

408. Eduard Buchner: Ein Isomeres des Glyoxalins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das directe Additionsproduct von Diazoessigäther und Acetylen-dicarbonsäureäther liefert beim Verseifen eine Tricarbonsäure, welche bei höherer Temperatur sämmtliche Carboxyle abspaltet ¹⁾. Man erhält eine als Kern der Acetylendicarbon-diazoessigsäure bereits kurz beschriebene Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_4N_2$.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult hatte keinen sicheren Aufschluss gegeben. Die grosse Beständigkeit des Körpers gestattete aber auch, eine Dampfdichtebestimmung im Diphenylamin-dampf nach V. Meyer auszuführen; die Substanz blieb hierbei vollkommen unzersetzt und krystallisirte nach dem Erkalten wieder in den charakteristischen farblosen Nadeln.

| | | |
|------------------|----------------------|----------|
| | Ber. für $C_3H_4N_2$ | Gefunden |
| Moleculargewicht | 68 | 70.6 |

Der Verbindung kommt also die Formel $C_3H_4N_2$ zu. Schmelzpunkt $69-70^\circ$, Siedepunkt $184-185^\circ$, 719 mm Druck (Bestimmung sowohl nach Pawlewski ²⁾ als nach Siwoloboff ³⁾). Die wässrige Lösung reagirt neutral ⁴⁾. Besitzt schwach basische Eigenschaften.

Das Pikrat fällt beim Vermischen der Aetherlösungen in feinen gelben Nadeln. Das salzsaure Salz, $C_3H_4N_2 \cdot HCl$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Verbindung in farblosen Prismen erhalten, die ausserordentlich hygroskopisch sind.

| | | |
|----|--------------------------------|------------|
| | Ber. für $C_3H_4N_2 \cdot HCl$ | Gefunden |
| Cl | 34.0 | 34.86 pCt. |

Das Chloroplatinat, $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen, die in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich sind. Dieselben zersetzen sich, ohne zu schmelzen. Bei 100° getrocknet gaben sie folgende Zahlen:

| | | |
|----|---|------------|
| | Ber. für $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt | 35.64 | 35.86 pCt. |

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Körpers $C_3H_4N_2$ einen weissen Niederschlag. Durch Silbernitrat wird bei Gegenwart von Ammoniak die farblose Silberverbindung,

¹⁾ Diese Berichte XXII, 846.

²⁾ Diese Berichte XIV, 88.

³⁾ Diese Berichte XIX, 794.

⁴⁾ Die frühere Angabe: Reaction schwach sauer ist auf die Anwesenheit von Spuren von Monocarbonsäure zurückzuführen.

$C_3H_3N_2Ag$, ausgefällt, welche auch in kochendem Wasser schwer löslich und sehr beständig ist.

| | |
|------------------------|------------|
| Ber. für $C_3H_3N_2Ag$ | Gefunden |
| Ag 61.7 | 61.75 pCt. |

Brom wird beim Eintragen in die ziemlich concentrirte wässrige Lösung des Körpers $C_3H_4N_2$ unter Zischen absorbirt. Erst nach Eintragen von nahezu einem Atom Brom auf ein Molekül der Verbindung tritt dauernde Färbung ein. Das Product lässt sich durch Aether entziehen und wird aus kochendem Wasser in glitzernden Blättchen von bromoformähnlichem Geruch erhalten. Schmp. 87—88°. Eine Brombestimmung liess erkennen, dass ein Atom Halogen in das Molekül eingetreten war. Die Verbindung ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und zwar mit neutraler Reaction. Durch Silbernitrat entsteht nur geringe Trübung; erst auf Zusatz von Ammoniak fällt ein weisser beständiger Niederschlag.

Jodmethyl wirkt auf den Körper $C_3H_4N_2$ weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein. Auch die Silberverbindung $C_3H_3N_2Ag$ muss mit Jodmethyl und Aether im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt werden. Dann extrahirt Aether ein farbloses Oel von starkem, an Pyridin erinnernden Geruch. Die wässrige Lösung desselben reagirt neutral. Eine Platinbestimmung im Chloroplatinat ergab, dass in der That die methylirte Verbindung $C_4H_6N_2$ vorlag.

| | |
|-----------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_4H_6N_2HCl)_2PtCl_4$ | Gefunden |
| Pt 33.9 | 34.25 pCt. |

Dieses Platinchloriddoppelsalz bildet orangerothe Prismen, welche bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Aetherlösung des Körpers $C_3H_4N_2$ entsteht sogleich eine grünlich gelbe Färbung. Nach kurzer Zeit fallen weisse Krystalle in geringer Menge aus, wahrscheinlich das salpetersaure Salz. Beim Verdampfen der Aetherlösung aber hinterbleibt eine farblose krystallinische Substanz, welche bei Wasserbadtemperatur nicht schmilzt. Dieselbe wurde noch nicht näher untersucht.

Acetylchlorid und besonders auch Benzoylchlorid wirken heftig unter starker Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf den Körper $C_3H_4N_2$ ein. Das Benzoylderivat konnte in farblosen Täfelchen von niederem Schmelzpunkt erhalten werden.

Die beschriebene Verbindung $C_3H_4N_2$ zeigt in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Glyoxalin, $C_3H_4N_2$, mit welchem sie isomer ist. Zu directem Vergleiche wurde letzteres dargestellt, wobei die von den früheren Autoren erwähnten Eigenschaften, soweit sie nachgeprüft wurden, bestätigt werden konnten. Der Uebersichtlichkeit

halber sind in der folgenden Tabelle einige der wichtigsten Merkmale des Glyoxalins und der isomeren Verbindung nebeneinandergestellt.

| | Glyoxalin, $C_3H_4N_2$ | Isomerer Körper, $C_3H_4N_2$ |
|------------------------------------|--|--|
| Schmelzpunkt | 91—92° | 69—70° |
| Siedepunkt | 263° | 184—185° |
| In Wasser | sehr leicht löslich, Reaction stark alkalisch | sehr leicht löslich, Reaction neutral |
| Salzsaures Salz | $C_3H_4N_2 \cdot HCl$ | $C_3H_4N_2 \cdot HCl$ |
| Platinchlorid-doppelsalz | $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ | $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ |
| Silberverbindung | $C_3H_3N_2Ag$ | $C_3H_3N_2Ag$ |
| Brom in wässriger Lösung | Tribromid, $C_3H_3N_2Br_3$ Schmp. 214° unlöslich in kaltem Wasser; ausgesprochene Säure | Monobromid Schmp. 87—88° löslich in kaltem Wasser; mit neutraler Reaction |
| Permanganat bei Gegenwart von Soda | sogleich Entfärbung | Entfärbung erst nach einer Viertelstunde. |

Die neue Verbindung $C_3H_4N_2$ besitzt, wie aus ihrer Entstehung und ihrer grossen Beständigkeit geschlossen werden kann, sehr wahrscheinlich eine ringförmige Constitution. Legen wir für das Glyoxalin

die von Japp¹⁾ aufgestellte Amidinformel $\begin{array}{c} HC-N \\ || \\ HC-NH \end{array} \diagup CH$ zu Grunde,

welche durch Untersuchungen von A. Wohl und W. Marckwald²⁾ neuestens an Berechtigung gewonnen hat, so ist es naheliegend, für den isomeren Körper eine Imidazolformel mit benachbarter Stellung

der Stickstoffatome $\begin{array}{c} HC=N \\ | \\ HC=CH \end{array} \diagup NH$ anzunehmen, d. h. die Verbindung

als das bisher unbekannte Pyrazol zu betrachten.

Die Richtigkeit dieser Vermuthung wird vielleicht zu prüfen sein, indem man Diamid z. B. auf Formylbrenztraubenäther einwirken lässt. So müsste auf synthetischem Wege zunächst die Pyrazolmonocarbonsäure und aus dieser das freie Pyrazol erhalten werden können.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2410 und XVI, 284.

²⁾ Diese Berichte XXII, 579 und gütige Privatmittheilung.