schon vor mir den Schmelzpunkt des Glyoxalins richtig zu $86 - 88^{\circ}$ bestimmt hat, dass derselbe die Darstellung des Glyoxals durch Anwendung von Aldehyd statt Alkohol wesentlich verbessert, ferner dass er das Auftreten von Ameisensäure bei Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal (das Debus schon vermuthete) nachgewiesen hat, so dass man die Entstehung des Glyoxalins durch die von Debus angenommene Gleichung ausdrücken kann:



Ich habe seither mehrere hundert Gramm chemisch reines Glyoxalin bereitet und möchte daher über die geeigneten Darstellungsverhältnisse einiges mittheilen.

Es sei mir zunächst erlaubt, als Ergänzung zur Correspondenz des Hrn. Kuhlberg aus St. Petersburg (diese Berichte VIII, S. 768) auf die nähere Darstellung des Glyoxals, nach der ebendasselbst nur angedeuteten Methode von Lubawin, einzugehen, da sie ihrer Bequemlichkeit und raschen Ausführbarkeit wegen genauer bekannt zu werden verdient.

Lubawin (siehe seine russische Abhandlung, Petersburg 1875) ersetzt den Alkohol durch eine 50-procentige wässrige Aldehydlösung. In gläserne Cylinder von je $\frac{1}{4}$ Liter Inhalt werden mittelst eines Trichterrohres, das bis an den Boden des Cylinders reicht, schichtenweise 160 Cc. 50-proc. Aldehyd, 20 Cc. Wasser, 64 Cc. Salpetersäure (von 1.37 spec. Gew.), der man 2.5 Cc. rauchende zugemischt hat, eingegossen und der Ruhe überlassen. Bei Sommertemperatur ist die Oxydation in 4 bis 5 Tagen zu Ende. Ohne weitere Vorsichtsmaassregeln (der Aldehyd ist in geringem Ueberschuss vorhanden) kann nun das Oxydationsprodukt direct auf dem Wasserbade eingedampft werden. Man erhält dabei eine hellbraune, ziehbare Masse, die stark nach Essigsäure riecht. Da sie zum grössten Theil aus Glyoxal besteht, kann sie bei weiteren Verarbeitung auf Glyoxalin und Glycosin direct mit Ammoniak versetzt werden. Hierbei wird starke Ammoniakflüssigkeit zur syrupdicken Glyoxallösung nach und nach und so lange zugesetzt, bis das Gemisch deutlich darnach riecht; um zu starke Erwärmung zu vermeiden, hat man für gute Abkühlung Sorge zu tragen. Das Glycosin scheidet sich als braungelbes Pulver aus und wird durch Filtration von dem in Lösung befindlichen Glyoxalin getrennt. Um das hauptsächlich an Essigsäure gebundene Ammoniak zu verjagen, wurde die schwarz aussehende Lösung mit Kalkmilch so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch mehr zu constatiren war und zur dicken Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Zur Entfernung des grössten Theils mineralischer Salze behandelte ich die Masse mit absolutem Alkohol, presste nach vorheriger Filtration den Rückstand in der Filterpresse unter Gewinnung

des Ablauffenden scharf aus und destillierte aus einer weithalsigen Retorte. Nach nochmaliger Rectification ist das Glyoxalin vollkommen rein.

Die Ausbeute aus je 4 Kg. concentrirten Aldehyds betrug 110 Gr. absolut reines, bei 266° constant siedendes Glyoxalin (Thermometer ganz im Dampf) und circa 60 Gr. noch rohes Glycosin oder in Procenten ausgedrückt

	Glyoxalin.	Glycosin.
aus Aldehyd	2.75 pCt.	1.50 pCt.
aus Alkohol	1.11 -	0.28 -

Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl auf Glyoxalin.

Die erste Frage zur Erkennung der näheren Constitution des Glyoxalins war die, zu ermitteln, ob es den primären, secundären oder tertiären Basen anzureihen sei. Schon A. W. Hofmann (diese Berichte VI, 524) bediente sich zur Trennung des Mono- und Dimethyl-anilins mit Erfolg des Chloracetyls, indem hierbei das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom durch die Acetylgruppe ersetzt wird; diese Reaction erschien von allgemeiner Anwendbarkeit. Glyoxalin mit überschüssigem Chloracetyl vermischt löst sich ohne Wärmetwicklung und ohne Salzsäureabspaltung auf. Beim Erwärmen am Rückflusskühler resultirt ein Syrup, der nach dem Abdestilliren des im Ueberschusse zugesetzten Chloracetyls in Wasser gegossen wurde. Aether nahm aus der sauren Lösung nichts auf, alkalisch gemacht konnte das Glyoxalin ausgezogen werden, das an seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt u. s. w.) erkannt wurde. Es konnte folglich nur ein Additionsproduct sich gebildet haben, welches durch Wasser in Essigsäure und salzsaures Glyoxalin zerfiel.

In demselben Sinne indifferent verhielt sich überschüssiges Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenem Rohr bei 170° der Base gegenüber. Der Rohrinhalt war braun gefärbt; nach dem Versetzen mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zog Aether nur unverändertes Anhydrid aus. Ein Acetylderivat war nicht gebildet.

Chlorbenzoyl verhält sich ganz analog. Diese Reactionen schienen darauf hin zu deuten, dass Glyoxalin als eine tertiäre Base aufzufassen ist. Trotzdem wird die Anwesenheit einer Imidgruppe im Glyoxalin durch das folgende höchst wahrscheinlich gemacht.

Einwirkung von Bromäthyl auf Glyoxalin.

Glyoxalin wurde mit Bromäthyl im Ueberschuss versetzt, auf dem Wasserbade in einem Kolben mit Rückfluss mehrere Stunden erwärmt, der nach dem Abdestilliren des Bromäthyls hinterbleibende Syrup mit Wasser aufgenommen, filtrirt, das Brom mit frisch gefälltem Chlor-

silber entfernt und die Lösung concentrirt. Auf Zusatz von Platinchlorid krystallisirt nach und nach das Doppelsalz des gebildeten Ammoniumsalzes in ausgezeichnet ausgebildeten perlmutterglänzenden gelblichen Blättchen, die durch Auswaschen mit Alkohol, schliesslich mit Aether, leicht rein zu erhalten waren.

Mehrere Analysen führten zur Formel

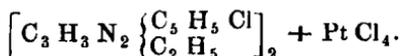
$$C_{14} H_{26} N_4 Cl_6 Pt + \frac{1}{2} H_2 O.$$

	Theorie.	Versuch.	
C ₁₄	25.09	25.10	25.29
N ₄	8.40	—	—
Cl ₆	31.81	31.84	32.09
Pt	29.68	29.50	29.39
H ₂₇	4.03	5.31	5.47

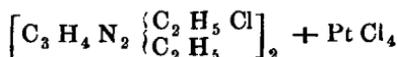
Die directe Bestimmung des Krystallwassers ergab:

	Theorie.	Versuch.	
$\frac{1}{2} H_2 O$	1.34	1.47	—

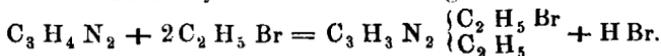
Diese Substanz hat sonach eine etwas unerwartete Zusammensetzung. Nach ihrer Entstehung aus Glyoxalin C₃ H₄ N₂ und Bromäthyl ist sie aufzufassen als:



Zwar ist der Wasserstoffgehalt zu hoch gefunden; er würde besser mit der Formel



stimmen. Allein die Bildung einer solchen Substanz wäre ohne Bromentwicklung nicht zu erklären; auch wird die obige Formel vollkommen durch die analoge Zusammensetzung der unten besprochenen Benzylverbindung bestätigt. — Sonach verläuft die Reaction zwischen Glyoxalin und Bromäthyl nach der Gleichung:



Beim Behandeln des Bromäthylates mit feuchtem Silberoxyd konnte das Hydroxyd als stark alkalisch reagirende, Kohlensäure begierig anziehende Flüssigkeit erhalten werden, die nur nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum krystallisirte, um sofort an der Luft wieder zu zerfliessen. Die Ammoniumbase löst Silberoxyd, welches durch Schwefelwasserstoff, resp. Salzsäure fällbar ist.

Einwirkung von Chlorbenzyl auf Glyoxalin.

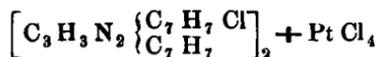
Ganz in ähnlicher Weise wie Bromäthyl verhielt sich Chlorbenzyl. Beim Kochen der Base mit dem Chlorür entweichen sogar Ströme von Salzsäure und beim Ausfällen mit Platinchlorid entsteht sofort das Doppelsalz als kanariengelber, flockiger Niederschlag;

in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Aus heissem Wasser lässt es sich ohne Zersetzung umkrystallisiren und wird so in prachtvollen, perlmutterglänzenden, gelben Blättchen erhalten.

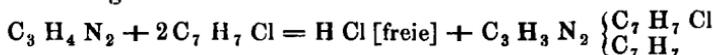
Die Analysen des bei 100° getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

	Theorie.	Versuch.	
C ₃₄	44.82	44.84	44.48
H ₃₄	3.95	4.04	4.05
N ₄	6.16	6.23	—
Pt	21.68	21.46	21.56
Cl ₆	23.39	23.25	22.76
	100.00.		

Das Platinsalz hat somit die Formel:



und die Reaction zwischen Chlorbenzyl und Glyoxalin verläuft nach der Gleichung:



Sonach ist im Glyoxalin 1 Atom Wasserstoff durch C₂H₅ oder C₇H₇ ersetzt und die entstehende Base hat sich sogleich mit 1 Mol. C₂H₅Br oder C₇H₇Cl verbunden. Dies spricht, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Acetylungsversuche, für die die Annahme einer NH-Gruppe und eines dreiwertig an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffatoms.

Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Glyoxalin.

Glyoxalin verhält sich gegenüber Chromsäure indifferent, Kaliumhypermanganat hingegen zersetzt die Base vollständig. Es findet in wässriger Lösung auf Zusatz eines jeden Tropfens verdünnter übermangansaurer Kalilösung Entfärbung statt unter Ausscheidung von Braunstein. Das alkalisch reagirende Filtrat, durch Aether von Glyoxalin befreit, ergab beim Abdampfen zur Trockne einen mit verdünnter Schwefelsäure aufbrausenden Rückstand (CO₂); die saure Flüssigkeit, der Destillation unterworfen, gab ein Destillat, in welchem nur Ameisensäure nachgewiesen werden, die durch eine Analyse des Bleiformiats sicher erkannt wurde.

	Theorie.	Versuch.
Pb	69.69	69.63.

Krystallisirbare, nicht flüchtige organische Säuren konnten aus dem Destillationsrückstand nicht erhalten werden.

Reducirende Agentien sind auf Glyoxalin ohne alle Einwirkung. Weder in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, noch mit Zinn und Salzsäure konnte Wasserstoffaddition wahrgenommen

werden immer nur zog Aether aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit die unveränderte Base heraus. Versuche mit 60 pCt. Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von amorphen Phosphor im zugeachmolzenem Rohr ergaben rein negative Resultate.

Bemerkenswerth erscheint das Verhalten des Glyoxalins gegen salpetrige Säure.

Operirt man in aetherischer Lösung, so fällt ein Oel aus, welches abgehoben und vom Aether befreit, krystallisirte. Das Produkt gab sich als das in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nitrat des Glyoxalins zu erkennen.

Wird dagegen das schwefelsaure Salz mit Kaliumnitrit, oder das chlorwasserstoffsäure mit Silbernitrit, in concentrirten Lösungen vermischt, so entsteht, zwar nur beim längeren Erwärmen, unter Gasentwicklung eine tief rothe bis braune Flüssigkeit, die beinahe zur Trockne abgedampft und dann mit absolutem Alkohol, zur Entfernung der mineralischen Salze, behandelt wurde. Auf Zusatz von Säuren tritt gelbe Färbung ein, bei Gegenwart von Alkalien wird die ursprüngliche rothbraune Farbe wieder hergestellt. Diese Nitrosoverbindung wäre somit als eine Säure anzusehen, deren Wasserstoffatom eines Austausches leicht fähig ist. In der That giebt die wässrige Lösung des Kaliumsalzes mit den schweren Metallsalzen folgende gefärbte, amorphe Niederschläge:

Quecksilberchlorid . . .	fleischfarbig
Silbernitrat	kirschroth
Kupfervitriol	roth
Bleiacetat	roth
Zinkchlorid	gelbroth

Das in kaltem wie kochendem Wasser unlösliche Silbersalz wird von concentrirter Salpetersäure gelöst und auf Zusatz von Wasser kirschroth ausgefällt, die wässrige Lösung ist silberhaltig, die Silberverbindung scheint hierbei einen Theil des Metalls zu verlieren. Mehrere untereinander nicht übereinstimmende Analysen machen es mir noch unmöglich für diese auffallenden Erscheinungen eine genügende Erklärung zu geben.

Grosses Interesse bietet das durch Einwirkung von Brom auf Glyoxalin erhaltene Produkt

Einwirkung von Brom auf Glyoxalin.

Anfänglich arbeitete ich in aetherischer Lösung. 10 Gr. der Base wurden in 500 Cc. Aether gelöst und Brom zugefügt; jedér Tropfen Brom bewirkt Ausscheidung eines halb fest werdenden Oeles, das sich am Boden des Gefässes ansammelt.

Mit dem Bromzusatz wurde so lange fortgefahren, bis die Lösung eben gefärbt erschien, und das Einwirkungsprodukt so lange mit

Aether umgeschüttelt, bis nichts mehr aufgenommen wurde. Als in Aether unlöslich hinterbleibt ein in Wasser löslicher Syrup, der nach dem Schütteln mit AgCl mit PtCl_4 ein schön krystallisirtes Doppelsalz ergab, welches der Analyse unterworfen sich als das Platinsalz des Glyoxalins zu erkennen gab.

	Versuch.	Theorie.
Pt	35.75	36.01
C	13.15	13.13
H	1.95	1.82

Beim Eindampfen des Aethers hinterbleibt eine feste, gelb gefärbte Masse, die zur Reinigung unter Zusatz von Thierkohle mit Wasser gekocht wurde.

Aus der heissen Lösung krystallisirt in der Kälte ein Bromsubstitutionsprodukt in gut ausgebildeten seidenglänzenden Nadeln, die bei 214° unter Bräunung schmelzen.

Die Ausbeute betrug 75 pCt. der angewandten Glyoxalinmenge.

Zweckmässiger bromirt das Glyoxalin man in wässriger, nicht zu verdünnter Lösung; es entsteht ein hell brauner Niederschlag, der durch Auswaschen und Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle leicht rein zu erhalten ist; in den Mutterlaugen befindet sich das bromstoffsäure Salz.

Eine vollständige Analyse führte zu folgenden Werthen

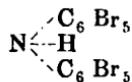
	Berechnet.	Gefunden.
C_3	11.80	11.75
H	0.33	0.45
Br_3	78.70	78.52
N_2	9.18	9.34
	100.00.	

Das Tribromglyoxalin entsteht folglich aus dem Glyoxalin nach der Gleichung:



Die in kaltem Wasser so gut wie unlöslichen Nadeln werden von Alkohol leicht, von Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nur schwer aufgenommen. Sie lösen sich in den Alkalien und werden auf Zusatz von Mineralsäuren als amorphe, weisse Flocken unverändert ausgefällt. Auch in verdünnter Sodalösung löst sich das Tribromglyolin leicht als Natriumsalz. Das Tribromglyoxalin ist somit eine ausgesprochene Säure. Ausser der Blausäure ist dasselbe die einzige sauerstoff- und schwefelfreie organische Säure. Es ist dies um so be-

merkwürdiger, als selbst das von Merz u. Gessner (Ber. IX, 1512) entdeckte Dekabromdiphenylamin:



sogar in heisser Natronlauge unlöslich ist.

Sämmtliche Salze der Schwermetalle sind weiss, in Wasser schwer oder ganz unlöslich, diejenigen der Erd-Alkalien werden beim Kochen ihrer Lösungen zersetzt. Es wurde daher zur Analyse das Silbersalz dargestellt, welches ein weisses, unlösliches Pulver bilde und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet.

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3\text{AgBr}_3\text{N}_2$	
Ag	26.21	26.39

Mit den Jodalkylen bildet dasselbe wohlcharakterisirte Aetherarten.

Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl auf Tribromglyoxalinsaures Silber.

Gleiche Moleküle des Silbersalzes und mit Aether verdünntes Jodmethyl wurden am aufgerichteten Kühler einige Stunden erwärmt und von dem gebildeten Jodsilber die neue Aetherart abfiltrirt. Das gelbliche Produkt ward mit Wasserdämpfen überdestillirt, das Destillat mittelst Aether extrahirt und schliesslich einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Art erhält man das Methyltribromglyoxalin in schön ausgebildeten, perlmutterglänzenden, prismatischen Krystallen. Es ist in Wasser und Alkalien unlöslich, leicht in Alkohol und Aether und schmilzt bei 88—89°. Eine Brombestimmung ergab

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_2\text{CH}_3$.	
Br	75.23	75.12.

In ganz derselben Weise konnte mittelst Jodäthyl der Aethyläther gewonnen und gereinigt werden; er krystallisirt in schönen, rhombischen Tafeln, schmilzt bei 61° und verhält sich Lösungsmitteln gegenüber ganz so wie die Methylverbindung.

	Berechnet für	Gefunden.
	$\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$.	
Br	72.07	72.27.

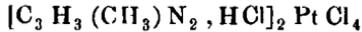
Der Gedanke lag nun nahe, zu versuchen, ob durch Reduction dieser Aetherarten man nicht zu den Homologen des Glyoxalins gelangen würde; das Experiment bestätigte vollkommen die gehegten Erwartungen.

Darstellung des Methylglyoxalins.

Wird Methyltribromglyoxalin in Alkohol gelöst, mehrere Stunden lang in der Wärme der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen,

so extrahirt Aether, aus der zuvor mit Wasser versetzten Lösung, einen stark alkalisch reagirenden Syrup der, zur Reinigung, sauer gemacht, mit Aether ausgeschüttelt wurde. Aus dem alkalisch gemachten Rückstand zog Aether die reine neue Base als farbloses Oel heraus, deren zerflüssliches salzsaures Salz mit Platinchlorid versetzt, sofort feine gelbe Nadeln lieferte, die durch einmalige Umkrystallisation aus Wasser und Auswaschen mit Alkohol leicht rein zu erhalten waren.

Der Formel



entsprechen folgende procentische Zahlen

	Theorie.	Versuch.
C	16.65	16.52
H	2.42	2.61
Pt	34.24	34.09.

Aethylglyoxalin.

Das aus dem Aethyläther auf gleiche Weise erhaltene, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche chlorwasserstoffsäure Aethylglyoxalinplatinchlorid krystallisirt in gelblichen Prismen, dessen Pt-Bestimmung ergab:

	Berechnet für	Gefunden.
	$[C_3 H_3 (C_2 H_5) N_2, HCl]_2 Pt Cl_4$.	
Pt	32.98	32.86.

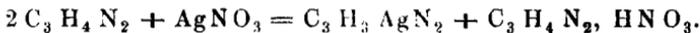
Beide freie Basen bilden Syrupe, die im Vacuum über Natronhydrat nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Siedepunktbestimmungen wurden einstweilen, wegen Mangel an Material, nicht ausgeführt.

Einwirkung von Silbernitrat auf Glyoxalin.

Salpetersaures Silber fällt Glyoxalin in wässriger Lösung als weissen, voluminösen, durch Umrühren körnig werdenden Niederschlag, der, mit Wasser ausgewaschen, sich durch die Analyse als Glyoxalin-silber von der Formel $C_3 H_3 Ag N_2$ zu erkennen gab.

	Berechnet für	Gefunden.
	$C_3 H_3 Ag N_2$	
Ag	61.71	61.49
C	20.58	20.42
H	1.71	1.81.

Die Entstehung ist somit durch die Formel auszudrücken:



Das entstandene, schneeweisse, amorphe Produkt ist in kaltem Wasser unlöslich.

Mit quantitativer Ausbeute erhält man dies Salz, wenn man äquivalente Mengen von Glyoxalin und Silbernitrat in wässriger Lösung mit chlorfreier Natronlauge fällt.



Beim Eintragen des Silberglyoxalin in Chloracetyl findet Zischen statt, beim längeren Erwärmen ist keine weitere Einwirkung bemerkbar, und im von überschüssigem Chloracetyl befreiten Rückstand konnten durch Alkohol oder Aether nur geringe Spuren eines amorphen, flockigen, in warmem Wasser schmelzenden Produkts erhalten werden, das nicht näher untersucht werden konnte. Bei Destillation des Gemenges findet Zersetzung statt.

Die Alkyljodüre wirken auf Glyoxalinsilber schon in der Kälte ein, neben den nur in geringen Mengen entstehenden homologen Basen, die durch ihre krystallisirten Platindoppelsalze und deren Analysen sich als identisch mit den weiter oben besprochenen erwiesen, entsteht als Hauptprodukt eine in allen Lösungsmitteln unlösliche, amorphe, knetbare Masse, deren Untersuchung ich vorläufig unterliess. Die Analysen der so erhaltenen Platinsalze von Methyl- und Aethylglyoxalin ergaben:

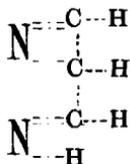
Aethylbase:

	Berechnet.	Gefunden.
Platin	32.98	32.82.

Methylbase:

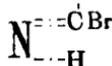
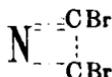
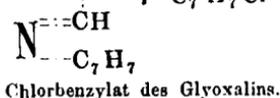
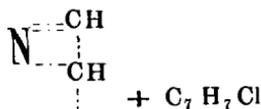
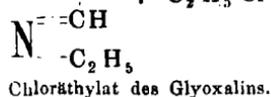
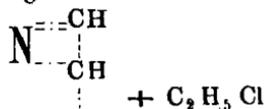
	Berechnet.	Gefunden.
Platin	34.24	34.07.

Fassen wir nun die bis jetzt erhaltenen Thatsachen zusammen, so fällt zunächst die grosse Indifferenz der Base gegen Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl, gegenüber der Einwirkungen der Alkylchlorüre, des Broms, der Nitrite und schliesslich des Silbernitrats auf. Die leichte Substituierbarkeit eines Wasserstoffatoms macht die Annahme wahrscheinlich, dass das Glyoxalin eine Imidgruppe enthält und, gemäss der Einwirkung der Alkylhaloide, gleichzeitig Nitrilbase ist. Dieser Auffassung würde etwa die Formel



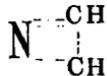
Ausdruck geben. Die Unfähigkeit des Glyoxalins, ein Acetylderivat zu geben, ist jedenfalls kein Beweis für die Abwesenheit der Imidgruppe, da die phenylirten Guanidine u. a. die gleiche Indifferenz zeigen.

Nehmen wir die obige Formel an, so müssen die von mir dargestellten Substanzen folgendermassen formulirt werden:

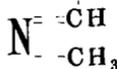
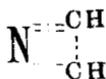


Tribromglyoxalinsäure.

[Die Formeln des tribromglyoxalinsäuren Silbers, Methyls und Aethyls ergeben sich hiernach von selbst.]



Silberglyoxalin.



Methyl- (resp. Aethyl-) Glyoxalin.

Mit Glycosin, $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$, habe ich noch wenig Versuche gemacht. Ich habe nur gefunden, dass es mit Silbernitrat ein Doppelsalz von der Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4 + \text{AgNO}_3$ bildet und dass die Base die merkwürdige Eigenschaft hat, nicht nur in Säure, sondern auch in Natronlauge beim Kochen leicht löslich zu sein. Das Bromglycosin habe ich noch nicht rein erhalten.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.