

152. Br. Radziszewski: Ueber einige neue Glyoxaline.

(Eingegangen am 26. März.)

Vor Kurzem habe ich gezeigt, dass Glyoxalin das erste Glied einer ganzen Reihe homologer Körper $C_nH_{2n-2}N_2$ ist, die durch Einwirkung von Ammoniak auf eine Mischung von Glyoxal und Aldehyde oder durch Einwirkung der Verbindungen $C_nH_{2n+2}-CH \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ auf Glyoxal entstehen. Heute erlaube ich mir weitere drei Glieder dieser Reihe kurz zu beschreiben.

Glyoxalisobutylin, $C_6H_{10}N_2$. Eine Lösung von Glyoxal, vermischt mit einer alkoholischen Lösung von Isobutylaldehyd, wird mit Ammoniak gesättigt. Das Ganze überlässt man alsdann eine gewisse Zeit der Ruhe, dampft im Wasserbade ab und fraktionirt den trockenen Rest. Die bei 240—265° C. siedende Fraktion erstarrt fast gänzlich und nach dem Ausdrücken zwischen Fließpapier und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser stellt sie einen Körper von obiger Formel vor. Es ist somit Glyoxalisobutylin ein fester, bei 129° C. schmelzender, leicht in Alkohol und Benzol löslicher Körper. Am schönsten krystallisirt es aus kochendem Wasser. Nach Erkalten einer solchen Lösung entstehen auf ihrer Oberfläche Oeltropfen, die jedoch alsbald fest werden und an deren Unterseite sich schöne, glänzende, manchmal einige Centimeter lange Nadeln bilden. Diese Krystalle, zwischen Fließpapier ausgedrückt, verlieren ihre Durchsichtigkeit und zerfallen in weisse, sehr kleine Nadeln. Das Platinsalz dieser Base ist in Wasser sehr leicht löslich, aus welchem es schön krystallisirt.

Glyoxalisomylin, $C_7H_{12}N_2$, kann mit Leichtigkeit in folgender Weise erhalten werden. Die krystallinische Verbindung von Valeraldehyd und Ammoniak wird in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen, durch Neutralisation mit Baryumcarbonat möglichst von Säuren befreiten Glyoxallösung in kleinen Portionen versetzt. Die hier stattfindende Reaktion ist sehr stürmisch. Das erhaltene Produkt wird eingedampft und der Rest der Destillation unterworfen. Der zwischen 250—270° C. übergehende Antheil wird nach vollkommenem Abkühlen fest. Man drückt ihn nun stark zwischen Fließpapier und krystallisirt aus kochendem Wasser, in dem er schwer löslich ist, um.

Glyoxalisomylin krystallisirt aus Wasser in Form von schönen, glänzenden, abgeplatteten, etwas umgebogenen (säbelartigen) Nadeln und schmilzt bei 120—121° C. Sein Platindoppelsalz ist in Wasser schwieriger als das der vorigen Base löslich, krystallisirt aber aus wässrigen Lösungen in schönen, federbuschartig gruppirten Krystallnadeln.

Glyoxalisoönanthylin, $C_9H_{16}N_2$. Oenantholammoniak wird in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Glyoxallösung versetzt. Das erhaltene Produkt muss mehrmals destillirt werden, bis man einen festen, in Wasser unlöslichen, schwer in Aether, aber leicht in Alkohol löslichen Körper erhält, der in dünnen, glänzenden, warzenartig gruppirten Nadeln krystallisirt und bei $84^{\circ}C$. schmilzt.

Näheres über diese drei Verbindungen, ihre Salze und Derivate werde ich in Bälde nach Beschreibung neuer, namentlich aus ungesättigten Aldehyden erhaltenen Glyoxaline veröffentlichen.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir erlaubt noch einige Worte über die Constitution dieser Körper zu sagen. Im 4. Hefte der diesjährigen Berichte S. 534 veröffentlicht Hr. O. Wallach eine neue interessante Arbeit »Ueber Glyoxaline und Oxaline«. Aus den am Ende des Aufsatzes angeführten theoretischen Betrachtungen wie auch aus der ganzen Discussion erhellt: 1) dass die bisherige Anschauungsweise, Glyoxalin enthalte drei direkt mit einander verbundene Kohlenstoffatome, als überwunden angesehen werden kann, indem auch Hr. Wallach geneigt ist, einer derartigen Constitution derselben beizustimmen, in welcher zwei Kohlenstoffatome mit dem dritten mittelst zweier Stickstoffatome verbunden sind. 2) Kann man schon jetzt als bewiesen annehmen, dass Glyoxalin, seine Homologen und die Oxaline, mit deren Entdeckung Hr. Wallach unsere Wissenschaft bereicherte, ein Kohlenstoffatom enthalten, welches direkt mit zwei Stickstoffatomen verbunden ist.

Ich kann nicht umhin zu behaupten, dass zur Erklärung dieser beiden Punkte meine Arbeiten viel beigetragen haben. Es bleibt nur noch eine sehr wichtige Frage offen, nämlich ob in diesen Körpern die Gruppe $C::C$ oder aber die Gruppe $C---C$ vorhanden? Im ersten Falle wäre nur die Formel des Hrn. Japp einzig möglich und man müsste diese Körper zu den Amidinen rechnen; im letzteren aber hätte die von mir aufgestellte Formel trotz der Schwierigkeiten gewissen Vorrang. Bis jetzt kennen wir keine Thatsache, die für das wirkliche Vorhandensein der Gruppe $C::C$ in diesen Körpern spräche. Andererseits lässt sich nicht leugnen, dass die letzte Arbeit des Hrn. Wallach viele wichtige Momente enthält, die sich nur mit Worten nicht bekämpfen lassen.

Vor Allem hat die schön durchgeführte, vergleichende Untersuchung der Einwirkung von Brom auf Oxaline grosse Beweiskraft. Deshalb werde ich baldmöglichst die Einwirkung von Brom auf Glyoxaläthylin (Paraoxaläthylin) in grösserem Maassstabe wiederholen. Hier erwähne ich nur, dass die Reaktion im Allgemeinen sehr complicirt zu sein scheint. Neben einem in Wasser und Alkohol schwer löslichen Körper, der, wie ich es schon angegeben, bei $258^{\circ}C$. schmilzt und etwa 75 pCt. Brom enthält, entsteht noch ein zweiter Körper, welcher sich leicht in Alkohol löst, bei $220^{\circ}C$. schmilzt und Bibrom-

glyoxaläthylin zu sein scheint, obwohl eine einzige bis jetzt ausgeführte Elementaranalyse keine genau stimmenden Zahlen ergab (gefunden C = 21.00 pCt., H = 2.27 pCt.; wogegen Bibromglyoxaläthylin C = 20.00 pCt. und H = 1.95 pCt. verlangt). Endlich in der restirenden Flüssigkeit (nach Abfiltriren des Niederschlages) habe ich eine beträchtliche Menge Blausäure constatirt. Dieser Umstand war auch Ursache, dass ich, in meiner letzten Notiz (diese Berichte XVI, 492) über diesen Gegenstand sprechend, sagte: »falls solche wirklich Substitutionsprodukte sind.«

Da nun durch die schöne Arbeit Wallach's die Bromprodukte eine besondere Wichtigkeit erhalten, möchte ich mir das Vorrecht nochmaligen Studiums der Einwirkung von Brom auf Glyoxaläthylin reserviren. Auch kann ich nicht unerwähnt lassen, dass man bei Einwirkung von Brom auf Glyoxalin eine Flüssigkeit erhält, die nach Ausscheidung von $C_3HBr_3N_2$ zwar frei von Blausäure ist, allein, mit Kalilauge versetzt, grosse Mengen Ammoniak liefert.

Lemberg, Chem. Universitäts-Laboratorium, 22. März 1883.

153. Jul. Philipp: Ueber unterphosphorsaures Silber.

(Eingegangen am 27. März.)

Die durch langsame Oxydation des Phosphors an feuchter Luft entstehende Flüssigkeit galt bisher als die einzige Quelle für die Gewinnung der von Salzer¹⁾ entdeckten und genauer untersuchten Unterphosphorsäure. Vor Kurzem theilte J. Corne²⁾ mit, dass diese Säure auch gleichzeitig mit Phosphorsäure und phosphoriger Säure entstehe, wenn Phosphor mit einer Lösung von Kupfernitrat erwärmt wird und empfahl eine auf diese Reaktion gegründete Darstellungsmethode für Unterphosphorsäure und deren Salze. Dies veranlasst mich, auf eine ähnliche einfache Reaktion hinzuweisen, welche für den Zweck der Darstellung vielleicht weniger geeignet sein dürfte, aber insofern einiges Interesse beansprucht, als bei derselben die interessante, lange Zeit von den Chemikern übersehene Säure in ziemlich bedeutender Menge entsteht und sich sofort zu erkennen giebt, ohne dass mühevollen oder zeitraubenden Arbeiten behufs ihrer Isolirung nothwendig wären.

¹⁾ Salzer, Ann. d. Chem. und Pharm. CLXXXVII, 322; CXCIV, 28; CCXII, 1.

²⁾ Chemisches Centralbl. 1882, 611 aus: Journ. Pharm. Chim. [5] 6. 123.