

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HJ$

Procente: C 39.28, H 5.06, J 37.77.

Gef. » » 39.18, » 5.53, » 37.58.

Die Verbindung ist also nach der empirischen Formel $C_{11}H_{16}O_2N_2$ zusammengesetzt und ist entweder Acetyl-Anhydroecgoninamid oder Acetyl-R-Ecgoninitril. Wie in den vorhergehenden Fällen wurde die Frage auch dieses Mal durch einen Verseifungsversuch zur Entscheidung gebracht.

Durch Kochen mit alkoholischem Kali spaltet die Verbindung leicht Ammoniak ab; verdunstet man dann den Alkohol, säuert mit Salzsäure an und bringt die Flüssigkeit zur Trockne, so tritt der Geruch nach Essigsäure auf und aus dem Rückstand lässt sich R-Ecgonin in Form des Goldsalzes vom Schmelzpunkt 220° leicht isoliren, woraus sich ergibt, dass die untersuchte Verbindung Acetyl-R-Ecgoninitril ist.

Analyse: Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$

Procente: Au 37.48.

Gef. » » 37.37.

189. A. Wohl und W. Marckwald: Ueber den Nachweis der Glyoxalinformel.

[Erwiderung an Herrn Bamberger.]

(Eingegangen am 28. März.)

In einer Abhandlung: »Weiteres über Benzimidazole« beschrieben die Herren E. Bamberger und B. Berlé¹⁾ vor einiger Zeit einen in seinen einzelnen Phasen recht übersichtlichen Abbau vom Benzimidazol zum Glyoxalin und erbrachten damit eine schöne und die bisher einfachste Bestätigung der Japp'schen Glyoxalinformel. Sie nahmen jedoch mit Uebergehung diesbezüglicher früherer Untersuchungen²⁾ von uns zu Unrecht in Anspruch, dass erst durch ihre Versuche die Japp'sche Glyoxalinformel bewiesen und die Radziewski'sche Formulierung beseitigt sei. Da wir nicht zweifelten, dass die Herren Bamberger und Berlé unsere oben citirten Abhandlungen übersehen hatten, wies der eine von uns gelegentlich in einer kurzen Anmerkung³⁾ darauf hin. In seiner nunmehr erschienenen ausführlichen Abhandlung »Studien über Imidazole« bestätigt Hr. Bamberger⁴⁾, dass unsere Publicationen ihm entgangen waren, zweifelt

¹⁾ Diese Berichte 25, 274.

²⁾ Diese Berichte 22, 568 u. 1353.

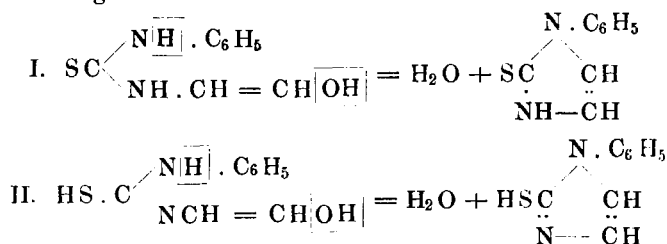
³⁾ Diese Berichte 25, 2354.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 273, 267.

nicht, dass wir unsere Beobachtungen richtig gedeutet haben, sucht aber die Stichhaltigkeit der von uns erbrachten Beweisführung zu bemängeln.

Obwohl die Erörterung von Prioritätsfragen im Allgemeinen recht unfruchtbar, in eigner Sache auch wenig angenehm ist, glauben wir doch auf diese Einwendungen in möglichster Kürze erwidern zu sollen, damit sie nicht als zugegeben gelten.

Wir haben damals gezeigt, dass der Acetalyphenylthioharnstoff, $C_6H_5NH \cdot CS \cdot NHCH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$ unter der Einwirkung von Säuren, wie alle Acetale, Alkohol abspaltet und dass der dabei intermediär entstehende Aldehyd sich sofort condensirt, entsprechend den Gleichungen



Je nachdem der Thioharnstoff in einer der beiden tautomeren Formen reagirt hatte, musste dem Condensationsproduct eine der durch Gleichung I oder II gegebenen, vielleicht ebenfalls tautomeren Formeln zukommen.

Wir haben die Formel II bevorzugt und haben dafür, dass die Verbindung den ausgesprochenen Charakter eines Mercaptans zeigt und als solches reagirt, eine Reihe von Gründen angeführt, die Hr. Bamberger zum Theil als berechtigt anerkennt, zum Theil für nicht oder minder beweiskräftig hält. Wir geben Hrn. Bamberger zu, dass die saure Natur der Verbindung und die basische nach dem Ersatz von Wasserstoff durch Methyl sich auch mit Formel I vereinbaren liesse, obwohl sie der von uns bevorzugten Formel II besser entspricht.

Auch das Eintreten der bekannten Mercaptanreaction mit concentrirter Schwefelsäure (Entwicklung von SO_2 beim Stehen in der Kälte) würden wir nicht für ausschlaggebend gehalten haben, obwohl sie nur bei der fraglichen Verbindung, nicht aber bei dem Ausgangsmaterial und den Derivaten beobachtet werden konnte. Dass aber durch diese und andere für die Mercaptanformel sprechende Beobachtungen, deren Berechtigung zwar wahrscheinlich gemacht aber noch nicht erwiesen sei, haben wir ja auch selbst ausdrücklich hervorgehoben, indem wir wie auch Hr. Bamberger wörtlich citirt, zur »endgültigen Entscheidung, ob das ersetzbare Wasserstoffatom an den Schwefel gebunden ist oder nicht«, ein Methylderivat dargestellt haben.

Dasselbe müsste in einem Falle den Atomcomplex $\cdot C(SCH_3):N \cdot$, im andern Falle den Complex $\cdot (CS) \cdot N(CH_3) \cdot$ enthalten. Es erwies sich als Sulfid.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf den Methylkörper glaubten wir anfangs ein Sulfon erhalten zu haben und wiesen auch in unserer ersten Abhandlung darauf hin, dass dadurch augenscheinlich die Sulfidnatur der Verbindung dargethan sei. Die weitere Untersuchung zeigte uns, dass das vermeintliche Sulfon ein Nitroderivat der Methylbase darstellte und wir haben unseren Irrthum in unserer zweiten kurz darauf erschienenen Abhandlung richtiggestellt, womit natürlich die daraus gezogenen Schlüsse fortfielen. Die Sulfidnatur des Methylderivates aber ist unabhängig davon ausser Zweifel gestellt, durch die S. 575 beschriebene weitere Einwirkung von Jodmethyl. Diese Einwirkung liefert das Jodhydrat einer Sulfiniumbase, welches als solches durch seine Beständigkeit gegen Alkali in der Kälte und die Abspaltung von Mercaptan in der Hitze unzweideutig charakterisirt ist.

Wir vermögen nicht einzusehen, aus welchen sachlichen Gründen Hr. Bamberger den von uns längst berichtigten Irrthum, zu dessen Aufklärung er selbst nichts beigetragen hat, eingehend erörtert, dagegen von dem zweiten Punkt in unserer ersten Abhandlung keinerlei Notiz nimmt, welcher eindeutig beweist, was in Frage stand.

Dadurch dass dieses Moment in den Ausführungen des Hrn. Bamberger völlig übergangen ist, wird geradezu der Anschein erweckt, als ob nach unserer Richtigstellung des oben erwähnten Irrthums die Sulfidnatur der Methylbase unerwiesen geblieben wäre.

Die Bildung der Sulfiniumbase erweist nun aber das Vorliegen eines Sulfids, das Sulfid kennzeichnet die Verbindung, aus der es erhalten wurde, als Mercaptan. Aus diesen Mercaptanen sind durch glatte Elimination des Schwefels quantitativ die entsprechenden Imidazole erhalten worden, von denen sich das Methylimidazol mit dem Methylglyoxalin identisch erwies. Damit war also die Frage nach der Formulirung der Glyoxaline im Sinne der Japp'schen Auffassung entschieden. Später ist auch das Glyoxalin selbst von Marckwald und Ellinger¹⁾ auf diesem Wege dargestellt worden.

Berlin, März 1893.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2361.