

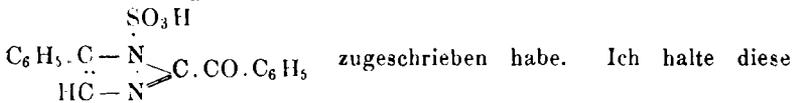
Augen heftig angreifende Substanz, welche nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Es ist recht unwahrscheinlich, dass die Verbindung identisch ist mit dem von Jowett beschriebenen Monobromisopilocarpin. Denn das Dibromisopilocarpin, dessen Perbromid bei der Einwirkung von Brom auf Isopilocarpin in der Kälte entsteht und neben welchem bei nicht ausreichender Bromirung die Monobromverbindung in kleiner Menge sich bildet, lässt sich durch Erhitzen mit Brom und Wasser in die Dibromisopilocarpininsäure überführen, während das beschriebene Perbromid bei gleicher Behandlung völlig unverändert bleibt. Jedenfalls ist hier der Verlauf der Reaction ein von dem gewöhnlichen völlig verschiedener und überraschender. Vielleicht gelingt es später, ihn aufzuklären.

264. A. Pinner: Ueber Glyoxaline.

(Eingegangen am 29. März 1905.)

Wie ich in meiner ersten, unter gleichem Titel veröffentlichten Mittheilung¹⁾ angegeben habe, entsteht bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Isonitrosoacetophenon nach der Methode von Pechmann nur dann das von ihm dargestellte Phenylglyoxal, $C_6H_5.CO.CHO$, wenn reines, festes Bisulfit in Wasser gelöst angewendet wird. Wenn dagegen überschüssiges Schwefeldioxyd enthaltende Bisulfitlösung zur Verwendung kommt, dann entsteht eine Sulfosäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2SO_4$, welcher ich die Constitutionsformel

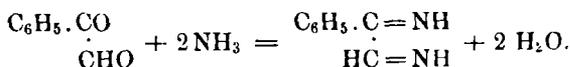


Formel noch jetzt für die der Reaction am meisten entsprechende, obgleich ich keine weiteren Beweise für ihre Richtigkeit beibringen kann. Versuche, die Säure zu esterificiren, sind fehlgeschlagen. Beim Erwärmen mit Aethylbromid und Kaliumhydroxyd auf 100° bleibt der weitaus grösste Theil unverändert; nur ein kleiner Theil löst sich in Aether, konnte aber nur als harzige, nicht analysirbare Masse gewonnen werden. Bei den verschiedenen Versuchen zur Darstellung dieser eigenthümlichen Sulfosäure und des Phenylglyoxalats konnte ich constatiren, dass in jedem Falle beide Producte entstehen, d. h. dass auch bei Anwendung des im Handel befindlichen reinen, festen Natriumbi-

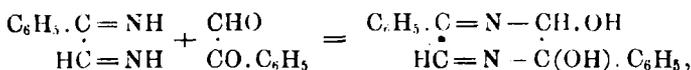
¹⁾ Diese Berichte 35, 4131 [1902].

1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd die niedriger schmelzende Verbindung nur ein Methyl aufnimmt, und dass die so erhaltene Methylverbindung sich ganz wie ein Methyläther verhält, indem sie schon beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure leicht vollkommen entmethylirt wird, während die hochschmelzende Verbindung, unter gleichen Bedingungen mit Jodmethyl behandelt, zwei Methylene aufnimmt und ein Jodmethylat bildet, welches beim Kochen mit Kalilauge, entsprechend dem Verhalten aller Glyoxaline, Methylamin abspaltet.

Dass beide Verbindungen entstehen, ist nicht auffallend, ebenso dass das Glyoxalin in geringerer Menge entsteht, weil zu seiner Bildung eine Atomumlagerung erforderlich ist. Denn zunächst geht wohl in jedem Falle die Reaction nach folgender Gleichung vor sich:

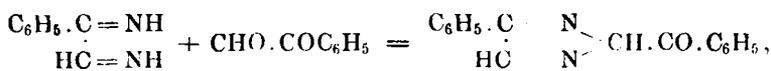


Dieses als Zwischenproduct entstehende Diimin, welches jedoch nicht isolirt worden ist, verbindet sich mit einem zweiten Molekül Phenylglyoxal; entweder in folgender Weise:



worauf H_2O austritt, sodass $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}=\text{N}-\text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{HC}=\text{N}-\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ entsteht, d. h.

1.4-Diphenyl-3-oxy-pyrazin; oder in folgender Weise:



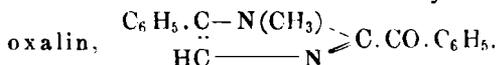
dieses letztere aber lagert sich um zu $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}-\text{NH} \\ \text{HC}-\text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$

Die niedriger schmelzende Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}$, welche sich als Diphenyloxypyrazin erwiesen hat, ist, wie früher schon mitgetheilt, bereits von Engler und Hassenkamp¹⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Dibromacetophenon erhalten und unter dem Namen Isoindilencin beschrieben, ebenso von Müller und Pechmann²⁾ durch Einwirkung von Ammoniak auf Phenylglyoxal dargestellt, aber wegen zu hoch gefundenen Stickstoffgehaltes mit einer falschen Formel ($\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$) belegt worden. Ihr Methyläther ist ebenfalls von Engler und Hassenkamp bereits beschrieben worden, und wir können die Angaben dieser Forscher hinsichtlich seiner Eigenschaften nur bestätigen. Auch sie geben an, dass Jodmethyl auf den Methyläther nicht weiter einwirkt.

¹⁾ Diese Berichte 18, 2242 [1885].

²⁾ Diese Berichte 22, 2557 [1889].

Der in Wasser unlösliche Theil des Reactionsproductes bildet, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, grünlich gelbe, bei 168° schmelzende Prismen und ist methylirtes Benzoyl-phenyl-glyoxalin,



0.1483 g Sbst.: 14.1 ccm N (22.5°, 764 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$. Gef. N 10.80, Ber. N 10.69.

Im Anschluss hieran möchte ich kurz über einige Derivate der phenylirten Glyoxaline berichten, welche ich zu anderen Zwecken dargestellt habe.

Das Monophenyl-glyoxalin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{HC} - \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$, wurde durch

achtstündiges Erhitzen mit überschüssigem Bromäthyl (ca. 3 Mol.) und etwas Alkohol auf 100° äthylirt. Das Reactionsproduct wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen, filtrirt und mit concentrirter Natriumcarbonatlösung versetzt. Es schied sich ein dunkles Oel ab, welches beim Schütteln mit Aether nur zu etwa drei Vierteln sich löste. Die ätherische Lösung enthält *N*-äthylirtes

Phenyl-glyoxalin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} - \overset{\cdot\cdot}{\text{N}}(\text{C}_2\text{H}_5) \begin{array}{l} \diagup \\ \text{HC} - \text{N} \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$.

Da nach dem Verdunsten des Aethers die Base auch bei sehr langem Stehen im Exsiccator keine Neigung zum Krystallisiren zeigte, ebenso das salzsaure, in Wasser sehr leicht lösliche Salz ölförmig blieb, wurde das Platinsalz hergestellt, welches sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats zunächst harz artig abscheidet, sehr bald aber krystallinisch wird. Es ist ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich, bildet entweder eine zusammenhängende, strahlig-krystallinische Masse oder glänzende, dünne Blätter, und schmilzt unter Zersetzung bei 197°.

0.1434 g Sbst.: 0.0368 g Pt. — 0.2245 g Sbst.: 0.2846 g CO_2 , 0.0694 g H_2O . — 0.1279 g Sbst.: 8.7 ccm N (20°, 754 mm).

$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$. Gef. Pt 25.66, C 34.57, H 3.43, N 7.72.

Ber. » 25.83, » 35.06, » 3.45, » 7.44.

Der in Aether unlösliche Theil des Oels besteht anscheinend wesentlich aus dem Hydrat des diäthylirten Phenyl-glyoxalins. Eine kleine Menge dieses Oels scheidet sich noch ab, wenn die wässrige, das Natriumcarbonat enthaltende Flüssigkeit mit concentrirter Natronlauge versetzt wird.

Dieses Oel erstarrt bei langem Verweilen im Exsiccator fast vollständig zu einer grossblättrigen, an der Luft schnell zerfliessen-

den Masse, ist in wenig Wasser klar löslich, scheidet sich aber auf Zusatz von etwas mehr Wasser zum grössten Theil ölig ab und bildet erst mit sehr grossen Mengen wieder eine klare Lösung. In Säuren ist es sehr leicht löslich.

Es wurde auch in das Platinsalz übergeführt und in dieser Form analysirt, indem es mit concentrirter Sodalösung versetzt, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und die nun klare, wässrige Lösung angesäuert und mit Platinchlorid gefällt wurde. Das Platinsalz ist weit schwerer löslich als das des Phenylglyoxalins und des Monoäthylglyoxalins.

Es bildet, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, kurze, stark glänzende, gelbe Prismen, die bei 225° unter Aufschäumen sich zersetzen¹⁾.

Beim Kochen mit Natronlauge liefert das diäthylirte Phenylglyoxalin Aethylamin, gleichzeitig tritt stark der Geruch nach Isonitril auf. Beides ist charakteristisch für die dialkylirten Glyoxaline.

Diphenylglyoxalin.

Bei der Darstellung des Diphenylglyoxalins durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch von Formaldehyd und Benzil lässt sich die Ausbeute sehr erheblich verbessern, wenn man bei möglichst niedriger Temperatur, am besten in einer Kältemischung, arbeitet.

Man setzt zu einer mit dem gleichen Gewicht 40 procentiger Formaldehydlösung versetzten Lösung von Benzil in der etwa 40–50-fachen Menge Alkohol allmählich gut gekühltes, alkoholisches Ammoniak, sodass möglichst wenig Ausscheidung schnell erfolgt, und lässt das Ganze mehrere Tage stehen. Die weitere Verarbeitung geschieht, wie früher²⁾ angegeben.

Das Diphenylglyoxalin wurde ebenso wie das Monophenylglyoxalin durch Erhitzen mit überschüssigem Bromäthyl äthylirt; nur ist, da die

¹⁾ Anmerkung. Die Analyse gab für Platin und Chlor auf die Formel

$$\left(\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{HC} - \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right)_2 \text{PtCl}_4$$

gut stimmende Zahlen; jedoch wurde der

Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt zu niedrig gefunden, sodass auf jedes Atom Pt nicht C₂₆, sondern nur C₂₄ aus den Analysenzahlen sich berechnen. Ich halte die für Platin gefundenen Zahlen für maassgebender, um so mehr, als nach der vollständigen Analyse die Substanz noch sauerstoffhaltig sein müsste, was recht unwahrscheinlich ist.

1. 0.2008 g₁ Sbst.: 0.0482 g Pt; 2. 0.2070 g Sbst.: 0.0494 g Pt; 3. 0.2151 g Sbst.: 0.2818 g CO₂, 0.074 g H₂O; 4. 0.2288 g Sbst.: 0.2960 g CO₂, 0.0741 g H₂O; 5. 0.2021 g Sbst.: 0.2126 g AgCl.

Daraus berechnet sich: Pt = 24.00 u. 23.84 pCt., C = 35.73 u. 35.31 pCt., H = 3.82 und 3.60 pCt., Cl = 26.02. Die Verbindung (C₁₃H₁₇N₂Cl)₂PtCl₄ verlangt für Pt = 24.03, C = 38.51, H = 4.20, Cl = 26.31 pCt.

²⁾ Diese Berichte 35, 4137 [1902].

Aethylirung schwieriger erfolgt, ein längeres Erhitzen auf 100°, am besten 36—48 Stunden erforderlich, damit gute Ausbeuten erzielt werden.

Wie beim Phenylglyoxalin befinden sich in der Reactionsmasse neben unverändertem Diphenylglyoxalin das monoäthylirte und das diäthylirte Glyoxalin als Bromhydrate, deren Trennung leicht gelingt, weil das Diphenylglyoxalin fast vollständig in freiem Zustande vorhanden und das bromwasserstoffsäure *N*-Aethyl-diphenylglyoxalin in kaltem Wasser schwer löslich ist. Man dampft das Reactionsproduct etwas ein, um den grössten Theil des Alkohols zu entfernen, versetzt mit Wasser und kocht die allmählich sich ausscheidende Krystallmasse (A) mit Wasser aus. Dabei löst sich das Bromhydrat des Aethyl-diphenylglyoxalins auf, während das Diphenylglyoxalin selbst in nicht ganz reinem Zustande zurückbleibt. Die von der Krystallmasse A abfiltrirte, wässrige Lösung wird eventuell nach einigem Einengen mit dem gleichen Volumen 60-procentiger Kaliumcarbonatlösung versetzt. Dadurch scheidet sich ein Oel aus, welches sofort von der Mutterlauge getrennt und schnell mit Aether, worin es sich nur theilweise löst, ausgeschüttelt wird. Das Oel besteht nämlich aus etwas freiem Diphenylglyoxalin und Aethyl-diphenylglyoxalin, welche beide in den Aether übergehen, aber nach kurzer Zeit aus der ätherischen Lösung das sehr schwer lösliche Diphenylglyoxalin auskrystallisiren lassen, und aus dem Diäthyl-diphenylglyoxalinbromid, welches in Aether unlöslich ist. Dieses in Aether unlösliche Oel wird behufs Entfernung von etwas beigemengtem Kaliumcarbonat in wenig Alkohol aufgenommen, in Wasser gelöst und durch Verdunstenlassen der Lösung in grossen, durchsichtigen, stark glänzenden Prismen gewonnen.

N-Aethyl-diphenyl-glyoxalin, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \ddot{\text{C}} \text{ ——— } \text{N} \end{array} \text{CH}$. Die

freie Base wird aus dem oben erwähnten bromwasserstoffsäuren Salz auf Zusatz von Carbonat oder Aetzlauge als harzige Masse gefällt. Wird das Harz in Alkohol gelöst, zu der Lösung Wasser in der Kälte bis zur beginnenden Trübung gesetzt, dann durch einige Tropfen Alkohol die Lösung wieder vollkommen klar gemacht und nun der langsamen Verdunstung überlassen, so krystallisiren allmählich dicke, rhombische Prismen heraus, die aus wenig Aether umkrystallisirt werden können und bei 94—95° schmelzen.

0.2022 g Sbst.: 0.6074 g CO₂. 0.1170 g H₂O. — 0.2328 g Sbst.: 22.8 cem N (15°, 760 mm).

C₁₇H₁₆N₂. Ber. C 82.26, H 6.45, N 11.29.

Gef. » 81.93, » 6.43, » 11.47.

Das aus der freien Base dargestellte Chlorhydrat, C₁₇H₁₆N₂.HCl, bildet würfelähnliche, rhombische Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser sich lösen und bei 260° sich zersetzen.

0.1512 g Sbst.: 0.0779 g AgCl.

C₁₇H₁₆N₂.HCl. Ber. Cl 12.48. Gef. Cl 12.74.

Das Platinsalz, (C₁₇H₁₇N₂Cl)₂PtCl₄, ist ein hellgelber Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure in kleinen, gelben, bei 225° unter Zersetzung schmelzenden Prismen krystallisirt.

0.1505 g Sbst.: 0.0321 g Pt.

$(C_{17}H_{17}N_2Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.44. Gef. Pt 21.33.

Das Bromhydrat $C_{17}H_{16}N_2 \cdot HBr$ krystallisirt aus heissem Wasser in würfelförmlichen, grossen, stark glänzenden, rhombischen Krystallen, die bei 260° unter Zersetzung schmelzen.

0.1607 g Sbst.: 0.0921 g AgBr.

$C_{17}H_{17}N_2Br$. Ber. Br 24.32. Gef. Br 24.39.

$$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} - N(C_2H_5) \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{array}$$

$$N\text{-Diäthyl-diphenyl-glyoxalinbromid, } C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} - N(C_2H_5) \begin{array}{l} \nearrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{array}$$

$$Br$$

krystallisirt in stark glänzenden Prismen, die bei $153\text{--}154^\circ$ schmelzen und bei 210° unter Gasentwicklung sich zersetzen.

0.1966 g Sbst.: 13.5 ccm N (16° , 747 mm). — 0.1227 g Sbst.: 0.0664 g AgBr.

$C_{19}H_{21}N_2Br$. Ber. N 7.84, Br 22.41.

Gef. » 7.86, » 23.03.

Auf Zusatz von Kalilauge scheidet sich ein Oel, jedenfalls das Hydroxyd, ab. Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Aethylamin und Isonitril. Jedoch ist die Zersetzung des Hydroxyds auch bei sehr langem Erhitzen wegen der Unlöslichkeit des Hydroxyds in der Lauge eine ganz unvollkommene. Es sind deshalb weder beim Monophenyl- noch beim Diphenyl-Glyoxalin die neben den Aminen entstehenden Producte zu fassen, weil bei der lange dauernden Wirkung der kochenden concentrirten Lauge die zunächst entstehenden Producte weiterer Zersetzung unterliegen. Da in charakteristischer Weise bei der Einwirkung von Kalilauge auf alle bisher untersuchten vollständig substituirten Glyoxaline der Geruch nach Isonitril so scharf hervortritt, liegt die Annahme nahe, dass ein Theil der entstehenden Base erst durch die Zersetzung des Isonitrils sich bildet. Aber wie auch die Reaction verlaufen mag, stets müssten neben Ameisensäure Ketonalkohole entstehen, wie folgendes Beispiel am Diäthylidiphenylglyoxalinhydroxyd erläutern mag:

1. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot N(C_2H_5) \begin{array}{l} \nearrow CH \cdot OH \\ \searrow CH \cdot OH \end{array} + \begin{array}{l} H \cdot OH \\ H \cdot OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH \cdot C_2H_5 \\ C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH \cdot C_2H_5 \end{array} + H_2CO_2 + H_2O.$
2. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot NH \cdot C_2H_5 + \begin{array}{l} H \cdot OH \\ H \cdot OH \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH \\ C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH \end{array} + \begin{array}{l} C_2H_5 \cdot NH_2 \\ C_2H_5 \cdot NH_2 \end{array}.$
3. $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH$ geht über in $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot O$
 $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot OH$

Dass solche Verbindungen der lang dauernden Einwirkung concentrirtester Lauge bei über 100° nicht Widerstand zu leisten vermögen, ist klar.