

empfindlich sein, damit man schnell controliren kann, ob die Schichten über dem Eudiometermeniscus gleiche Temperatur haben. Ist dies nicht der Fall, so bläst man vermittelst eines Schlauches Luft in das Wasser.

Die Absorption der Gase durch eingeführte Flüssigkeiten befördert man, indem man durch rhythmisches, langsames Ziehen und Fallenlassen des Strickes, an dem das Eudiometer hängt, das Eudiometer auf- und niedersteigen lässt.

Die angegebene Konstruktion ist, wie ersichtlich, nur für eine Analyse und ein Eudiometer. Ich bin jetzt damit beschäftigt, dieselbe für eine Anzahl gleichzeitiger Analysen umzuändern, einfach, indem ich statt des Glascylinders *C* einen breiten, oben und unten offenen Glaskasten anwende und die untere Konstruktion demgemäss umändere.

Fernerhin bin ich damit beschäftigt, die Methode nach der Seite hin zu vervollkommen, dass eine bequeme Gasabsorption auch durch feste Substanzen ermöglicht wird.

Zum Schluss gebe ich die absoluten Grössen der von mir angewandten Apparate:

Batterieglas *A* ist 14 cm hoch, sein Durchmesser beträgt 12 cm.

Die Colophoniumschicht ist  $1\frac{1}{2}$  cm hoch.

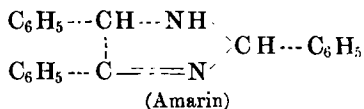
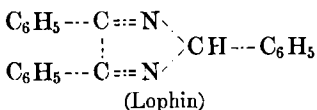
Der innere Cylinder *B* ragt aus dieser 8 cm hervor und ist 8 cm breit. Der grosse Glascylinder *C* ist 1.10 m hoch, der Durchmesser seines Lumens ist 9.0 cm, seine Wandstärke  $\frac{1}{2}$  cm. Das Eudiometer ist 1.20 m lang. Von der Glaskuppe  $\alpha$  bis zum obern Ende beträgt die Länge 40 cm.

Erklärung der Figuren: Die schwarze Schicht bedeutet Quecksilber, die mattgraue Wasser, die stark und schräg schraffierte Schicht Colophoniumwachs, die leicht schraffierte einen Holzblock, auf dem die ganze Konstruktion steht.

#### 459. Francis R. Japp: Constitution des Lophins, des Amarins und des Glyoxalins.

(Eingegangen am 11. August; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 11. Hefte der diesjährigen Berichte, S. 1493 veröffentlicht Herr Radziszewski eine Notiz, worin der Verfasser für das Lophin und das Amarin beziehungsweise die beiden Formeln:



vorschlägt, statt der von mir in einer mit Hrn. Robinson veröffentlichten Abhandlung<sup>1)</sup> gegebenen Formeln:

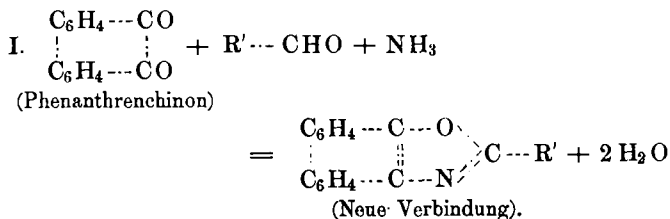


Ich möchte deshalb etwas ausführlicher, als dieses in einer vorläufigen Mittheilung möglich war, die Gründe angeben, welche bei der Aufstellung der beiden letzten Formeln maassgebend waren.

Die Reaktionen, welche von Hrn. Robinson und mir bei unserer Synthese des Lophins angewandt wurden — erstens Darstellung eines Paraoxylophins durch Einwirkung von Paraoxybenzaldehyd und Ammoniak auf Benzil, und zweitens, Ueberführung des Oxylophins in Lophin mittelst Destillation mit Zinkstaub — wurden den entsprechenden Reaktionen des Phenanthrenchinons mit Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak nachgebildet. Letztere Reihe von Reaktionen wurde von mir entdeckt und während der letzten zwei Jahre mit HHrn. Wilcock und Streatfield ausgearbeitet<sup>2)</sup>. Ich betone dieses besonders deshalb, weil sich eine Reaktion derselben Klasse — nur mit Anwendung von Benzil statt Phenanthrenchinon in Hrn. Radziszewski's Mittheilung befindet, und dem Verfasser scheint es entgangen zu sein, dass Reaktionen ähnlichen Charakters bereits früher studirt worden sind.

Da die Endresultate der Untersuchung der Phenanthrenchinonreaktionen nicht in den kurzen Referaten, welche über diese Arbeit in den Berichten erschienen, gegeben worden sind, so will ich sie jetzt hier kurz anführen.

1. Mit nichthydroxylierten, aromatischen Aldehyden verläuft die Reaktion nach der folgenden Gleichung:

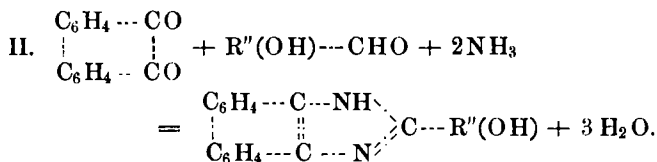


Die auf diese Art erhaltenen Verbindungen gehören zu derselben Klasse, wie die Condensationsprodukte, welche Ladenburg durch Einwirkung von Anhydriden oder Chloriden von einbasischen Säuren auf Orthoamidophenol erhalten hat und von welchen Benzenylamidophenol als Beispiel dienen kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1268.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. Journ. Trans. 1880, 661; 1881, 225; 1882, 146.

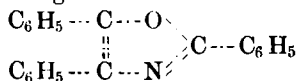
2. Werden aber hydroxylirte, aromatische Aldehyde angewandt, so verläuft die Reaktion auf eine andere Weise:



Statt eines Moleküls betheiligen sich an der Condensation zwei Moleküle Ammoniak und die gebildeten Verbindungen gehören in diesem Falle zu der Klasse der Hübner'schen Anhydrobasen. Es wurde in dieser Hinsicht das Verhalten von Salicylaldehyd und von Paraoxybenzaldehyd untersucht.

3. Wendet man aber einen methoxylirten Aldehyd an (nur das Verhalten des Salicylaldehydmethyläthers ist studirt worden), so finden die beiden obigen Reaktionen zugleich statt und eine Mischung von zwei Verbindungen, welche den zwei Klassen angehören, wird erhalten. Die eine Verbindung unterscheidet sich von der andern nur durch die Substitution der Imidgruppe für Sauerstoff (siehe Chem. Soc. Journ. Trans. 1882, 155).

Das obige erklärt genügend, weshalb wir den Umweg genommen haben, zuerst ein Oxylophin darzustellen, anstatt, wie Hr. Radziszewski, mit Benzaldehyd auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak einzuwirken und Lophin direkt zu erhalten; denn nach der Analogie der Phenanthrenchinonreaktionen müssten wir im letzten Falle die Bildung folgender Verbindung erwarten:



indem die Reaktion nach Gleichung I verlief<sup>1)</sup>.

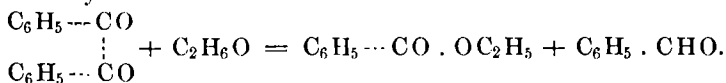
Wir hatten aber die Reaktion, welche Hr. Radziszewski beschreibt, schon versucht, ehe wir das Heft der Berichte erhielten, welches seine Mittheilung enthält, und zwar in der Absicht, die obige sauerstoffhaltige Verbindung darzustellen. Wir waren deshalb erstaunt, als wir fanden, dass Lophin gebildet wurde. Wir operirten auf etwas andere Weise als Hr. Radziszewski: anstatt eine alkoholische Lösung von Benzil und Benzaldehyd mit Ammoniak bei einer Temperatur von 40—50° zu sättigen, erhitzen wir unter Druck gleiche Moleküle Benzil und Benzaldehyd mit starkem, wässrigem Ammoniak — in einem Fall auf 100°, wobei wir eine Ausbeute an Lophin von 46 pCt.

<sup>1)</sup> Wir waren zu dieser Erwartung um so mehr berechtigt, da Chrysochinon — auch ein Doppelketon — mit Benzaldehyd und Ammoniak Benzenyl-amidochrysol liefert (Japp und Streatfield, diese Berichte XV, 1451).

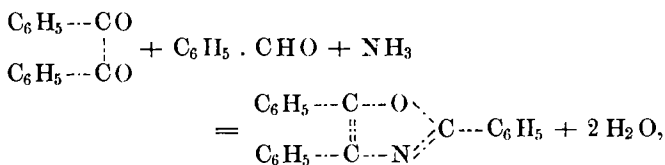
von der Theorie erhalten, im zweiten Fall auf 150°, wobei die Ausbeute auf 93 pCt. stieg. Ich habe auch Hrn. Radziszewski's Versuch wiederholt und ohne Schwierigkeit Lophin erhalten; seine Angaben aber über die beinahe theoretische Ausbeute kann ich kaum bestätigen. Im Gegentheil, die Ausbeute an dem nach Hrn. Radziszewski's Methode erhaltenen Lophin war ziemlich gering. Dieser mangelhafte Erfolg meinerseits mag aber davon herrühren, dass ich den richtigen Concentrationsgrad nicht getroffen habe.

Was aber den sauerstoffhaltigen Körper betrifft, welchen ich aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak zu erhalten hoffte, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass diese Verbindung bereits seit langer Zeit dargestellt worden ist, ohne dass man jedoch ihre wahre Natur erkannt hat. Die Existenz dieser Verbindung hat, wie ich später zeigen werde, eine grosse Bedeutung für die Frage über die Constitution des Lophins. Zinin <sup>1)</sup> erhielt, indem er zu einer warmen, alkoholischen Benzillösung wässeriges Ammoniak zusetzte, eine Verbindung, welcher er die Formel  $C_{42}H_{30}N_2O_2$  zuschrieb und welcher später der Name Azobenzil gegeben wurde. Halbiren wir diese Formel, so erhalten wir  $C_{21}H_{15}NO$ ; es ist dieses die Formel des gesuchten Körpers. Zinin macht auf die gleichzeitige Bildung des Aethylbenzoats bei der Reaktion aufmerksam; er bemerkt, dass diese Thatsache die Bildung von Azobenzil erkläre, ohne jedoch näher anzugeben, inwiefern dieses der Fall sei. Die Bildung einer Verbindung von der Zinin'schen Formel aus Benzil und Ammoniak entspräche einer Reduktion und wahrscheinlich wollte Zinin nur sagen, dass diese Reduktion durch die gleichzeitige Oxydation von einem Theil des Benzils zu Benzoësäure erklärt werde.

Zinin's Reaktion kann man, meiner Meinung nach, auf folgende Weise erklären. Zuerst wird ein Theil des Benzils bei Gegenwart von Alkohol und Ammoniak unter Bildung von Aethylbenzoat und Benzaldehyd zersetzt:



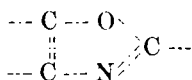
Der Benzaldehyd reagirt dann mit einem zweiten Molekül Benzil und einem Molekül Ammoniak unter Wasseraustritt und Bildung von Azobenzil:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 34, 191.

indem die Reaktion nach Gleichung I der Phenanthrenchinonreaktionen verläuft. Nehmen jedoch zwei Moleküle Ammoniak an der Condensation Theil, so verläuft dieselbe nach Gleichung II und Lophin wird gebildet. In der That hat Hr. Radziszewski gezeigt, dass auch Lophin in der Reaktion von Ammoniak auf Benzil erzeugt wird. Was ich hier zu betonen wünsche, ist, dass in diesem Falle (gerade wie in dem analogen Falle, wo Salicylaldehydmethyläther, Phenanthrenchinon und Ammoniak auf einander einwirken) die Reaktionen der Gleichungen I und II gleichzeitig stattfinden und dass zwei Verbindungen erzeugt werden, wovon die eine ein Atom, die andere dagegen zwei Atome Stickstoff enthält.

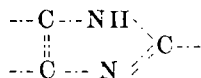
Nun giebt es nur eine Art, diese Verbindungen mit einem Atom Stickstoff zu formuliren, welche ihrer Bildungsweise entspricht. Wir müssen in ihnen die Existenz des Atomcomplexes



annehmen. Dieses ist auch im Einklang mit ihren Zersetzungen. Wenn z. B. Benzenylamidophenanthrol mit concentrirter Salzsäure auf 250<sup>0</sup> unter Druck erhitzt wird, so zerfällt dasselbe in Benzoësäure und Ammoniak, während unter den Versuchsbedingungen der Phenanthrentheil des Moleküls verharzt wird.

Wir müssen deshalb annehmen, dass während der Bildung der zu dieser Klasse gehörenden Verbindungen eine Molekularumlagerung stattfindet: die zwei einfachgebundenen Kohlenstoffatome der Doppelketongruppe werden doppelgebunden. Dieselbe Umlagerung findet statt, wenn ein Doppelketon — oder Chinon der Orthoreihe — durch reducirend wirkende Substanzen (nascirenden Wasserstoff, Zinkäthyl) in ein Hydrochinon oder Hydrochinonderivat umgewandelt wird. Im gegenwärtigen Falle ist ein Aldehyd das Reduktionsmittel, und nachdem der Aldehyd seine Arbeit verrichtet hat, haben wir nicht mehr einen Aldehydrest, sondern einen Säurerest im Molekül der neuen Verbindung. Das Stattfinden dieser Umlagerung ist an drei Doppelketonen — Phenanthrenchinon, Chrysochinon und Benzil — constatirt worden.

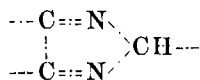
Was die Verbindungen betrifft, welche zwei Stickstoffatome enthalten, so scheint es mir, dass die einfachste Art ihre Constitution zu erklären darin besteht, in ihnen die Existenz des Atomcomplexes



anzunehmen, wie ich es in der Arbeit über Phenanthrenchinon und in der Mittheilung über Lophin gethan habe. Hier wird das Stattfinden derselben Umlagerung angenommen, wie bei der Bildung der Körper mit dem sauerstoffhaltigen Ring. Darnach werden diese Verbindungen

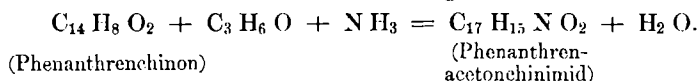
als Anhydrobasen betrachtet und werde ich von hier an in dieser Mittheilung meine Formel des Lophins als die Anhydrobaseformel bezeichnen, um sie von der Formel des Hrn. Radziszewski zu unterscheiden.

Hr. Radziszewski dagegen nimmt in den Verbindungen mit zwei Stickstoffatomen die Existenz folgenden Complexes an:



Hier wird keine Molekularumlagerung angenommen und dieses ist jedenfalls ein Vortheil der Formel des Hrn. Radziszewski. Diese Art, solche Verbindungen zu formuliren, war mir jedoch nicht entgangen: während ich mich mit der Phenanthrenreaktion beschäftigte, habe ich auch diese Anschauungsweise in Betracht gezogen; aus den oben gegebenen Gründen habe ich sie aber verworfen. Bei zwei Reaktionen desselben Charakters — beide Condensationen von Doppelketonen mit Aldehyden und Ammoniak — welche beide zur gleichen Zeit in derselben Operation verlaufen, schien es mir nämlich eine weit einfachere Annahme, dass eine durch die reducirende Wirkung des Aldehyds bedingte Molekularumlagerung, welche in der einen Reaktion stattfinden muss, auch in der anderen Reaktion, wo ja dieselbe wirksame Ursache wieder vorhanden ist, stattfinden wird.

Ein anderer, doch weniger triftiger Einwand gegen die Formel des Hrn. Radziszewski ist folgender. Nach der von mir gegebenen Art die Reaktion zu betrachten, werden sowohl das Wasserstoffatom wie das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe CHO während der Condensation ausgeschieden; nach Hrn. Radziszewski dagegen wird nur das Sauerstoffatom ausgeschieden und man kann deshalb keinen Grund sehen, weshalb ein Keton nicht genau dieselben Dienste leisten sollte. Nun habe ich mit Hrn. Streatfield<sup>1)</sup> die Einwirkung des Acetons auf Phenanthrenchinon bei Gegenwart von Ammoniak studirt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



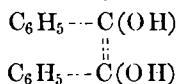
Diese Reaktion ist also eine ganz andere. Kein Aldehydwasserstoff ist vorhanden und es wird nur ein Molekül Wasser ausgeschieden. Wie ich aber bereits bemerkt habe, lege ich dieser Thatsache, als Mittel zwischen den beiden Erklärungsweisen zu entscheiden, keine grosse Bedeutung bei.

Bis jetzt habe ich mich hauptsächlich darauf beschränkt, die Analogiegründe zu beschreiben, welche mich bewogen haben, die An-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. Journ. Trans. 1882, 270.

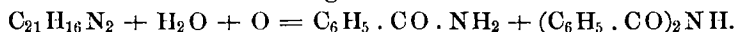
hydrobaseformel des Lophins derjenigen des Hrn. Radziszewski vorzuziehen; es bleibt mir jetzt übrig, die beiden Formeln vom Gesichtspunkt der Reaktionen des Lophins zu betrachten.

Hr. Radziszewski glaubt eine Bestätigung für seine Formel darin zu erblicken, dass Lophin, mit Kalihydrat geschmolzen, Benzylalkohol und Benzoësäure liefert; und er schreibt die Bildung dieser beiden Verbindungen der Einwirkung des Alkalis auf zuerst gebildeten Benzaldehyd zu. Ich kann nicht finden, dass diese Reaktion in einer oder der anderen Richtung entscheidend ist. Eine Verbindung von der Anhydrobaseformel würde unter dem Einfluss des Alkalis in Benzoësäure, Ammoniak und die hypothetische Verbindung

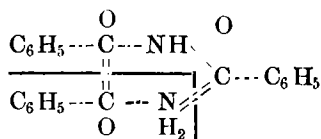


zerfallen. Letztere Verbindung entspricht zwei Molekülen Benzaldehyd und würde vom Alkali unter Bildung von Benzoësäure und Benzylalkohol, genau wie von Hrn. Radziszewski beobachtet, zersetzt werden.

Bei sorgfältiger Oxydation zerfällt Lophin glatt in Benzamid und Dibenzamid nach der Gleichung:



(Fischer und Troschke). Auf Grund der Anhydrobaseformel erklärt sich diese Reaktion leicht. Es ist nur nöthig anzunehmen, dass, wie gewöhnlich der Fall bei der Oxydation ungesättigter Verbindungen, der Zerfall des Moleküls an den Punkten stattfindet, wo die Atome doppelt gebunden sind:



Es ist nicht leicht, einzusehen, wie diese Reaktion nach der Formel des Hrn. Radziszewski zu erklären wäre.

Ein Punkt, in welchem meine Formeln für Lophin und Amarin allen Ansprüchen zu genügen schienen, war die Art, wie sie die Bildung von den Verbindungen mit Alkoholradikalen, so z. B. Kühn's Ammoniumverbindung, Diäthyllophiniumjodid,  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{J}$ , und Borodin's Diäthylamarin, erklärten. Diäthyllophiniumjodid entspricht Hübner's Diäthylanhydrobenzamidobenzoljodid. In Hrn. Radziszewski's Formel ist kein ersetzbares, an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom vorhanden; in seiner Amarinformel ist nur ein solches Wasserstoffatom; also kann die Entstehung weder der einen noch der

anderen obigen Verbindung erklärt werden. Hrn. Radziszewski ist diese Schwierigkeit nicht entgangen, ich glaube aber, dass er sie unterschätzt. Er sagt: »Der Umstand aber, dass Lophin, Glyoxalin und Amarin mit Alkoholradikalen in Verbindung treten, obwohl die beiden ersten kein direkt mit Stickstoff verbundenes Wasserstoffatom besitzen, kann Niemanden, der die schönen Arbeiten Hofmann's über die erschöpfende Wirkung von Jodmethyl auf Coniin und Piperidin studirt hat, verwundern.« — Die beiden Fälle sind aber kaum vergleichbar. Dimethylconiin und Dimethylpiperidin wurden durch trockene Destillation der entsprechenden Ammoniumhydrate erhalten, ein Verfahren, sehr verschieden von demjenigen, nach welchem die obigen Verbindungen von Lophin und Amarin dargestellt wurden, nämlich das Erhitzen von Lophin resp. Amarin mit Aethyljodid auf 100°.

Die folgende, einfache Reaktion schien geeignet, zwischen den beiden Formeln zu entscheiden. Hrn. Radziszewski's Formel enthält, wie bereits bemerkt worden ist, einen Benzaldehydrest (Benzyliden); die Anhydrobaseformel enthält einen Benzoësäurerest (Benzenyl). Fischer und Troschke haben gezeigt, dass Lophin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis auf 230° ohne Aenderung erhitzt werden kann. Es schien mir, dass, wenn es möglich wäre, bei noch höherer Temperatur das Lophin durch die Säure zu spalten, eine Verbindung von Hrn. Radziszewski's Formel Benzaldehyd geben sollte, welcher dann weiter zu Toluol reducirt werden würde; dagegen würde eine Verbindung von der Anhydrobaseformel Benzoësäure liefern, welche keine weitere Umwandlung erleiden könnte. Da Benzoësäure bei Gegenwart eines kräftigen Reduktionsmittels, wie Jodwasserstoffsäure, weder aus dem Dibenzylrest in Hrn. Radziszewski's Formel, noch aus dem Stilbenrest der Anhydrobaseformel gebildet werden konnte, so könnte eine unter den obigen Versuchsbedingungen erfolgte Bildung von Benzoësäure als eine endgültige Entscheidung zu Gunsten der letzteren Formel betrachtet werden.

Der Versuch hat nun gezeigt, dass Lophin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor bis auf etwas über 300° erhitzt, sich spaltet, und zwar unter Bildung von Benzoësäure. Da beim Gebrauch von starker Jodwasserstoffsäure allein die Röhren durch den Druck zersprangen, so benutzte ich an deren Stelle ein Gemisch von einem Theil der concentrirtesten Jodwasserstoffsäure mit vier Theilen rauchender Salzsäure. Dass eine genügende Qualität des Reduktionsmittels benutzt worden war, erhellte daraus, dass sich nach dem Abkühlen Krystalle von Phosphoniumjodid im oberen Theile der Röhren befanden, während der Druck beim Oeffnen der Röhren sehr bedeutend war. Der grösste Theil des Lophins wurde unzersetzt wieder gewonnen. Dieses hatte darin seinen Grund, dass das schwerlösliche

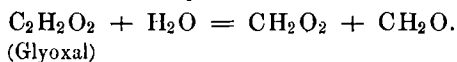


Lophinsalz zusammenschmolz und so der weiteren Einwirkung entging. Harzartige Substanzen wurden nicht gebildet.

Es scheint mir, dass diese Reaktion gegen die Formel des Hrn. Radziszewski entscheidet.

Wenn die Richtigkeit meiner Lophinformel zugegeben wird, so muss, glaube ich, die Amarinformel auch angenommen werden. Es scheint auf keine andere Art möglich zu sein, Amarin so zu formulieren, dass man die Existenz eines Nitrosoamarins und eines Diäthylamarins, sowie die Bildung aus dem Amarin eines Lophins, von der Anhydrobaseformel durch Entfernung zweier Wasserstoffatome während der Oxydation erklären kann. Dass das Amarin, obwohl es zwei Imidgruppen enthält, nur ein Mono- und nicht ein Dinitrosoamarin giebt, ist nicht erstaunlich. Die Leichtigkeit, mit der ein Nitrosamin aus einem sekundären Amin gebildet wird, hängt, wie Baeyer gezeigt hat, von dem basischen Verhalten des letzteren ab. Nun wird durch den Eintritt einer einzigen Nitrosogruppe die basische Natur des Amarins vollkommen aufgehoben; die Verbindung kann folglich keine zweite Nitrosogruppe aufnehmen.

Was die Constitution des Glyoxalins betrifft, so muss ich vor allem bemerken, dass das Verdienst die Beziehung von Glyoxalin zu Lophin zuerst erkannt und auf die Analogie in der Bildungsweise der beiden Substanzen aufmerksam gemacht zu haben, allein Hr. Radziszewski gehört. Hr. Radziszewski betrachtet Glyoxalin als Lophin, in welchem »die  $C_6H_5$ -Gruppen durch einzelne Wasserstoffatome ersetzt sind.« Diese Anschauungsweise ist nicht allein sehr sinnreich, sondern auch, wie ich glaube, richtig. Hr. Radziszewski sagt weiter: » . . . . . die Bildung von Glyoxalin ist ja abhängig von der Bildung des Ameisensäurealdehyds:«



»Wirkt Ammoniak auf Ameisensäurealdehyd und auf Glyoxal, das gleich dem Benzil constituirt ist, so resultirt Glyoxalin.«

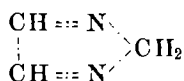
Diese Analogie ist von grossem Werthe, sie giebt uns ein Mittel die Reaktion, bei der Glyoxalin gebildet wird, zu erklären. In Benzil und in Benzaldehyd haben wir mit Phenylgruppen zu thun, welche während der Condensation weder ausgeschieden noch verändert werden können. Diese Thatsache erleichtert ungemein die Erklärung der Lophinbildung und die so gewonnene Einsicht kann man zur Erklärung der Constitution des Glyoxalins wieder verwerthen.

Ist diese Ansicht richtig, so kann z. B. die Erklärungsweise, die Wallach<sup>1)</sup> von dem Mechanismus der Reaktion, in welcher Glyoxalin

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 649.

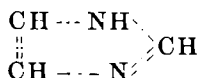
aus Glyoxal und Ammoniak gebildet wird, kaum als zulässig betrachtet werden, denn es erfordert diese Erklärungsweise die Ausscheidung eines Wasserstoffatoms aus dem Glyoxal, welches im Benzil durch Phenyl ersetzt ist.

Hr. Radziszewski, seinen Ansichten über die Bildungsweise des Lophins aus Benzil, Benzaldehyd und Ammoniak gemäss, schreibt dem Glyoxalin die Formel:



zu.

Nach den Betrachtungen, welche ich in dieser Mittheilung angestellt habe, bin ich eher geneigt, Glyoxalin als eine Anhydrobase von der Formel:

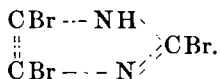


anzusehen. Ich glaube, dass diese Formel in viel einfacherer Weise, wie die Formel des Hrn. Radziszewski, die Reaktionen der Verbindung erklärt.

Erstens erklärt sie die Bildung von Methylglyoxalin, eines tertiären Amins. Hr. Radziszewski (siehe oben) nimmt hier eine Molekularumlagerung an.

Zweitens erklärt sie die Existenz von Glyoxalinsilber (Wyss), eine Verbindung, in welcher ein Wasserstoffatom des Glyoxalins durch Silber ersetzt ist. Hrn. Radziszewski's Formel lässt auf keine Weise die Möglichkeit einer solchen Verbindung voraussehen.

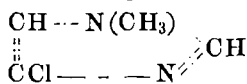
Weiter erklärt sie die Bildung eines Tribromglyoxalins (Wyss). Mit Hrn. Radziszewski's Formel ist kein sichtbarer Grund vorhanden, weshalb nicht ein Tetrabromglyoxalin gebildet werden sollte. Tribromglyoxalin löst sich in Alkalien unter Bildung von Salzen. Es würde die Constitution besitzen:



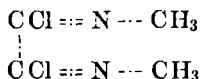
Wyss hat gezeigt, dass Glyoxalin bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nur Ameisensäure liefert. Ein solches Verhalten wäre bei einer Verbindung von der obigen Anhydrobaseformel zu erwarten; bei einer Verbindung von Hrn. Radziszewski's Formel dagegen könnte man unter den von Wyss innegehaltenen Bedingungen auch Oxalsäure zu erhalten hoffen. Dieser Forscher sagt aber: »krystallisirbare, nicht flüchtige organische Säuren konnten . . . . nicht erhalten werden.«

Was die von Wyss und auch die von Wallach vorgeschlagenen Glyoxalinformeln betrifft, so glaube ich, dass weder die eine noch die andere eine genügende Erklärung für die Stabilität giebt, welche das Glyoxalin Säuren bei höherer Temperatur gegenüber zeigt. Beide Formeln enthalten eine NH-Gruppe, welche mit seinen beiden Bindungen an dasselbe Kohlenstoffatom gekettet ist. Es ist sehr zweifelhaft, ob ein so constituirter Körper mit Jodwasserstoffsäure erhitzt werden könnte, ohne dass die Ausscheidung dieses Stickstoffatoms in der Form von Ammoniak erfolgte. Wyss erhitzte Glyoxalin mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor »mit rein negativem Resultate.« Glyoxalin theilt mit Lophin seine Stabilität Säuren gegenüber und seine Abneigung gegen Wasserstoffaddition.

Ein Vorwurf trifft jedoch sowohl die obige Anhydrobaseformel des Glyoxalins, als die Formel des Hrn. Radziszewski: weder die eine noch die andere liefert irgend eine Erklärung für die höchst interessante, von Wallach kürzlich bewiesene Thatsache von der Identität von Methylglyoxalin mit Oxalmethylin. Um die Anhydrobaseformel mit dieser Thatsache in Einklang zu bringen, müsste man dem Chloroxalmethylin etwa die folgende Formel zuschreiben:



und es wäre nicht leicht, die Entstehung einer solchen Verbindung aus dem Imidchlorid:



durch Salzsäureabspaltung zu erklären.

Trotz dieser Schwierigkeit bin ich geneigt, die Anhydrobaseformel von Glyoxalin als diejenige Formel zu betrachten, welche im Ganzen genommen die einfachste Erklärung für die Reaktionen dieser Verbindung liefert.

Dass weder von Lophin, noch von Glyoxalin, obgleich nach obiger Annahme beide Verbindungen eine Imidgruppe enthalten, Derivate mit Säureradikalen sich darstellen lassen, kann nicht als Argument gegen die Ansicht einer solchen Constitution angesehen werden, da Hübner gezeigt hat,<sup>1)</sup> dass man Anhydrobenzoldiamidobenzol mit Benzoylchlorid auf 260° erhitzen kann, ohne dass es eine Aenderung erleidet.

Zum Schluss möchte ich die Fachgenossen darum bitten, mir das weitere Studium dieser von mir entdeckten Reaktion — Einwirkung von Aldehyden bei Gegenwart von Ammoniak auf Verbin-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 208, 307.

dungen, welche die Doppelketongruppe  $\text{---CO---CO---}$  enthalten — noch auf einige Zeit zu überlassen. In diesem Zusammenhang möchte ich hier in deutscher Uebersetzung die Worte citiren, mit welchen die von mir mit Hrn. Robinson im Juliheft des *Chemical Society's Journal* (also vor dem Erscheinen, obwohl nicht vor dem Einlaufen von Hrn. Radziszewski's Notiz) veröffentlichten Abhandlung schliesst:

»Wir beabsichtigen, die Einwirkung von andern Aldehyden auf Benzil bei Gegenwart von Ammoniak zu studiren und auf diese Art womöglich neue Analoga des Lophins darzustellen. Die Reaktion wird vermuthlich auch mit andern Verbindungen vom Benzyltypus, z. B. Cuminil, stattfinden.«

Bei der Ausführung dieses Vorsatzes wurde Lophin durch die Reaktion von Benzaldehyd mit Benzil und Ammoniak dargestellt. Die entsprechenden Verbindungen aus Salicylaldehyd und aus Furfurol sind auch schon dargestellt, aber noch nicht näher untersucht worden.

London, 10. August. Normal School of Science.

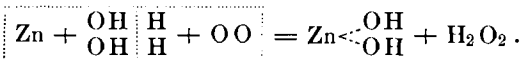
#### 460. Moritz Traube: Ueber Aktivirung des Sauerstoffs.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. September; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Lehre von der Aktivirung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff und Palladiumwasserstoff.

Wie in der vorigen Abhandlung<sup>1)</sup> erwiesen wurde, beruht die bisher räthselhafte Eigenschaft gewisser Körper, schon bei gewöhnlicher Temperatur passiven Sauerstoff aufzunehmen (ich nenne sie autoxydable Körper), nicht darauf, dass sie ihn in eine aktive Modification umwandeln, oder sein Molekül spalten, sondern darauf, dass sie als reducirende Körper mit Hülfe der Sauerstoffmoleküle das Wasser zerlegen, unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd. So entsteht bei Einwirkung von Zink auf Wasser und Sauerstoff Zinkhydroxyd und Wasserstoffhyperoxyd nach folgender Gleichung:



Es war nun noch zu ermitteln, ob nascirender Wasserstoff das gleiche Verhalten zeigt, oder ob er in Folge seines energischen Reduktionsvermögens die Moleküle des Sauerstoffs selbst spaltet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 663.