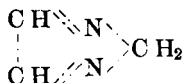


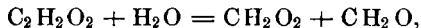
503. Br. Radziszewski: Ueber Glyoxalin und seine Homologe.

(Eingegangen am 17. November.)

In meiner, in diesen Berichten XV, 1494 vor Kurzem veröffentlichten Notiz habe ich, anlässlich der von mir durchgeführten Synthese und auf derselben basirenden Constitution des Lophins erwähnt, dass meiner Ansicht nach das Glyoxalin nicht die ihm von Wyss zugeschriebene, von Lubavin, Wallach u. A. acceptirte Constitution besitzt, sondern dass dasselbe analog dem Lophin, nämlich



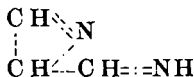
zusammengesetzt ist, und schrieb die Bildung des Glyoxalins dem Umstande zu, dass in alkalischer Reaction ein Theil des Glyoxals in Ameisensäure und Formylaldehyd,



zerfällt. Bei Einwirkung von Ammoniak auf Glyoxal und Formylaldehyd resultirt nun Glyoxalin.

Auf diese Weise wird nicht nur die Analogie zwischen Benzil und Glyoxal (worauf ich schon vor Jahren, diese Berichte VI, 489 und VIII, 756, die Aufmerksamkeit der Chemiker lenkte) bestätigt, sondern es stellt sich das Glyoxalin als das einfachste Lophin der Fettreihe dar.

Nach Wyss soll die Constitution des Glyoxalins in der Formel



Ausdruck finden. Allein diese Formel belehrt keineswegs, weshalb dieser Körper, ähnlich dem Lophin, in Beziehung zu Säurechloriden und Säureanhydriden vollkommen neutral ist, weshalb er keine Nitrosoverbindungen giebt, trotzdem er eine Imid-(NH)-Gruppe enthalten soll? Seine Löslichkeit in Alkalien und seine Passivität gegen Wasserstoff, *in stat. nasc.*, erinnern lebhaft an Lophin.

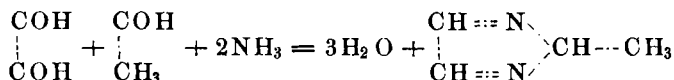
Wenn aber meine Ansichten richtig sind, so sollte Glyoxal, mit Aldehyden gemischt, unter dem Einflusse von Ammoniak Homologe des Glyoxalins liefern. Und in der That, das Experiment beweist dies vollständig. Eine wässerige Lösung von Glyoxal, vermischt mit Acetaldehyd, wurde möglichst abgekühlt und bei niedriger Temperatur genau mit gasförmigem Ammoniak gesättigt. Die Flüssigkeit färbte sich ein wenig, allein sie wurde nicht braun, wie es bei Bildung von Glyoxalin zu geschehen pflegt; Glycosin ist auch nicht entstanden. Nach Verlauf von 24 Stunden wurde diese Flüssigkeit

in einem Wasserbade abgedampft, behufs Zerlegung der Ammoniak-salze mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ versetzt, der Rest mit Alkohol digerirt und aber-mals abgedampft. Aus dem krystallinischen Reste erhält man mittelst Aethyläther einen festen, nach vollkommener Reinigung bei 137°C . schmelzenden Körper. Man kann aber auch diesen krystallinischen Rest nach dem Verdampfen des Alkohols direkt destilliren. Der zwischen 260 — 270°C . siedende Antheil desselben erstarrt alsbald und besitzt, nach Umkrystallisiren aus kochendem Benzol, folgende Eigenschaften:

Er krystallisirt in schönen, bei 137°C . schmelzenden Nadeln. Im grösseren Quantum geschmolzen stellt er nach vollständigem Abkühlen eine weisse Masse vor, die stark zusammengedrückt in viele lange, dünne, weisse Nadeln zerfällt. Er siedet zwischen 266 — 268°C . (der bei weitem grösste Antheil geht bei 267°C . über), ist leicht in Wasser, Alkohol und kochendem Benzol, schwieriger im kalten Benzol, aus welchem er auch am leichtesten krystallisirt, löslich. Löst sich auch leicht in Salzsäure; nach Zusatz von Platinchlorid zu einer solchen Lösung, krystallisirt aus derselben ein schönes Platinsalz in Form rhombischer Nadeln. Seine chemische Zusammensetzung endlich (durch Analyse des Platinsalzes ermittelt) entspricht der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$.

Kurz, es ist ein mit Paraoxalmethylin von O. Wallach und E. Schulze (siehe diese Berichte XIV, 429), bei der Zerlegung des Oxaläthylinsalzes vermittelst Calciumhydroxyd erhalten, identischer Körper.

Aus dieser Synthese des Paraoxalmethylin erhellt zur Genüge, dass diesem Körper die Constitution



zukommt. Synthetisch erhaltenes Paraoxalmethylin entfärbt Brom in wässriger Lösung sofort. Als zu 11 g desselben 16 g Brom hinzugefügt wurden, entstand ein weisser Niederschlag, der aus Alkohol schön krystallisirt, in Alkalien löslich ist, bei 258°C . schmilzt (wobei er sich deutlich bräunt) und 74.89 pCt. Brom enthält. ($\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_3\text{N}_2$ verlangt 75.23 pCt. Brom.) Dieses Verhalten des Paraoxalmethylins, seine physikalischen und chemischen Eigenschaften beweisen, dass es ein wahres Homolog des Glyoxalins ist, dass also dieses letztere eine dem Paraoxalmethylin analoge Constitution besitzen muss.

Aus dem Gesagten leuchtet zur Genüge hervor, dass Wallach's Anschauungen über den Bau der Oxalinbasen, als auf irrthümlich verstandener Constitution des Glyoxalins und Paraoxalmethylins basirend, in entsprechender Weise modificirt werden müssen.

Es ist schon jetzt vorauszusehen, dass das Aethylparaoxalmethylin sich als identisch mit dem Oxaläthylin herausstellen wird, und dass

das Propylparaoxaläthylin nichts Anderes als Wallach's Propyloxalin sein kann. Diesbezügliche Untersuchungen wurden schon in Angriff genommen. Die weiteren Studien in dieser Richtung wurden fortgeführt, und es gab mir Glyoxal, vermischt mit Propylaldehyd, unter Einwirkung von Ammoniak, eine schön krystallisirende, neue Base, deren Platinsalz 32.34 pCt. Platin enthält. (Berechnet für Paraoxaläthylin: 32.54 pCt. Platin.)

Näheres über Paraoxalmethylin, das ebenfalls wie Glyoxalin in die Reihe der in alkalischer Lösung leuchtenden Körper gehört, sammt der Beschreibung derjenigen Körper, die bei Einwirkung von Ammoniak auf Mischungen von Glyoxal mit anderen Aldehyden und Ketonen entstehen, werde ich schon in kürzester Frist veröffentlichen.

Schliesslich danke ich bei dieser Gelegenheit meinem Schüler, Hrn. L. Szul, für die Ausdauer, mit welcher er mir beim Durchführen obiger Untersuchungen beistand.

Lemberg in Galizien, 15. November 1882. Chemisches Universitätslaboratorium.

504. V. Merz und W. Weith: Ueber einige Nitroderivate des Naphtalins.

(Eingegangen am 11. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das bis jetzt bekannte höchste Nitroderivat des α -Naphtols ist das α -Trinitronaphtol, die sogenannte Naphtopikrinsäure, welche Hr. Dr. Eckstrand vor ein paar Jahren in unserem Laboratorium aus dem käuflichen Dinitronaphtol durch weitere Nitrirung dargestellt hat.

Da nun halogenirte und zugleich nitrirte aromatische Verbindungen ihr Halogen, wenigstens in manchen Fällen, leicht austauschen, so war von Interesse, zu ermitteln, ob sich aus einem Monohalogennaphtalin nicht eine Halogentrinitroverbindung und aus dieser ein Trinitronaphtol darstellen lasse.

Auf unsere Veranlassung hat Hr. Bourcart einige Versuche in dieser Richtung vorgenommen.

Als Ausgangsmaterial diente das leicht zugängliche Bromnaphtalin.

Zuvörderst war geplant, das Bromnaphtalin ohne Weiteres, d. h. durch nur einmaliges Nitriren in sein Trinitroderivat überzuführen.

Das Bromnaphtalin wurde vorerst mit überschüssiger rauchender Salpetersäure, später mit dieser plus concentrirter Schwefelsäure