

vorliegt, die Einwirkungsprodukte der Imidbasen von denen des Ammoniaks, der Aminbasen und Nitrilbasen zu unterscheiden, von denen allen Vertreter, — die der Aminbasen sind oben angeführt, — bereits vorliegen. Hierhin gehören z. B. das längstbekannte Oxäthylamin, $C_2H_4 \leftarrow \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$ und das Cholin $C_2H_4 \leftarrow \begin{matrix} OH \\ NR_3 \end{matrix} . OH$ mit seinen Analogen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule¹⁾.

103. O. Wallach: Ueber Oxaline und Glyoxaline. II.

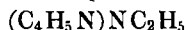
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 3. März.)

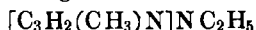
In meiner letzten Mittheilung²⁾ über die Oxaline habe ich gezeigt, dass dieselben als secundäre Basen aufzufassen sind, in denen der am Stickstoff stehende Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist und dass die dem Oxalmethylin zu Grunde liegende Base nichts anderes ist als das Glyoxalin. Die Beziehungen beider Verbindungen zu einander werden also verdeutlicht durch die Formeln:



Dem Oxaläthylin musste entsprechend die Formel



zugeschrieben werden. Zweifelhaft war es noch gelassen³⁾, ob die ihm zu Grunde liegende Base $(C_4H_5N)NH$ dem Glyoxalin homolog oder ob sie ganz anders constituirt sei. Im ersteren Falle kann derselben selbstverständlich lediglich die Formel



d. h. die eines methylirten Aethylglyoxalins, zukommen. Um diese natürlich nur auf experimentellem Wege lösbare Frage zu entscheiden, sind zunächst die folgenden Versuche angestellt worden.

1 Mol. Glyoxalin wurde in sehr wenig Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Bromäthyl entweder längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder kurze Zeit auf 120° erhitzt; die entstandene Doppelverbindung wurde in Wasser gelöst, mit wässrigem Kali bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und die nun vorhandene freie Base

¹⁾ Meinem Assistenten Herrn Hagen, welcher mich bei dieser Untersuchung mit Geschick und Ausdauer unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank. Liebermann.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 317 und diese Berichte XV, 644.

³⁾ a. a. O. 326.

mit Chloroform ausgeschüttelt. Es wurde so Aethylglyoxalin in reichlicher Menge erhalten.

Das Aethylglyoxalin, $(C_2H_5N)NC_2H_5$, ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkte $209-210^\circ$ und 0.999 spec. Gew. Die Base ist mit Wasser mischbar, ihr Platinsalz krystallisirt aus Wasser sehr gut.

Ber. für $(C_2H_5N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 32.63	32.50 pCt.

Die Vereinigung von Jodmethyl mit Aethylglyoxalin geht sehr heftig vor sich und wird zweckmässig in ätherischer Lösung bewirkt. Die Doppelverbindung krystallisirt in grossen, sehr zerfliesslichen, bei $74-75^\circ$ schmelzenden Prismen. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Additionsprodukt derselben mit Cadmiumjodid dargestellt. Zur Charakterisierung der zerfliesslichen Ammoniumjodidverbindungen empfehlen sich die Jodcadmiumdoppelsalze deshalb, weil sie meist sehr schwer löslich in Wasser sind und gut krystallisiren.

Vermischt man wässrige Lösungen von Aethylglyoxalin-Jodmethyl und Jodcadmium, so fällt ein schnell krystallinisch erstarrendes Oel aus. Das aus verdünntem Alkohol in Blättern krystallisirende Produkt hat die Zusammensetzung $[(C_2H_5N \cdot NC_2H_5) \cdot CH_3J]_2CdJ_2$; es schmilzt bei $151-152^\circ$.

Berechnet	Gefunden.
J 60.27	60.66 pCt.

Das Jodmethyladditionsprodukt wurde ferner durch Schütteln mit Chlorsilber in das entsprechende Chlorid übergeführt und dieses mit Platinchlorid und mit Chlorzink zu Doppelsalzen vereinigt. $[(C_2H_5N \cdot NC_2H_5) \cdot CH_3Cl]_2PtCl_4$ krystallisirt gut und schmilzt bei $194-195^\circ$ zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur unter Aufschäumen zerlegt.

Berechnet	Gefunden
Pt 31.19	31.00 pCt.

$[(C_2H_5N \cdot NC_2H_5) \cdot CH_3Cl]_2ZnCl_2$ bildet durchsichtige, sehr lösliche, bei $157-159^\circ$ schmelzende Krystalle.

Es wurden nun einige zwanzig Gramm des Aethylglyoxalin-Jodmethyls mit Kali destillirt, in der Erwartung, dass sich vielleicht Methyl-Aethylglyoxalin bilden würde. Es wurde dabei indess von einer höher siedenden Base so gut wie keine Spur erhalten, vielmehr ging in das Destillat primäres Amin (erkannt daran, dass die übergegangene, stark ammoniakalisch riechende Flüssigkeit beim Durchschütteln mit Aethyloxalat leicht sublimirbare, gegen 170° schmelzende Krystallnadeln absetzte, die also wohl aus nicht ganz reinem Diäthyl-oxamid bestanden) und es war also augenscheinlich ein tiefgreifender

Zerfall des Moleküls eingetreten. Ich komme auf diesen Punkt noch einmal zurück.

Nicht wesentlich andere Resultate erhielt ich, als ich, vom Methylglyoxalin ausgehend, dessen Jodäthyladditionsprodukt mit überschüssigem Kali zerlegte.

Die Verbindung $(C_3H_3N)NCH_3 \cdot JC_2H_5$ krystallisirt beiläufig in ausgezeichneten, sehr zerfliesslichen Prismen. Die aus ihr dargestellten Salze $[(C_3H_3N \cdot NCH_3) \cdot JC_2H_5]_2 CdJ_2$, $[(C_3H_3N \cdot NCH_3) \cdot C_2H_5Cl]_2 PtCl_4$, $[(C_3H_3N \cdot NCH_3)C_2H_5Cl]_2 ZnCl_2$ sind den erst beschriebenen, vom Aethylglyoxalin abgeleiteten ungemein ähnlich, zum Theil zeigten sie aber einen niedrigeren Schmelzpunkt.

Sehr wesentlich verschieden sind die beiden Verbindungen $[(C_3H_3N)(NC_2H_5)(CH_3J)]$ und $[(C_3H_3N)(NCH_3)(C_2H_5J)]$ von dem gleich zusammengesetzten jodwasserstoffsäuren Oxaläthylin, dessen Jodcadmiumadditionsprodukt schwer erstarrt und schon unter 100^0 schmilzt, während das Oxaläthylin-Platinsalz sich oberhalb 200^0 unter Schwärzung zersetzt.

Da die Synthese des Methyl-Aethylglyoxalins unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen sich nicht schien vollziehen zu lassen, habe ich zunächst auf einem anderen, weniger Material erheischenden Wege zu entscheiden gesucht, ob das Oxaläthylin in naher Beziehung zum Glyoxalin steht, nämlich durch einen Vergleich der Bromsubstitutionsprodukte des Glyoxalins, Methylglyoxalins (= Oxalmethylin), Aethylglyoxalins einerseits, des Oxaläthylins und Chloroxaläthylins andererseits.

Vom Glyoxalin weiss man durch Wyss, dass es beim Bromiren in einen Körper von saurem Charakter, das Tribromglyoxalin, $C_3Br_3N \cdot NH$, übergeht. Entsprechende Tribromsubstitutionsprodukte sind vom Methyl- und Aethylglyoxalin zu erwarten, falls diese Basen sich aus Glyoxalin durch Vertretung von Wasserstoff, der am Stickstoff steht, durch Methyl- und Aethylradicale bilden.

Wenn nun das Oxaläthylin von einem im (C_3H_3) -Rest methylirten Glyoxalin abstammt, so darf es nur ein Dibrom-, das Chloroxaläthylin sogar nur ein Monobromsubstitutionsprodukt liefern, wie das ein Blick auf die folgenden Formeln, in denen die leicht vertretbaren Wasserstoffatome durch den Druck hervorgehoben sind, zeigt:

Glyoxalin: $(C_3H_3N)NH$;

Aethylglyoxalin: $(C_3H_3N)NC_2H_5$.

Oxalmethylin: $(C_3H_3N)NCH_3$;

Oxaläthylin: $[C_3H_2(CH_3)N]NC_2H_5$.

Chloroxaläthylin: $[C_3HCl(CH_3)N]NC_2H_5$.

Enthält indess im Oxaläthylin, $C_4H_5N \cdot NC_2H_5$, das Radical C_4H_5 keine CH_3 -Gruppe, sondern nur CH - und CH_2 -Gruppen, so

lässt sich erwarten, dass beim Bromiren, so gut wie im Oxalmethylin, mindestens drei Wasserstoffatome durch Brom vertreten werden. Der Versuch ergab Folgendes:

Methylglyoxalin (Oxalmethylin) wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in die Lösung tropfenweise Brom eingetragen. Es schied sich bald ein schweres Oel aus. Mit dem Bromzusatz wurde solange fortgefahren, bis in der über dem Oel befindlichen Flüssigkeit durch das Brom keine Trübung mehr erzeugt wurde. Nunmehr wurde das ausgeschiedene Oel mit verdünnter Natronlauge, dann mit Ammoniak so lange gewaschen, bis es zu einer harten krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde aus Alkoholäther umkrystallisirt und so in Form weisser, bei 88—89° schmelzender Krystalle erhalten, welche einen Gehalt von 75.59 pCt. Brom zeigten. Die Verbindung ist mithin nichts anderes als Tribrom-Methylglyoxalin (für welches sich 75.20 pCt. Brom berechnen) und identisch mit dem Produkt, welches Wyss¹⁾ durch Umsetzung von Tribromglyoxalin-Silber mit Jodmethyl erhielt.

Aethylglyoxalin, in ganz entsprechender Weise behandelt wie die Methylverbindung, gab ein ganz besonders schön krystallisirendes Tribromsubstitutionsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 61—62° lag. Auch diese Verbindung wurde von Wyss aus dem eben erwähnten Silbersalz und Jodäthyl erhalten.

Beiläufig sind die beiden Tribromverbindungen $C_3Br_3N \cdot NCH_3$ und $C_3Br_3N \cdot NC_2H_5$ unlöslich in kaltem Wasser und in Alkalien, aber löslich in heisser concentrirter Salzsäure. Ammoniak fällt aus dieser Lösung die Verbindungen wieder aus.

Oxaläthylin nimmt Brom in schwefelsaurer Lösung sehr leicht auf²⁾. Das sich abscheidende Oel, zur Zerstörung entstandener Polybromide mit Alkali gewaschen, wird farblos und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. Die abgepressten und gereinigten Krystalle zeigten einen Gehalt von 60.09 pCt. Brom, während sich für Bibromoxaläthylin 59.66 pCt. Brom berechnen.

Das Bibromoxaläthylin hat ziemlich stark basische Eigenschaften. In Säuren ist es leicht löslich, in Wasser und Alkalien unlöslich. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein leicht lösliches, gut krystallisirendes Platinsalz.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.80	20.44 pCt.

Der Schmelzpunkt der freien wurde bei 38° gefunden. Ueber das Verhalten des Chloroxaläthylin gegen Brom ist bereits früher

¹⁾ Diese Berichte X, 1372.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 304.

ausführlich berichtet¹⁾. Diese Base enthält nur noch ein durch Brom direkt substituierbares Wasserstoffatom.

Durch die eben mitgetheilten Thatsachen gewann — gemäss des oben Entwickelten — die Ansicht wesentlich an Halt, dass das Oxaläthylin Methyl-Aethyl-Glyoxalin, $C_3H_2(CH_3)N.NC_2H_5$ ist.

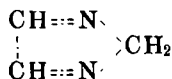
Ferner ist aber durch den Nachweis, dass durch Methyliren und Aethyliren des Tribromglyoxalin dieselben Produkte entstehen, die sich beim Bromiren von Methyl- und von Aethyl-Glyoxalin bilden, der nicht unwichtige Beweis dafür geliefert, dass bei der direkten Einführung von Kohlenwasserstoffradikalen in das Glyoxalin eine Umlagerung irgend welcher Art nicht stattfindet.

So spitzt sich also die Frage nach der näheren Constitution der Oxaline jetzt ganz zu der Frage zu, welche gegenseitige Verknüpfung man für die Kohlenstoff- und Stickstoffatome im Glyoxalin anzunehmen hat.

In meiner letzten Veröffentlichung²⁾ habe ich nun für das Glyoxalin eine Formel in Betracht gezogen, welche eine einfache Erklärung für die Bildung von Methylglyoxalin aus Dimethyloxamid erlaubt, habe jedoch ausdrücklich bemerkt, dass ich jene Formel nur aufstelle, um hervortreten zu lassen, auf welche Punkte ich bei weiterem Arbeiten meine Aufmerksamkeit richten würde, dass ich aber die Frage nach der Constitution jener Verbindungen für noch nicht spruchreif betrachte³⁾.

Seit jener meiner letzten Mittheilung sind nun von anderer Seite Ansichten über die Bindung der Atome im Glyoxalin geäussert worden.

Zunächst machte Hr. Radziszewsky⁴⁾ auf die Analogie aufmerksam, welche zwischen Lophin und Glyoxalin in der Zusammensetzung existirt und schrieb dem Glyoxalin die Formel



zu. Diese Formel hält er auch in einer kürzlich erschienenen⁵⁾ Abhandlung aufrecht.

Dass diese Formel nun, welche das Glyoxalin als tertiäre Base hinstellt, unhaltbar ist, dass dem von Hrn. Radziszewski ausgesprochenen Verlangen, man solle nach ihr die Formeln der Oxaline

1) Ann. Chem. Pharm. 214, 283.

2) Ann. Chem. Pharm. 214.

3) Ann. Chem. Pharm. 323, 327.

4) Diese Berichte XV, 1494.

5) Diese Berichte XV, 2706.

modeln, also auch nicht nachgegeben werden kann, scheint mir auf der Hand zu liegen.

Wie aus den Versuchen von W y s s schon hervorging und wie meine Versuche weiter gezeigt haben, ist das Glyoxalin keine tertiäre, sondern eine secundäre Base, in der sich mit grosser Leichtigkeit ein Wasserstoffatom gegen Kohlenwasserstoffradikale austauschen lässt, während bei der Destillation der vom Glyoxalin abgeleiteten Ammoniumbasen nur sehr schwer homologe Glyoxaline zu entstehen scheinen.

Wie leicht die direkte Substitution eines Wasserstoffatoms im Glyoxalin erfolgt, davon kann man sich besonders gut bei der Darstellung von Benzylglyoxalin überzeugen.

Wird (natürlich in genauem Verhältniss) 1 Mol. Glyoxalin mit 1 Mol. Benzylchlorid schwach erwärmt, so erfolgt die Vereinigung der Bestandtheile unter stürmischer Reaction. Das entstandene Reaktionsprodukt wird nun in Wasser gelöst, etwa noch vorhandene Spuren von Benzylchlorid mit Wasserdämpfen abgetrieben und der wässrige Rückstand alkalisch gemacht. Es fällt sofort ein schweres Oel, das abgehoben und rectificirt alsbald sich als reines Benzylglyoxalin, $(C_3H_3N)NCH_2C_6H_5$, erweist. Diese Base siedet um 310° und erstarrt beim Erkalten sofort zu einer prachtvollen Krystallmasse, die bei $70-71^{\circ}$ schmilzt. Die freie Base ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen in kaltem Wasser ganz unlöslichen, hellgelben Niederschlag, der aus alkoholischer Salzsäure gut umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $(C_{10}H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	27.08
	26.75 pCt.

Diesem für die secundäre Natur des Glyoxalins so deutlich sprechenden Versuch steht ferner die Thatsache zur Seite, dass das Glyoxalin beim Kochen mit Anilinchlorhydrat Ströme von Ammoniak abgiebt (es entsteht dabei eine feste, in Wasser unlösliche Base, die nicht näher untersucht wurde), und dass eine wässrige Lösung desselben beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt.

Aber selbst wenn man diese beweisenden Versuche ganz ignort, so geht schon aus einem Vergleich der physikalischen Eigenschaften des Glyoxalins und Methylglyoxalins zur Genüge hervor, dass das Glyoxalin eine secundäre Base ist.

Der Siedepunkt des Glyoxalins fällt bei der Einführung von Methyl nach der gewöhnlichen Methode um fast 70° . Es ist mir nun aus der Literatur kein einziger Fall bekannt, in dem durch Einführung einer Methylgruppe (oder überhaupt eines einwerthigen Kohlenwasserstoffradicals) an Stelle von Wasserstoff, der an Kohlenstoff gebunden ist, eine irgend wie erhebliche Erniedrigung des Siedepunktes statt-

findet.¹⁾ Hingegen sind die Fälle häufig, wo durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten an Stelle von Wasserstoff, der an andere Elemente, namentlich auch an Stickstoff, gebunden ist, eine sehr erhebliche Siedepunktserniedrigung sich constatiren lässt. Ich führe nur zwei Beispiele an:

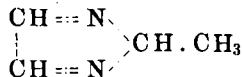
	Siedepunkt	Differenz
Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$	310° . . .	} 28°
Methyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2NCH_3$	282° . . .	
Succinamid, $C_2H_4(CO)_2NH$	287—288°	} 55°
Methylsuccinamid, $C_2H_4(CO)_2NCH_3$	232—233°	

Wenn das Glyoxalin nun, trotzdem es eine Imidgruppe enthält, sich einigermaassen indifferent gegen Säurechloride und gegen salpetrige Säure verhält, so ist das nicht besonders auffallend. Mit Hülfe der letztgenannten Reagentien kann man ja allerdings sehr charakteristische Reaktionen mit secundären Basen erzielen, welche ein Stickstoffatom enthalten. Hier handelt es sich aber um eine zwei Stickstoffatome haltende Base. Diese Verbindungen können diesbezüglich einen ganz anderen Charakter zeigen, wovon man sich schon überzeugen kann,

wenn man ein Amidin vom Typus $R \begin{matrix} \text{NHR} \\ \parallel \\ \text{NR} \end{matrix}$ studirt.

Hr. Radziszewski, dessen »auf irrtümlich verstandener Constitution des Glyoxalins basirende«²⁾ theoretische Anschauung nunmehr wohl genügend widerlegt ist, bereicherte unsere Kenntniss andererseits durch die Auffindung einer sehr werthvollen Thatsache³⁾, indem er nachwies, dass durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemenge von Glyoxal und Acetaldehyd eine Base, $C_4H_8N_2$, entsteht, die er auf Grund ihrer Eigenschaften für identisch mit dem von Schulze und mir entdeckten Paraoxaldehylin erklärt.

Indem Hr. Radziszewski aber der von ihm gefundenen Base die Formel



¹⁾ Die Fälle, in denen dabei überhaupt ein Fallen des Siedepunkts eintritt, sind nicht nur sehr zu zählen, sondern es lässt sich dafür dann auch eine ganz bestimmte Erklärung finden, z. B. siedet der Aethylenalkohol bei 197.5°, der methyilirte Aethylenalkohol, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---CH}(\text{OH})\text{---CH}_3$, bei 188—189°. Hier ist das Fallen des Siedepunkts augenscheinlich dadurch bedingt, dass in Folge der stattgefundenen Methylierung eine Hydroxylgruppe in die Mitte des Moleküls rückt, wodurch bekanntlich vielfach ein Sinken des Siedepunkts veranlasst wird. Das isomere Trimethylenglycol siedet bei 216°. Der Siedepunkt des äthylirten Aethylenalkohols, $\text{CH}_2(\text{OH})\text{---CH}(\text{OH})\text{---CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, liegt schon bei 191—192° u. s. f.

²⁾ Diese Berichte XV, 2707.

³⁾ l. c.

zuschreibt, stellt er uns vor die Alternative, diese Formel oder die behauptete Identität der Base mit Paraoxalmethylin für irrthümlich erklären zu müssen, denn wir haben mehrfach ausdrücklich angegeben, dass das Paraoxalmethylin keine tertiäre Base ist¹⁾, und ich werde sogleich definitive Beweise für die Richtigkeit dieser Angabe liefern.

Da nun an der Identität jener auf verschiedenem Wege gewonnenen Verbindungen nach den vorliegenden Angaben kaum wird gezweifelt werden können, so liegt der Irrthum Hrn. Radziszewski's in der Auffassung der Constitution des Paraoxalmethylins. In der That ist es gar nicht einzusehen, warum aus jener interessanten Synthese aus Glyoxal und Aldehyd, wie Hr. Radziszewski meint, »zur Genüge erhellen soll«, dass dem Körper die ihm von Hrn. Radziszewski zugeschriebene Constitution zukommt, während doch die betreffenden Condensationsvorgänge auf die verschiedenste Weise verlaufen können!

Gemäss meiner früher ausgesprochenen Absicht habe ich inzwischen nun mit dem Paraoxalmethylin mich weiter beschäftigt und bin heute in der Lage, einige neue und für die Beurtheilung der Natur jener Base sehr wesentliche Thatsachen mitzuthellen.

Das Paraoxalmethylin erhielt ich zuerst durch Spaltung aus dem Oxaläthylin, und von vorn herein ist von mir unmissverständlich, sogar an der Hand interemistisch angenommener Strukturformeln²⁾, darauf hingewiesen worden, dass das Paraoxalmethylin u. a. die dem Oxaläthylin zu Grunde liegende Base sein könne, welche durch Aethylirung dann natürlich in jenes übergehen muss. Da ich gleichzeitig die Aehnlichkeit des Paraoxalmethylins mit dem Glyoxalin erkannte, stellte ich damals Versuche an, um aus Oxalmethylin das Glyoxalin selbst zu gewinnen³⁾, statt dessen wurde aus dem Oxalmethylin aber auch nur das isomere Paraoxalmethylin erhalten. Da nun die weiteren Versuche lehrten, dass das Oxalmethylin = Methylglyoxalin, $(C_3H_3N)NCH_3$, sei, so lag für mich der Gedanke nahe, dass letzteres, sowie seine höheren Homologen, Aethylglyoxalin u. s. w. durch erhöhte Temperatur eine molekulare Umlagerung in eine secundäre Base erleiden möchten, ähnlich wie nach den grundlegenden Versuchen von A. W. Hofmann Toluidin aus Methylanilin entsteht.

Diese Annahme hat sich vollkommen bestätigt. Beim Hindurchleiten durch eine kurze, zur Rothgluth erhitzte Glasröhre

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 305.

²⁾ Vgl. diese Berichte XIV, 426, und Ann. Chem. Pharm. 214, 326. Wenn dem gegenüber in seiner letzten Mittheilung, diese Berichte XV, 2707, Hr. Radziszewski den Gedanken, dass Aethylparaoxalmethylin = Oxaläthylin sein könne, wie es scheinen will, als neu für sich in Anspruch nimmt, so hat er wohl die citirten Stellen übersehen.

³⁾ Diese Berichte XIV, 427. — Ann. Chem. Pharm. 214, 317.

kann man die alkylirten Glyoxaline, $(C_3H_3N)NR$, in isomere Verbindungen von ganz anderen Eigenschaften umwandeln.

Die Reaktion verläuft sehr glatt. Als Nebenprodukt entsteht jedoch bei derselben in allen Fällen Blausäure.

Es wird zweckmässig sein, die durch Umlagerung aus den Glyoxalinen erhältlichen Verbindungen als Paraglyoxaline zu bezeichnen, also das aus dem Methylglyoxalin entstehende Paramethylglyoxalin, das aus dem oben beschriebenen Aethylglyoxalin gebildete Paramethylglyoxalin u. s. w. zu nennen.

Das Paramethylglyoxalin ist natürlich identisch mit Paraoxalinmethylin, und darin liegt ein neuer Beweis für die Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin. Das in langen Nadeln krystallisirende Platinsalz der bei 136° schmelzenden Base $C_4H_6N_2$ ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	34.16	34.15 pCt.

Die Bildungsweise des Paramethylglyoxalins lässt kaum eine andere Interpretation zu als die, dass es ein methylirtes Glyoxalin



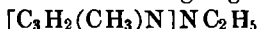
ist, d. h. die secundäre Base, aus welcher sich, gemäss meinen früheren und den oben mitgetheilten Versuchen, durch Aethyliren das Oxaläthylin muss gewinnen lassen.

Das Paramethylglyoxalin wurde nun mit 1 Molekül Jodäthyl in ätherischer Lösung auf 100° erhitzt, nach stattgehabter Reaktion der Aether verjagt, die rückständige Masse mit concentrirter Kalilauge versetzt und die alkalische Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. In das Chloroform ging eine Substanz, die bei der Rektification zuerst ein Oel vom Siedepunkt des Oxaläthylins lieferte. Dann stieg das Thermometer schnell sehr hoch und die übergehenden Antheile erstarrten krystallinisch. Letztere bestanden aus einem Jodid, das durch Kali nicht direkt zersetzbar war, also aus einem Ammoniumjodid. Das erhaltene Oel wurde in Salzsäure gelöst und in ein Platinsalz verwandelt. Das schön krystallisirende Salz gab bei der Analyse genau für Oxaläthylin stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.19	31.28 pCt.

Beim Erhitzen bis etwas über 200° zersetzt sich das Salz zu einer tiefschwarzen Masse, indem es sein Volum dabei um das Mehrfache vergrössert. Dasselbe charakteristische Verhalten zeigt das Platinsalz des Oxaläthylins aus Diäthyloxamid. Die Identität beider, auf ganz verschiedenem Wege erhaltenen Verbindungen ist somit mehr

als wahrscheinlich gemacht und für das Oxaläthylin die oben gegebene und früher von mir schon in Betracht gezogene Formel



gesichert.

Das Paraäthylglyoxalin, $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$, ist eine prachtvoll krystallisierende Substanz, die etwas höher siedet, aber niedriger schmilzt (bei $76-77^\circ$) als das Paramethylglyoxalin. Das leichtlösliche Platinsalz krystallisirt in vorzüglich ausgebildeten Prismen oder Platten.

	Berechnet	Gefunden
Pt	32.63	32.45 pCt.

Es war zu erwarten, dass diese Base, $[\text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}]\text{NH}$, die dem Oxalpropylin zu Grunde liegende Verbindung sei, wenn dem Oxalpropylin und Oxaläthylin eine analoge Constitution zuzuschreiben ist.

Gleiche Moleküle Paraäthylglyoxalin und Brompropyl wurden daher durch Erhitzen auf 120° vereinigt. Aus dem entstandenen, in Wasser leicht löslichen Salz konnte durch Kali eine Base abgeschieden werden, welche zwischen $229-234^\circ$ siedete, mit Wasser mischbar war und sich auch sonst dem Oxalpropylin ähnlich verhielt.

Die Analyse des gut krystallisirten Platinsalzes ergab:

Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
28.63 pCt.	28.61 pCt.

Ebenso wurde ein krystallisirtes, unter 100° schmelzendes Zinkdoppelsalz gewonnen, das mit dem entsprechenden des Oxalpropylins aus Dipropylloxamid noch näher verglichen werden soll.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass das Paraäthylglyoxalin sich als identisch erweisen wird mit der Verbindung, welche Hr. Radziszewski aus einem Gemisch von Glyoxal, Propylaldehyd und Ammoniak erhielt¹⁾, deren Eigenschaften aber noch nicht näher angegeben worden sind. Hr. Radziszewski nennt letztere Verbindung »Paraoxaläthylin«, obgleich dieselbe, weder was die Formel, noch was die Constitution betrifft, mit dem Oxaläthylin etwas zu thun haben kann (s. unten). Es erklärt sich diese Bezeichnung wohl aus den ganz abweichenden Ansichten, welche Hr. Radziszewski bezüglich der Constitution des Oxaläthylins den meinigen gegenüber hat. Trotzdem dürfte sich aber doch, wenn die oben ausgesprochene Vermuthung richtig ist, dass die genannten Basen identisch sind, die Ansicht Hrn. Radziszewski's bewahrheiten, dass er aus seinem »Paraoxaläthylin« Oxalpropylin erhält.

Parapropylglyoxalin scheint sich schon weniger glatt zu bilden, als die niederen Homologen, wie ja mit wachsendem Kohlenstoffgehalt der Seitenketten die Möglichkeit der Abspaltung von Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2078.

wasserstoff bei erhöhter Temperatur wohl zunehmen muss. Ein festes Umwandlungsprodukt wurde bei dem Durchleiten von Propylglyoxalin durch eine glühende Röhre nicht erhalten. Die höchst siedenden Antheile der gewonnenen Flüssigkeit gaben ein Platinsalz, dessen Analyse auf Parapropylglyoxalin nur annähernd stimmende Zahlen gab.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.14	30.09 pCt.

Zu einer näheren Untersuchung reichte das vorerst gewonnene Material nicht aus.

Interessant wird es sein, zu versuchen, wie Isopropylglyoxalin sich beim Erhitzen verhält und ob das eventuell entstehende Paraisopropylglyoxalin sich durch Condensation aus Glyoxal, Aceton und Ammoniak erhalten lässt.

Das Oxaläthylin, $[C_3H_2(CH_3)N]NC_2H_5$, giebt beim Erhitzen mit Aetzkalk Paramethylglyoxalin, $[C_3H_2(CH_3)N]NH$, unter Aethylenabspaltung. Es war möglich, dass es beim Erhitzen für sich in Paraäthylmethylglyoxalin, $[C_3H(CH_3)(C_2H_5)N]NH$, sich verwandelt welches man dann Paraoxaläthylin (s. o.) auch nennen könnte

Der Versuch hat anders entschieden.

Oxaläthylin liefert beim Hindurchleiten durch ein glühendes Rohr viel Blausäure, aber nur verhältnissmässig wenig hoch siedende Produkte. Diese letzteren erstarren beim Abkühlen und zeigen alle charakteristischen Eigenschaften des Paraoxalmethylins. Die so gewonnene krystallisirte Base wurde in das Platinsalz verwandelt, dessen Analyse ergab:

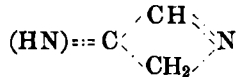
	Berechnet	Gefunden
für $(C_4H_6N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	34.16	34.42 pCt.

Es scheint demnach, als wenn in dem Glyoxalin-Radikal (C_3H_3) nur ein Wasserstoffatom sich leicht bei Pyrooperationen durch Kohlenwasserstoffradikale ersetzen liesse, doch wäre der Versuch etwa mit methylirtem Paramethylglyoxalin zu wiederholen.

Die Beziehungen der wichtigsten oben besprochenen Verbindungen zu einander lassen sich übersichtlich in folgenden Symbolen ausdrücken:

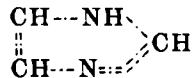
$C_3H_3N \cdot NH$ Glyoxalin	$C_3H_2(CH_3)N \cdot NH$ Paramethylglyoxalin	$C_3H_2(C_2H_5)N \cdot NH$ Paraäthylglyoxalin	$C_3H_2(C_3H_7)N \cdot NH$ Parapropylglyoxalin
$C_3H_3N \cdot NCH_3$ Methylglyoxalin (Oxalmethylin)	$C_3H_2(CH_3)N \cdot NC_2H_5$ Oxaläthylin	$C_3H_2(C_2H_5)N \cdot NC_3H_7$ Oxalpropylin	
$C_3H_3N \cdot NC_2H_5$ Aethylglyoxalin			
$C_3H_3N \cdot NC_3H_7$ Propylglyoxalin.			

Die eben und die früher bezüglich der in Rede stehenden Basen mitgetheilten Thatsachen lassen sich nun, wie gezeigt wurde, gar nicht mit der von Hrn. Radziszewski vorgeschlagenen rationellen Glyoxalinformel, nicht gut mit der früher von Wyss und der später von Lubavin aufgestellten ¹⁾ in Einklang bringen, sie lassen sich aber gleich gut deuten, wenn man für das Glyoxalin die Formel



annimmt, welche ich neulich in Betracht gezogen habe, oder die, welche neuerdings Hr. Japp ²⁾, ohne selbst für die Frage, um welche es sich handelte, direkt experimentelles Material zu liefern, als die richtige bezeichnet und auf Grund welcher er dann in einer neueren Abhandlung ³⁾ folgerichtig die Formeln für das Oxyalmethylin u. s. w. aufbaut.

Hr. Japp basirt seine der Berücksichtigung sehr werthe Formel:



auf die von Radziszewski hervorgehobene Analogie zwischen Glyoxalin und Lophin. Ist diese Analogie thatsächlich vorhanden ⁴⁾, dann ist die Japp'sche Formel wahrscheinlich die richtige, da nach den schönen Untersuchungen des englischen Chemikers die Constitution des Lophins als die einer Anhydrobase ziemlich klar liegt.

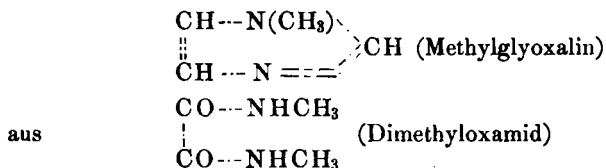
Was, wie Hr. Japp übrigens selbst hervorhebt, gegen seine Glyoxalinformel spricht, ist die Schwierigkeit, die glatte Bildung von einer Verbindung:

¹⁾ Ich möchte hier noch einen Irrthum Hrn. Radziszewski's, wenn auch nur, weil er für die Sache ohne Belang ist, ganz beiläufig berichten, nämlich den (diese Berichte XV, 2706), dass die von Wyss s. Z. (übrigens auf Grund der damals bekannten Thatsachen ganz folgerichtig) als möglich bezeichnete Constitutionsformel für das Glyoxalin von Lubavin, Wallach u. A. »acceptirt« sei. Abgesehen davon, dass ich mich bis heute noch für keine Formel für das Glyoxalin entschieden habe, ist zu bemerken, dass sowohl die von Lubavin als auch die von mir in Diskussion gezogene Formel von der Wyss'schen verschieden ist. Hätte man aber heut nur zwischen der von Wyss und der von Radziszewski vorgeschlagenen Formel die Wahl, so würde man ersterer den Vorzug geben müssen, weil sie der secundären Natur des Glyoxalins Rechnung trägt.

²⁾ Diese Berichte XV, 2418.

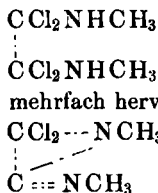
³⁾ Journ. of Chem. Soc. 1883, 1.

⁴⁾ Ich bin beiläufig in Begriff zu versuchen, ob sich aus Brombenzol und Tribromglyoxalin synthetisch Lophin erhalten lässt.



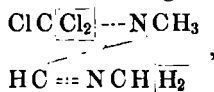
zu erklären. Die Umsetzung der Oxamide mit Phosphorpentachlorid führt nun glatter zu Oxalinen, als die Umsetzung von Glyoxal mit Ammoniak zu Glyoxalin (wobei bekanntlich grosse Mengen von Glycosin¹⁾ entstehen). So lange eine Formel aber über die wichtigste Bildungsweise eines Körpers keine ausreichende Auskunft giebt, darf sie doch keinesfalls ohne weiteres und ohne Beibringung der schlagendsten Beweise als die richtige angesehen werden, so plausibel sie auch sonst sein mag.

Ich möchte nun allerdings nachweisen, dass Hr. Japp vielleicht etwas zu weit geht, wenn er die Zweifel an der Zulässigkeit seiner Formel in die Worte²⁾ kleidet: »es trifft dieselbe der Vorwurf, nicht irgend eine Erklärung für die Thatsache der Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin zu liefern«. Es lässt sich nämlich das Zustandekommen einer Verbindung von obiger Formel aus Dimethyloxamid doch erklären, wenn man Folgendes annimmt. Erwiesenermaassen erzeugt Phosphorpentachlorid aus Dimethyloxamid zunächst das Tetrachlorid,

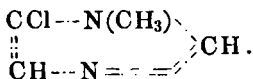


Aus diesem kann, wie ich mehrfach hervorgehoben habe, das Chlorid

durch Salzsäureabspaltung sich bilden. Nimmt man nun an, dass die nascirende Salzsäure die Bindung der beiden mit einander verknüpften Kohlenstoffatome unter Addition von 1 Molekül Salzsäure sprengt, so käme man z. B. zu folgender Verbindung:



welche durch Austritt von 2 Molekülen Salzsäure an den durch Punkte markirten Stellen liefern könnte:

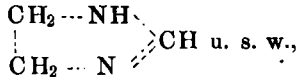


¹⁾ Das Glycosin dürfte in ähnlichen Beziehungen zum Glyoxalin stehen, wie das Dioxaläthylin zum Oxaläthylin.

²⁾ Diese Berichte XV, 2420.

Man kann den Reaktionsverlauf natürlich auch noch etwas anders fassen. Ich verzichte indess vollkommen auf eine weitere theoretische Discussion in dieser Richtung und auf das Hervorheben der Consequenzen, welche aus der oben entwickelten Formulierung sich ergeben würden, bis sicherere Grundlagen für die Annahme einer bestimmten Glyoxalinformel gewonnen sind. Diese Grundlagen können aber uns durch das Experiment geschafft werden.

Um weiteres Material für die Beurtheilung der Frage zu gewinnen, bin ich in Begriff, einerseits die Amidine (Anhydrobasen) des Aethylen-diamins, wie



zu bereiten, andererseits das Verhalten von Aldehyden zum Aethylen-diamin zu studiren. Jene Amidine sollten sich leicht in Verbindungen verwandeln lassen, welche die Formel haben, welche Hr. Japp dem Glyoxalin zuschreibt¹⁾.

Ferner werde ich fortfahren, die Spaltungsprodukte der Oxaline und Glyoxaline zu studiren. In letzterer Hinsicht möchte ich schon heut auf die oben bereits angedeutete Thatsache aufmerksam machen, dass die beständigen tertiären Glyoxalinbasen sehr unbeständig werden, wenn man Alkyljodid zu ihnen addirt. Das so beständige, sein Chloratom so fest bindende Chloroxaläthylin z. B. zerfällt nach der Addition zu Jodäthyl schon beim schwachen Kochen mit Kali unter Abspaltung von Aethylamin und Herausgehen des Chlors.

Nachschrift. In Begriff, die vorstehende Arbeit einzusenden, erhalte ich das letzte Heft der »Berichte«, welches (S. 284) einen neuen Aufsatz von Hrn. Japp über die Constitution der Glyoxaline und Oxaline enthält. Auch in diesem werden eigene Experimentaluntersuchungen nicht mitgetheilt und ebensowenig wird eine Erklärung für die Bildung des Methylglyoxalins aus Dimethyloxamid versucht. Wie weit ich mit den anderen Orts schon im Wesentlichen von ihm mitgetheilten theoretischen Ansichten des Hrn. Verfassers übereinstimme, ergibt sich aus dem Vorstehenden.

¹⁾ Man sollte auch meinen, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung $\begin{array}{c} \text{CHNH} \\ \parallel \\ \text{CHN} \end{array} \diagrightarrow \text{CH}$, sich leicht müsse in Aethylen-diamin überführen lassen.