

Interessant ist das Verhalten des Phenols gegenüber englischer Schwefelsäure. Dasselbe giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure keine Sulfosäure. Erwärmt man die Lösung des Phenols in Schwefelsäure gelinde, so tritt eine Gasentwicklung ein. Das entweichende Gas wird von Brom absorbirt und ist wahrscheinlich Butylenbromid. Eine genauere Untersuchung dieses Vorganges wird in einem der nächsten Hefte beschrieben werden.

Auf gleiche Weise wie das Butylphenol habe ich durch Einwirkung von Amylalkohol und von Benzylalkohol auf Phenol ein Amylphenol vom Schmelzpunkt  $92-93^{\circ}$  und vom Siedepunkt  $248-250^{\circ}$ , sowie das Benzylphenol, Siedepunkt  $314-316^{\circ}$ , erhalten, über die eine ausführliche Untersuchung folgen wird.

Mit Eisenchlorid geben die genannten Phenole keine Färbung. Die Oxydation des Butylphenyläthyläthers wird entscheiden, in welcher Stellung sich das Alkoholradikal befindet.

Diese Reaktion scheint sich auf alle Phenole und phenolartigen Körper ausdehnen zu lassen. Versuche mit Resorcin, Orcin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol sind bereits unternommen und hoffe ich, bald über dieselben berichten zu können. Jedenfalls möchte ich mir das Gebiet reserviren.

Bonn, Chemisches Institut der Universität.

### 348. Heinrich Goldschmidt: Ueber Glyoxalin.

(Eingegangen am 12. August.)

Debus erhielt als Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Glyoxal zwei Basen, das Glyoxalin,  $C_3H_4N_2$ , und das Glycosin,  $C_6H_6H_4$ . Von Hrn. Prof. V. Meyer veranlasst, hat Georg Wyss <sup>1)</sup> in den Jahren 1876—1877 den erstern der beiden Körper einer eingehenden Untersuchung unterzogen und sind die wichtigsten von ihm erhaltenen Resultate die folgenden:

Die Dampfdichte des Glyoxalins, bei der Temperatur des siedenden Schwefels bestimmt, entspricht der Formel  $C_3H_4N_2$ , entgegen der bis dahin herrschenden Meinung, der Base müsse des hohen Siedepunktes ( $255^{\circ}$ ) wegen das doppelte Molekulargewicht zukommen.

Säurechloride wirken auf Glyoxalin nicht ein.

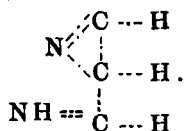
Bei der Einwirkung von Bromäthyl entsteht ein Körper von der Formel  $C_3H_3(C_2H_5)N_2$ ,  $C_2H_5Br$ . Analog wirkt Benzylchlorid.

Ein Wasserstoffatom des Glyoxalins ist durch Silber ersetzbar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1548; X, 1365; Inauguraldiss. Zürich 1877.

Brom ersetzt drei Wasserstoffatome im Glyoxalin und es entsteht Tribromglyoxalin,  $C_3HBr_3N_2$ , eine starke Säure. Das Silbersalz desselben liefert beim Behandeln mit Jodmethyl Tribrommethylglyoxalin, woraus durch Behandeln mit Natriumamalgam Methylglyoxalin gewonnen wird.

Auf Grund dieser Resultate nahm Wyss für das Glyoxalin die folgende Constitutionsformel an:



Diese Formel soll übrigens nur das gleichzeitige Verhalten des Körpers als Imid- und Nitrilbase erklären, ohne die sonstige Atomverkettung als die allein mögliche hinstellen zu wollen.

Hr. Prof. V. Meyer beauftragte mich, die Untersuchungen über Glyoxalin wieder aufzunehmen und zwar in folgender Richtung: Es sollte versucht werden, ob man nicht vielleicht durch trockene Destillation des Methylglyoxalinmethyloxyhydrates zu einer stickstoffärmern oder stickstofffreien Verbindung gelangen könne, ähnlich wie dies A. W. Hofmann in seinen schönen Untersuchungen über Piperidin und Coniin durchgeführt hat.

Das zu meinen Versuchen nöthige Glyoxalin stellte ich nach der von Wyss ausgearbeiteten Methode dar. Ich erhielt aus 16 kg Weingeist 1 kg Glyoxal, aus welchem 150 gr Glyoxalin gewonnen wurden. Das Glyoxalin zeigte alle Eigenschaften, die Wyss angiebt. Es erschien vor Beginn der eigentlichen Untersuchung noch wünschenswerth, die Dampfdichte des Glyoxalins bei einer seinem Siedepunkte  $255^\circ$  näher liegenden Temperatur, als dies Wyss gethan hat, zu bestimmen. Die Bestimmung, im Diphenylamindampf nach Professor V. Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode ausgeführt, ergab die Zahl 2.27, während die Formel  $C_3H_4N_2$  2.35 verlangt. Wyss fand im Schwefeldampf 2.26.

Glyoxalin wurde mit Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt. Eine kleine Probe des Einwirkungsproduktes wurde mit Chlorsilber behandelt und das so erhaltene Chlorid mit Platinchlorid gefällt. Die Platinbestimmung des in orangegelben, in Wasser schwer löslichen Blättern krystallisirenden Chloroplatinates zeigte, dass Jodmethyl analog Bromäthyl und Benzylchlorid einwirkt, also  $C_3H_3(CH_3)N_2$ ,  $CH_3J$  liefert.

	Gefunden	Berechnet für $[C_3H_3(CH_3)N_2, CH_3Cl]_2, PtCl_4$
Platin	32.27	32.30 pCt.

Das Jodid wurde sodann durch Silberoxyd in das entsprechende Oxydhydrat übergeführt und dieses in einer Retorte der trockenen

Destillation unterworfen. Hierbei schwärzte sich die Masse, es entwich ein penetrant nach Trimethylamin riechendes Gas und eine braungelbe, dickliche Flüssigkeit destillierte über. In der Retorte blieb zuletzt eine schwarze, kohlige Masse zurück. In gleicher Weise verlief der Process, wenn ich nach, A. W. Hofmann's Vorgang, das Jodid mit Aetzkali trocken destillirte.

Im Destillate liessen sich nur höchst geringe Spuren von Methylalkohol nachweisen. Dasselbe wurde mit Aetzkali versetzt, worauf sich die Flüssigkeit in zwei Schichten schied, die obere dunkel und ölig, die untere hell und wässrig; zugleich begann in der Flüssigkeit von neuem Entwicklung von nach Trimethylamin riechenden Dämpfen. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade unter Durchleiten eines Luftstromes wurden sie aus der Flüssigkeit entfernt und in Salzsäure geleitet. In dieser wurde Ammoniak durch Nessler's Reagenz nachgewiesen, das Ausbleiben der Carbylaminreaktion bewies das Nichtvorhandensein von Monomethylamin, durch Platinchlorid wurde ein Chloroplatinat gefällt, dessen Platingehalt anzeigte, dass neben Ammoniak noch Tri- oder Dimethylamin oder beide vorhanden waren.

	Gefunden		Berechnet
	1. Versuch	2. Versuch	für Platinsalmiak
Platin	41.18	42.7	44.31 pCt.

Das auf der Flüssigkeit schwimmende Oel wurde abgehoben, durch festes Aetzkali getrocknet und dann destillirt. Beinahe die ganze Masse ging bei 195° C. über, während geringe Mengen einer braunen Schmiere zurückblieben. Nach nochmaliger Rectification wurde eine vollkommen wasserhelle, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch erhalten, Siedepunkt 195° C., spec. Gewicht bei 23° C. 1.0359. Der Körper löste sich in Wasser, Alkohol und Aether und zeigte stark basische Eigenschaften. Die Analyse stimmte auf die Formel  $C_4H_6N_2$ .

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6N_2$
C	58.14	58.54 pCt.
H	7.70	7.31 -

Das Gewicht der reinen Substanz betrug 40 pCt. der angewandten Glyoxalinmenge.

Das Chlorhydrat der Base gab mit Platinchlorid ein aus der wässrigen Lösung in schönen, orangerothen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. In säurefreiem Alkohol ist dasselbe unlöslich. Zusatz von Salzsäure hebt die Unlöslichkeit auf.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_6N_2, HCl)_2PtCl_4$
Platin	33.96	33.74 pCt.

Jodmethyl wirkt auf die neue Base äusserst stürmisch ein. Das aus dem Jodid mittels Chlorsilber bereitete Chlorid giebt ein in Wasser

schwer lösliches Platindoppelsalz. Die Analyse desselben beweist, dass ein Molekül Jodmethyl sich an die Base angelagert hat.

Gefunden	Berechnet	
	für $(C_4H_6N_2, CH_3Cl)_2PtCl_4$	
Platin	32.27	32.30 pCt.

Die neue Base hat die Zusammensetzung des Methylglyoxalins, stimmt aber in allen physikalischen Eigenschaften mit dem von Wallach<sup>1)</sup> beschriebenen Oxalmethylin,  $C_4H_6N_2$ , überein. Wallach giebt den Siedepunkt zu  $197^\circ$ , das spezifische Gewicht zu 1.0360 an. Desgleichen stimmt die Beschreibung der Platindoppelsalze, welche Wallach aus Oxalmethylin und Oxalmethylinmethyljodid erhielt, vollkommen mit den von mir dargestellten Verbindungen überein. Es ist daher sehr wohl möglich, dass die von mir erhaltene Base mit Wallach's Oxalmethylin identisch ist.

Weitere vergleichende Untersuchungen beider Basen wären natürlich in hohem Maasse wünschenswerth.

Es wäre nun weiter möglich, dass das Methylglyoxalin, von dem sich die direkt aus Glyoxalin erhaltene Ammoniumbase ableitet, und der von mir erhaltene Körper identisch seien. In diesem Falle müssten auch das durch direkte Einwirkung von Methyljodid auf Glyoxalin entstandene Methylglyoxalinmethyljodid und das durch Einwirkung von Jodmethyl auf die neue Base entstandene, methylierte Ammoniumjodid identisch sein, und ebenso die sich von ihnen ableitenden Verbindungen. Ich untersuchte nun die Löslichkeit der beiden Platindoppelsalze.

100 Theile Wasser von  $25^\circ C.$  lösen nach 2 Versuchen: 3.15 und 3.18, im Mittel 3.16 Theile  $[C_3H_3(CH_3)N_2, CH_3Cl]_2PtCl_4$ , erhalten aus Glyoxalin und Jodmethyl.

100 Theile Wasser von  $25^\circ C.$  lösen nach 2 Versuchen: 2.10 und 2.29, im Mittel 2.20 Theile  $(C_4H_6N_4, CH_3Cl)_2PtCl_4$ , erhalten aus der neuen Base und Jodmethyl.

Daraus geht die Nichtidentität der beiden Platinsalze hervor, und es muss als sehr wahrscheinlich gelten, dass wenigstens zwei isomere Methylglyoxaline,  $C_4H_6N_2$ , existiren, von denen das von mir erhaltene merkwürdigerweise um  $60^\circ C.$  niedriger siedet, als Glyoxalin.

	Glyoxalin, $C_3H_4N_2$	$C_4H_6N_2$
Siedepunkte	$255^\circ C.$	$195^\circ C.$

Es schien noch von Interesse, das Verhalten des Methyloxydhydrates der neuen Base bei der trocknen Destillation zu untersuchen, da vielleicht bei dieser Verbindung eine tiefer gehende Zersetzung vor

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 420.

sich gehen konnte, so dass stickstoffärmere Körper entstünden. Es zeigte sich indessen, dass die gleichen Erscheinungen auftraten, wie bei der Destillation von Methylglyoxalinmethoxydhydrat. Kohle schied sich ab, während trimethylaminartig riechende Gase entwichen, und ein Oel überdestillirte, aus dem eine Base vom Siedepunkt  $195^{\circ}$  C. und sonst allen Eigenschaften der zuerst erhaltenen abgeschieden werden konnte. Die Analyse des Platinsalzes bestätigte die gleiche Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_6N_2, HCl)_2PtCl_4$
Platin	33.55	33.74 pCt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass auf dem eingeschlagenen Wege kein Stickstoff aus dem Glyoxalin abgespalten wird, sondern nur methylreichere Abkömmlinge des Glyoxalins gewonnen werden können.

Zürich. Laboratorium von Prof. V. Meyer.

### 349. J. Gustav Schmidt: Ueber das Verhalten einiger organischen Verbindungen zu Fuchsin-schweflige Säure.

(Eingegangen am 12. August.)

H. Schiff<sup>1)</sup> beobachtete im Jahre 1867, dass Aldehyde eine durch Schweflige Säureanhydrid entfärbte Fuchsinlösung intensiv violett-roth zu färben im Stande sind, auch stellte er so einige Farbstoffe in isolirtem Zustande dar. Caro studirte die Reaktion näher und fand, dass sie als für die Aldehyde charakteristisch gelten kann. Hiervon erhielt ich durch gefällige Privatmittheilung Kenntniss; veröffentlicht hat Hr. Caro über diese Versuche nichts.

Um die Grenzen der Anwendbarkeit der Reaktion kennen zu lernen, habe ich auf Rath des Hrn. Prof. V. Meyer eine Reihe Körper auf ihr Verhalten gegen fuchsin-schweflige Säure geprüft.

Um sich das als „fuchsin-schweflige Säure“ bezeichnete Reagens darzustellen, kann man eine nicht zu concentrirte Lösung von einem Rosanilinsalz mit saurem, schwefligsaurem Natron und Schwefelsäure behandeln.

Besser stellt man sich das Reagens dar durch Einleiten von Schweflige Säureanhydrid in eine verdünnte Lösung eines Rosanilinsalzes, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt ist. In verschlossenen Flaschen lässt sich die Flüssigkeit lange unverändert aufbewahren.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 64, 482.