

Ich behalte mir vor, sowohl die oben angeführte Reaktion und ihre Anwendbarkeit zur Darstellung der Homologe der Tetrinsäure, als auch die hierher bezüglichen Bromderivate des Aethylmethylketons, einem näheren Studium zu unterwerfen.

Universitätslaboratorium, St. Petersburg: Abtheilung des Herrn Prof. A. Butlerow. Den 8./20. Februar 1883.

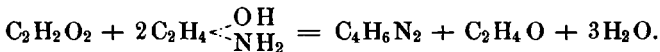
**92. Br. Radziszewski: Ueber die Synthese der Oxalinbasen.**  
(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner letzten Notiz über Glyoxalin und dessen Homologe (diese Berichte XV, 2706) erwähnte ich, es wäre höchst wahrscheinlich möglich, in gleicher Weise wie Goldschmidt aus Glyoxalin Methylglyoxalin, das sich nach Wallach's Untersuchungen mit dem Oxalmethylin identisch zeigte, erhalten hat, aus den Homologen des Glyoxalins, und ein solches ist in erster Linie, wie ich es schon bewiesen habe das Paraoxalmethylin, das Oxaläthylin zu erhalten. Aus den anderen Homologen wird man alsdann andere Oxaline erhalten können. Das Experiment hat diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Ehe ich jedoch meine in dieser Richtung ausgeführten Untersuchungen in Kürze beschreibe, erlaube mir zu erwähnen, es wäre vielleicht passend, den Namen Glyoxalin für  $C_3H_4N_2$  zu behalten, seine Homologe aber  $C_4H_6N_2 =$  Glyoxaläthylin (anstatt Paraoxalmethylin);  $C_5H_8N_2$  Glyoxalpropylin, weiterhin die Benennung Oxalin auch für die Derivate zu behalten und somit  $C_3H_3(CH_3)N_2 =$  Oxalmethylin;  $C_3H_3(C_2H_5)N_2 =$  Oxaläthylmethylin;  $C_4H_5(CH_3)N_2 =$  Oxalmethyläthylin;  $C_4H_5(C_2H_5)N_2 =$  Oxaläthyläthylin u. s. w. zu nennen.

I. Glyoxaläthylin (Paraoxalmethylin) =  $C_4H_6N_2$ .

Schon früher habe ich gezeigt, dass diese Verbindung alsdann entsteht, wenn man auf eine kalte wässerige Lösung von Glyoxal und Acetaldehyd Ammoniak einwirken lässt. Noch schneller und bequemer gelangt man in nachstehender Weise zum Ziele. Rohes, aus Paraldehyd erhaltenes Glyoxal löst man in Wasser auf und setzt der Lösung in kleinen Mengen eine wässerige Aldehydammoniaklösung hinzu. Dabei erwärmt sich die Mischung sehr stark, so dass für gehörige Kühlung Sorge zu tragen ist. Bald darauf macht sich starker Aldehydgeruch bemerkbar, dem sich nach einiger Zeit ein stark reizender, höchstwahrscheinlich vom Crotonaldehyd stammender Geruch beigesellt. (Operirt man mit reinem Glyoxal, so tritt dieser stark reizende Nachgeruch ebenfalls auf.) Sobald nun ein weiterer Zusatz

von Aldehydammoniak die Temperatur der Mischung nicht mehr erhöht, überlässt man das Ganze einige Stunden der Ruhe, dampft alsdann im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz ein und destillirt den Rückstand aus kleinen Retorten. Der bis 160° C. übergehende Antheil besteht hauptsächlich aus dem überschüssigen Aldehydammoniak und Wasser, die Antheile von 160—200°, von 200—260° und endlich von 260—290° C. aber enthalten schon das gewünschte Produkt aber in variabler Menge. Man fraktionirt sie abermals, wobei der bei 260—270° C. übergehende Körper sofort krystallisirt und es ist nur einmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Benzol nothwendig, um C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in reinem Zustande zu erhalten. Die Reaction verläuft augenscheinlich nach folgender Gleichung:



Besitzt man eine hinreichende Menge von rohem Glyoxal und Aldehydammoniak, so ist man, nach obiger Methode arbeitend, im Stande, binnem einem Tage die Verbindung in jeder gewünschten Quantität zu erhalten.

Was die Eigenschaften dieser Verbindung anbelangt, so kann ich zu dem schon früher Gesagten noch hinzufügen, dass ihre wässrige Lösungen sich ebenso verhalten, wie solche der Alkaloide; mit Salzen der schweren Metalle, Gerb-, Pikrin- und Phosphormolybdänsäure geben sie Niederschläge. Diese Eigenschaften besitzen auch alle ihre durch Einwirkung von Jod und Bromalkylen entstehenden Derivate — natürlich nach Entfernung der Elemente der Jodwasserstoff- respective Bromwasserstoffsäure vermittelt concentrirter Kalilauge.

a) Oxalmethyläthylin, C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)N<sub>2</sub>. — Vermischt man eine ätherische Lösung von Glyoxaläthylin mit Methyljodid, so findet nach Verlauf einiger Zeit Temperaturerhöhung statt, die Lösung wird trübe und theilt sich endlich in zwei Schichten, von denen die untere dick und krystallinisch erscheint. Nach dem Verjagen des überschüssigen Aethers und Methyljodids wird der Rest in wenig Wasser gelöst und mit KOH behandelt, wobei sich ein Theil in Form einer öligen mit Krystallen vermischten Schicht absondert. Von den Krystallen befreit und mittelst Destillation gereinigt ist es eine constant bei 205—206° C. siedende, narcotisch riechende, in Wasser, Alkohol, Aether u. dergl. lösliche Flüssigkeit, die bei 11° C. ein specifisches Gew. = 1.0051 besitzt und deren Zusammensetzung der Formel C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> entspricht. Mit CuSO<sub>4</sub> giebt sie einen blauen, im Ueberschuss des Reagens zu einer schön blauen Flüssigkeit sich lösenden Niederschlag; Traubenzucker reducirt aber eine solche Lösung nicht. HgCl<sub>2</sub> ruft einen weissen, Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> einen grauen, Silbernitrat einen schön krystallinen, Gerb- und Phosphormolybdänsäure weisse und Pikrinsäure

einen gelben Niederschlag hervor. Diese Niederschläge sind im kochenden Wasser löslich, scheiden sich jedoch nach dem Erkalten wieder aus. Mit Salzsäure und Zinkchlorid liefert Oxalmethyläthylin schöne, durchsichtige, prismatische Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 137—138° C. schmelzen. Weiterhin ruft Platinchlorid einen gelben ebenfalls krystallinischen Niederschlag und Methyljodid giebt eine krystallinische Verbindung,  $C_4H_5(CH_3)N_2CH_3J$ , die sich identisch mit den Krystallen erwiesen hat, welche entstehen, wenn man Methyljodid direkt auf Glyoxaläthylin einwirken lässt.

b) Oxaläthyläthylin,  $C_4H_5(C_2H_5)N_2$ . — Glyoxaläthylin wird in Bromäthyl aufgelöst. Die Lösung, einige Zeit im Wasserbade erwärmt, wird trübe. Man dampft nun den Ueberschuss an Bromäthyl ab, löst den Rest in wenig Wasser, versetzt die Lösung mit Kalilauge und erhält eine ölige Substanz, die, durch Destillation gereinigt, der Formel  $C_6H_{10}N_2$  entspricht. Es ist das eine farblose, narcotisch riechende, constant bei 212° C. siedende Flüssigkeit, die ein spec. Gew. 0.980 besitzt und in Wasser, Alkohol u. s. w. löslich ist. Sie giebt mit  $Hg(CN)_2$  und Silbernitrat schön krystallisirende, mit  $HgCl_2$  einen weissen und mit Quecksilbernitrat graue Niederschläge, gerade so wie die sub a) beschriebene Base. Mit Salzsäure und Zinkchlorid giebt sie ein schön krystallisirendes Doppelsalz, das aus Alkohol umkrystallisirt, constant bei 159—160° C. schmilzt. Endlich mit Platinchlorid giebt sie ein rothgelbes Doppelsalz. Diese Eigenschaften beweisen bestimmt, dass dieser Körper mit Wallach's Oxaläthylin identisch ist. Diese Verbindung giebt mit Bromäthyl einen schön krystallisirenden Körper, der bei 174—175° schmilzt.

c) Oxalpropyläthylin,  $C_4H_5(C_3H_7)N_2$ . Wird in gleicher Weise wie das obige aus Glyoxaläthylin und normalem Propylbromid erhalten. Es stellt eine farblose, weniger unangenehm (als die oben beschriebene) riechende, constant bei 224—225° C. siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 0.9641 dar. Gegen Mercuro- und Mercuri- wie auch Kupfersalze, ebenso gegen Gerbsäure u. s. w. verhält sie sich gleich den obigen. Mit Platinchlorid giebt sie ebenfalls einen gelben, krystallinischen Niederschlag; ein Doppelsalz mit Zinkchlorid konnte ich im krystallinischen Zustande jedoch nicht erhalten. Mit Propylbromid giebt diese Flüssigkeit wohl eine krystallinische Verbindung, allein diese zerfliesst an der Luft.

## II. Glyoxalpropylin, $C_5H_8N_2$ .

Dieses neue Homolog des Glyoxalins erhält man leicht folgendermaassen: Zu einer Lösung von Propylaldehyd in 5—6 Theilen Wasser setzt man eine entsprechende Menge wässeriger Lösung des rohen Glyoxals, berechnend, dass dasselbe 45—50 pCt. reines Glyoxal ent-

hält, also z. B. auf 100.0 Propylaldehyd in 550—600.0 Wasser gelöst setzt man 300.0 rohen vorher in der gleichen Menge Wassers gelösten Glyoxals. Unbestreitbar befindet sich hier Propylaldehyd im Ueber- schuss, allein dies erleichtert sehr die Reinigung des erhaltenen Pro- duktes. Diese Mischung wird nun unter fortwährendem Abkühlen so lange mit Ammoniak behandelt, bis sie deutlich danach riecht. Voll- kommenes Sättigen mit Ammoniak ist überflüssig. Man nimmt alsdann den Kolben aus dem Wasser heraus und lässt das Gemisch die Nacht hindurch in Ruhe. Am nächsten Tag dampft man es im Wasserbade ein, destillirt den Rest ohne Zusatz von Kalk und fraktionirt das erhaltene Destillat in der bei Glyoxaläthylin angegebenen Weise, denn das Gly- oxalpropylin besitzt fast denselben Siedepunkt wie das erstere. Die erhaltene krystallinische Verbindung wird alsdann aus einer Mischung von Benzol, Ligroïn und Aether umkrystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_5H_8N_2$ . Das so gereinigte Glyoxalpropylin krystallisirt in schönen, einige Centimeter langen Säulen, die, zwischen Fliesspapier gepresst, ihre Durchsichtigkeit einbüßen und sich in lange, spitzige, dünne Zwillingssnadeln theilen, sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, kaltem Benzol, aber nur schwer in Ligroïn auflösen, bei  $79-80^\circ C.$  schmelzen und constant bei  $268^\circ C.$  sieden. Gegen Metall- salze, Gerbsäure u. s. w. verhält sich das Glyoxalpropylin genau ebenso wie die oben beschriebene Base. Mit Platinchlorid giebt es ein kry- stallisirendes, in Wasser nur schwer lösliches, gelbes Salz. Behandelt man es mit Brom, so resultirt ein krystallinischer, in Wasser unlös- licher Körper, doch habe ich diesen noch nicht näher untersucht.

a) Oxalmethylpropylin,  $C_5H_7(CH_3)N_2$  habe ich bis jetzt noch nicht erhalten. Löst man Glyoxalpropylin in Jodmethyl auf, so tritt sofort starke Temperaturerhöhung ein, so dass die Lösung siedet. Nach dem Verjagen des Jodmethylüberschusses resultirt ein krystal- linischer Körper, der mit Kalilauge Jodkalium und eine schön kry- stallisirende Verbindung liefert, allein diese entspricht der Formel  $C_7H_{13}N_2J$  und ist somit  $C_5H_7(CH_3)N_2CH_3J$ , aus dem Silbernitrat die ganze Menge Jod auszuschleiden im Stande ist. Vielleicht wird es mir gelingen, durch Auflösen des Materials in Aether Oxalmethyl- propylin zu erhalten, doch konnte ich wegen Mangels an Material die Probe derzeit nicht ausführen.

b) Oxaläthylpropylin,  $C_5H_7(C_2H_5)N_2$ . Dieser Körper wird mit Leichtigkeit aus Glyoxalpropylin und  $C_2H_5Br$  in der schon öfters er- wählten Darstellungsweise der Oxalinbasen erhalten. Es ist ebenfalls eine farblose, stark narcotisch riechende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 0.9813, die constant bei  $219-220^\circ C.$  siedet und leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Gegen Lösungen von Mineral- salzen und Reagentien für Alkaloïde verhält sie sich ebenso wie die

oben beschriebenen Oxalinbasen. Mit Platinchlorid liefert sie einen gelben, aus schönen Nadeln bestehenden, in Wasser schwer löslichen Niederschlag und mit Salzsäure und Zinkchlorid verbindet sie sich leicht zu einem schön krystallisirenden Doppelsalze, das bei 172 bis 173° C. schmilzt.

$\beta$ -Oxalpropylpropylin,  $C_5H_7(C_3H_7)N_2$ . Man erhält und reinigt diese Verbindung in gleicher Weise, wie die soeben beschriebene. Es ist ebenfalls ein farbloses, narcotisch riechendes Liquidum vom specifischen Gewicht 0.951, das bei 229—230° C. constant siedet. Gegen Reagentien verhält es sich wie die schon beschriebenen Basen, mit Platinchlorid giebt es einen gelben, krystallinischen Niederschlag, mit Salzsäure und Zinkchlorid verbindet es sich zu einem schön krystallisirenden Doppelsalze, das jedoch schwieriger zu reinigen ist, wie das entsprechende Salz des Oxaläthylpropylins. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt das Salz bei 92° C. Aus dieser Beschreibung erhellt zur Genüge, dass diese Base mit Wallach's Oxalpropylin identisch ist.

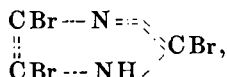
Die Darstellung anderer Homologe des Glyoxalins und der Oxalinbasen sind schon in Angriff genommen und werde ich wohl baldigst im Stande sein, Näheres über dieselben zu berichten.

An dieser Stelle sei es mir auch erlaubt, einige Worte darüber zu sagen, wie ich mir beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse die Constitution des Glyoxalins und der Oxalinbasen vorstelle. Ich fühle mich zu dem schon aus dem Grunde verpflichtet, weil das, was ich vor kurzem über die Constitution des Lophins und des Glyoxalins sagte, von Seite des Hrn. Japp (diese Berichte XV) einer Kritik unterzogen wurde.

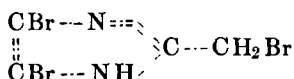
Wenn ich auch weit entfernt bin, bei meiner eigenen Anschauungsweise durchaus beharren zu wollen, so muss ich doch gestehen, dass die von Hrn. Japp angeführten Argumente keineswegs im Stande waren, mich von der Richtigkeit seiner Anschauungsweise zu überzeugen. Die Vorlage experimenteller Beweise, was die Constitution des Lophins anbelangt, vorläufig bei Seite lassend, werde ich mich heute ausschliesslich nur mit Glyoxalin und den Oxalinbasen beschäftigen. Nur eines möchte ich nicht unerwähnt lassen, nämlich dass ich die Synthese des Lophins noch im Mai 1881 ausführte. Ich schrieb damals darüber an die HHrn. Nencki (Bern) und Kekulé (Bonn) und letzterer veröffentlichte sogar einen Theil meiner diesbezüglichen Untersuchungen als »Privatmittheilung« in seinem Lehrbuche. Ende Juli 1881 hielt ich darüber in der chemischen Sektion der dritten allgemeinen Versammlung der polnischen Aerzte und Naturforscher, die zu Krakau tagte, einen Vortrag, der in den Protokollen dieser Versammlung und zwar im »Dziennik 3 zjazdu polsk. lekarzy i przyrod.« vom 30. Juli 1881 zum Abdruck gelangte. Lediglich nur aus Versehen

habe ich in den deutschen Zeitschriften darüber nicht referirt, was mir um so mehr leid thut, als alsdann wohl keinem Zweifel unterliegen möchte, dass ich die Synthese des Lophins eher als Hr. Japp, was er übrigens selber bestätigt, ausgeführt habe, aber dass auch die Reaction, mit Hilfe welcher ich die Synthese ausführte, von mir ganz unabhängig von Hrn. Japp ermittelt wurde und zwar in Folge meiner jahrelangen Studien über Lophin, mit dem ich mich schon, wie diese Berichte am besten beweisen, seit 1876 befasste.

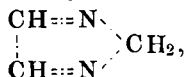
Was nun das Glyoxalin selbst anbelangt, so sehe ich in der That keinen Grund, der dafür sprechen möchte, dass in demselben die Gruppe  $C::C$  vorhanden ist. Im Gegentheile die Darstellung der dreifach substituirtten Produkte, falls solche wirklich Substitutionsprodukte sind — beweist entschieden das Entgegengesetzte. Nach der Meinung des Hrn. Japp hätte das Tribromglyoxalin die Formel:



und sein von mir beschriebenes Homolog, das Tribromglyoxaläthylin, müsste wahrscheinlich der Formel:



entsprechen, allein die Constitution dieses Körpers möchte eine wirkliche Homologie nicht anzeigen. Hr. Japp kann, für den Fall der Annahme meiner Formel für Glyoxalin, nämlich

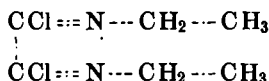


keineswegs einen Grund finden, weshalb ein Wasserstoffatom sich anders als die übrigen verhalte. Auf diesen Vorwurf kann ich nur soviel antworten, dass derselbe auch auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  passe, wo man auch nicht weiss, warum ein Wasserstoffatom sich anders als die zwei übrigen, trotzdem sie alle drei mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, verhält. Wir können nur sagen, dass es so ist, wie weit sich aber der Wirkungskreis der Atome und Atomgruppen auf das chemische Verhalten benachbarter Atome erstreckt, darin haben wir bis jetzt noch keine klare Einsicht und erst weitere That-sachen werden uns darüber belehren können.

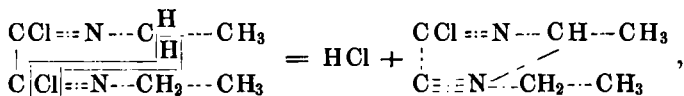
Das Subsummiren des Lophins und Glyoxalins unter Hübner's Anhydrobasen ist vielleicht für die Systematik wichtig, allein es erklärt die von Hrn. Japp berührten Fragen nicht. Will man bei dem heutigen Stande unseres Wissens über die Constitution der Oxalin-basen sich klare Vorstellung verschaffen, so muss man meiner Ansicht nach, in gleicher Weise die von Wallach entdeckte Entstehungsweise,

wie auch die von mir entdeckte Methode ihrer Darstellungsweise berücksichtigen.

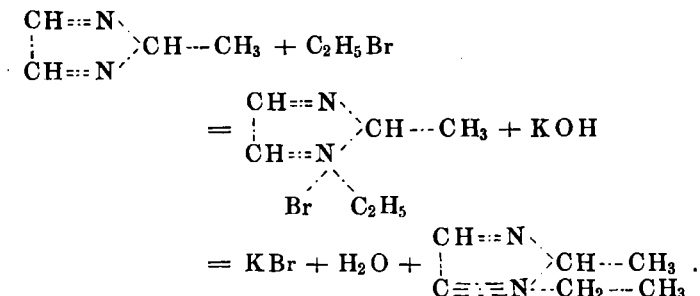
Wallach hat gezeigt, dass anfänglich für Oxaläthylin der Körper



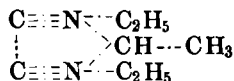
entsteht. Aus diesem Körper tritt alsdann Salzsäure aus und es entsteht  $\text{C}_6\text{H}_9\text{ClN}_2$ . Das Entstehen eines solchen Körpers kann man sich folgendermaassen darstellen:



aus dem man durch Ersetzen des Chlors durch Wasserstoff das Oxaläthyläthylin erhält. Diese letzte Verbindung kann man auch leicht von Glyoxaläthylin ableiten und zwar:



Es bliebe nur noch zu erklären, warum weitere  $\text{C}_2\text{H}_5$ -gruppen sich nicht einführen lassen. Es müsste nämlich im bejahenden Falle der Körper:



entstehen, allein es entsteht ein solcher Körper nicht. Statt seiner entstehen Amine und Cyanverbindungen, was sich leicht in der Weise erklären lässt, dass der Körper eigentlich die Gruppe  $(\text{CN})_2$  quasi fertig enthält.

Dies sind die hauptsächlichsten Gründe, warum ich für jetzt bei meiner Anschauungsweise über die Constitution des Glyoxalins resp. der Oxalinbasen verbleiben muss. Da aber Lophin anstatt drei Wasserstoffatome drei  $\text{C}_6\text{H}_5$ -gruppen enthält, so zweifle ich nicht, dass seine Alkoholgruppen enthaltenden Derivate, wenn solche besser erkannt wären, nicht in einem Punkte ganz erhebliche Verschiedenheiten von den Oxalinbasen zeigen müssten.

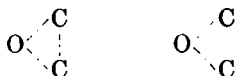
Schliesslich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass die Glyoxalin-körper gewisse Aehnlichkeit mit Cholin zeigen, welches auch die Imidgruppe nicht enthält und dennoch Alkoholgruppen enthaltende Derivate liefert<sup>1)</sup>; — die Oxalinbasen aber erinnern an Carbylamine.

Lemberg, Universitätslaboratorium, 20. Februar 1883.

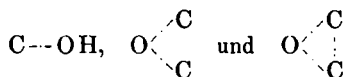
### 93. E. Nägeli: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen.

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen, welche in den letzten Monaten im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, zeigten, dass Aldehyde und Ketone der verschiedensten Reihen durch Hydroxylamin glatt in Isonitrosokörper verwandelt werden, während viele andere organische Sauerstoffverbindungen auf Hydroxylamin nicht reagiren. Dies giebt Hoffnung, dass das Hydroxylamin sich als ein allgemeines und sehr bequemes Reaktiv wird verwenden lassen, um zu entscheiden, ob in Körpern, die Kohlenstoff, Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff enthalten, die Gruppe  $C::=O$  oder eine andere, wie



u. s. w., enthalten sei. Um nun aus dem Ausbleiben einer Reaktion bei Behandlung eines Körpers mit Hydroxylamin künftig sicher schliessen zu können, dass er keine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalte, und umgekehrt die Bildung eines Isonitrosokörpers als Beweis der Anwesenheit von Aceton- oder Aldehydcarbonyl benutzen zu können, war es unumgänglich nöthig, zunächst eine grössere Anzahl Körper der verschiedensten Gruppen, deren Constitution bekannt ist, in dieser Weise zu prüfen. Dies habe ich gethan und dabei in der That die Regel immer bestätigt gefunden. Alle von mir geprüften Ketone gaben Acetoxime; die Körper aber mit den Gruppen



erweisen sich, gerade wie Alkohol, Aether, Aethylenoxyd, unwirksam gegenüber dem Hydroxylamin.

Die Ausführung der Versuche geschah stets so, dass zu der in Alkohol gelösten Substanz überschüssiges salzsaures Hydroxylamin und Soda in concentrirter wässriger Lösung gesetzt wurden; hierauf

<sup>1)</sup> Claus und Himmelmann, diese Berichte XIII, 2045.