

Hr. N. H. J. Miller hat das Studium obiger Reaktionen übernommen, so dass wir hoffen, bald im Stande zu sein, ausführlicher zu berichten. Benzil scheint auch mit Aceton und kaustischem Kali zu reagiren. Wir beabsichtigen ebenfalls das Verhalten des Glyoxals in dieser Hinsicht zu prüfen.

London. Normal School of Science, 19. December 1882.

52. Francis R. Japp: Ueber Condensationen von Verbindungen, welche die Dicarboxylgruppe enthalten, mit Aldehyden und Ammoniak.

(Eingegangen am 8. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ führte ich des längeren meine Interpretation der ehemals von mir entdeckten Reaktionen aus und wies auf die Bedeutung dieser Interpretation für die Fragen nach der Constitution von Lophin, Glyoxalin und verwandten Körpern hin. Ich zeigte ferner, dass die Interpretation, welche Radziszewski²⁾ an die Stelle der meinigen setzen wollte, obgleich sie viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, wenn man die von Radziszewski aufgeführten Reaktionen allein betrachtet, gleichwohl nicht haltbar ist, wenn man sie bei andern derselben Klasse angehörigen, von mir beschriebenen Reaktionen in Anwendung zu bringen sucht.

In Heft 16 der vorjährigen Berichte XV, 2706 beschreibt nun Radziszewski eine neue Synthese von Wallach's Paraoxalmethylin durch Condensation von Glyoxal mit Acetaldehyd und Ammoniak. Bei Einsendung seiner Mittheilung hatte der Verfasser meine Arbeit betreffend die Interpretation dieser Verbindungen, in Heft 15 veröffentlicht, noch nicht gelesen³⁾. In letzterer Arbeit sprach ich (S. 2420) einige Vermuthungen betreffs der Constitution der Oxaline aus. Da die von Radziszewski erhaltenen experimentellen Resultate meinen Anschauungen meiner Ansicht nach als Befestigung dienen, so möchte ich dies in etwas weiter ausführen und darauf hinweisen, dass, wenn man die von mir vorgeschlagenen Formeln für das Glyoxalin und das Oxalmethylin (Methylglyoxalin) adoptirt, sich die Constitution der gesammten wichtigen, von Wallach entdeckten Verbindungen erklären lässt.

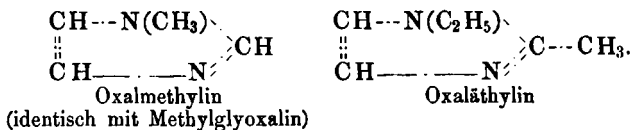
Nimmt man demnach die Formel des Oxalmethylins (resp. Chloroxalmethylins), wie ich sie in meiner Arbeit angegeben habe, und for-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2410.

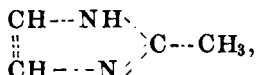
²⁾ Diese Berichte XV, 1493.

³⁾ Ich nehme an, dass Hrn. Radziszewski mein Vorbehalt des weiteren Studiums dieser Verbindungen (Chem. Soc. Journ. 1882, Juliheft) entgangen ist.

mulirt das Oxaläthylin nach demselben Schema¹⁾, so gelangen wir zu den beiden Formeln:



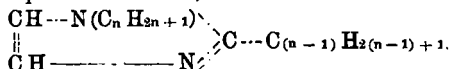
Die wahrscheinlichste Formel für das Paraoxalmethylin, eine Verbindung, welche sich aus der ersteren dieser beiden Körper durch Molekularumlagerung, aus der zweiten durch Aethylenabspaltung bildet, würde sein:



und dies ist, wenn meine Anschauungen betreffs der obigen Klasse von Verbindungen richtig sind, die Formel einer Verbindung, welche sich durch die Einwirkung von Acetaldehyd und Ammoniak auf Glyoxal bilden müsste.

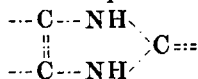
Die ganze Frage zwischen Radziszewski's symmetrischer Formel und meiner Anhydrobaseformel für die Verbindungen dieser Klasse löst sich auf in die einfache Frage, ob Glyoxalin ein direkt an Stickstoff hängendes ersetzbares Wasserstoffatom enthält oder nicht. Liesse es sich beweisen, dass dies der Fall ist, so würde damit zu Gunsten der Anhydrobaseformel entschieden sein. Nun kann es dem von Wallach und von Radziszewski geführten experimentellen Nachweise zufolge kaum zweifelhaft sein, dass die Oxaline nichts anderes als alkylsubstituirte Glyoxaline sind, und ich denke, es ist leicht, experimentelle Thatssachen dafür beizubringen, dass in einigen dieser Verbindungen die Alkylgruppe direkt mit Stickstoff verbunden ist. Eine derartige Thatssache, durchaus entscheidend für den vorliegenden Fall, ist die, dass Wallach und Schulze Aethyloxamid durch Oxydation von Chloroxaläthylin erhielten. Der Siedepunkt des Methylglyoxalins macht es auch wahrscheinlich, dass diese Verbindung aus Glyoxalin durch Ersatz des Imidwasserstoffs durch Methyl entstanden ist. Während Paraoxalmethylin, als Homologes des Glyoxalins, in welchem die Methylgruppe am Kohlenstoff hängt, 130° höher siedet als Glyoxalin, siedet Methylglyoxalin 58° niedriger. Dieses Fallen des Siedepunktes

¹⁾ Die allgemeine Formel eines Oxalins, gebildet aus einem disubstituirt
 $\text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1})$
 Oxamid von der Formel $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{CO} \cdot \text{NH}(\text{C}_n \text{H}_{2n+1}) \\ \vdots \end{array}$, in welcher wenigstens eine
 der Alkylgruppen primär sein muss, würde sein:

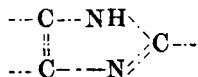


bei der Umwandlung einer secundären in eine tertiäre Amin- oder Amidgruppe ist schon früher bei den Diaminen und Diamiden beobachtet worden (vergl. E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 155; Michler, diese Berichte VIII, 1665). Radziszewski's Behauptung, dass Glyoxalin und Lophin keine Imidgruppe enthalten, weil sie nicht mit Säurechloriden und Säureanhydriden reagiren, ist bereits in meiner früheren Arbeit (S. 2420 des vorigen Jahrganges dieser Berichte) im Voraus widerlegt worden. Lophin und Glyoxalin verhalten sich in der Beziehung genau wie die Klasse der Verbindungen, zu welcher sie gehören — wie die Anhydrobasen von Hübner.

Im Zusammenhang hiermit möchte ich auf die durch Ladenburg und Rügheimer¹⁾ bei ihren Arbeiten über Condensationen des *o*-Toluylendiamins gemachte Beobachtung aufmerksam machen, wonach mit Leichtigkeit der symmetrische Complex



unter dem Einfluss der Wärme in den unsymmetrischen Anhydrocomplex



übergeht.

Es ist dies dieselbe Veränderung, welche meiner Darstellung nach bei der Umwandlung des Amarins in Lophin durch die Hitze stattfindet.²⁾

Ich hoffe binnen Kurzem über eine dritte Art der Condensation von Diketonen mit Aldehyden und Ammoniak berichten zu können, welche sich von den in meinen früheren Mittheilungen ausgeführten Arten unterscheidet. Es bildet sich nämlich beim Erhitzen von Salicylaldehyd und Benzil mit wässrigem Ammoniak auf 100° eine Verbindung gemäss der Gleichung:



Dieser Unterschied zwischen der Wirkung von Salicylaldehyd und Paroxybenzaldehyd ist beachtenswerth.

Furfurol giebt eine ähnliche Verbindung, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

¹⁾ Diese Berichte XII, 952.

²⁾ Diese Berichte XV, 1270. — Bei dieser Gelegenheit möchte ich ein Versehen wieder gut machen. Es war mir letzthin entgangen, dass die Amarinformel, welche ich in meiner früheren Arbeit angegeben habe, bereits von E. Fischer als alternative Formel hingestellt war. Dieselbe führte Hr. Fischer nicht in seiner Arbeit über Amarin an, sondern reichte sie beiläufig in eine Abhandlung über Furfurol (Ann. Chem. Pharm. 211, 217) ein.