

Darstellung zeigt grosse Analogie mit den früher beschriebenen Substanzen. Als Ausgangsmaterial dient Zimmtaldehyd; werden 5 g Aldehyd, 1 g Aceton und 1.2 g Chlorzink auf 140° 5 Stunden im Druckrohre erhitzt, so resultirt ein braun gefärbtes Product. Wird dieses in Chloroform gelöst, mit Weingeist gefällt, der so erhaltene Niederschlag nach dem Trocknen 7—8 Mal mit Weingeist ausgekocht, um die unvermeidlich beigemengte Zinkverbindung zu entfernen, so erhält man einen zinkfreien Rückstand, der, in Benzol gelöst, mit Petroleumäther gefällt wird und gelblichbraune Krystalle vorstellt, die bei 208° schmelzen.

0.1568 g Sbst.: 0.5055 g CO₂, 0.0899 g H₂O.
 C₂₁H₁₈O. Ber. C 88.11, H 6.29.
 Gef. » 87.92, » 6.37.

Diese Untersuchungen sollen fortgesetzt werden.

278. C. Harries und Hans Türk: Ueber Methyl-glyoxal und Mesoxaldialdehyd.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 6. April 1905; vorgetr. in der Sitzg. vom 27. März von H. Türk.)

Die Ankündigung der HHrn. F. Henle und G. Schupp betr. Darstellung des Mesoxaldialdehyds nöthigt uns zur Mittheilung folgender Versuche, obwohl dieselben noch nicht soweit abgeschlossen werden konnten, wie wir es eigentlich beabsichtigten.

Der Eine von uns hat schon seit Jahren sich damit beschäftigt, Wege aufzufinden, um die interessanten Ketoaldehyde und Dialdehyde, das Methylglyoxal und den Mesoxaldialdehyd, darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Dabei hat er zuerst die bekannten Oxime Isonitrosoaceton und Diisonitrosoaceton nach dem Verfahren, welches zur Isolirung des Succindialdehyds¹⁾ führte, durch Einwirkung von salpétrigsaurem Gas in diese Aldehyde überzuführen versucht. Indessen schien man auf diesem Wege nicht so glatt wie beim Succindialdehyd zum Ziele zu gelangen, und da in der Ozonmethode in der Folge ein bequemerer Verfahren zur Verfügung stand, ist nur noch das Letztere benutzt worden.

Methyl-glyoxal (Propanalol).

Das Methylglyoxal ist von v. Pechmann²⁾ als eine mit Wasserdampf flüchtige Verbindung beschrieben worden: er hat aber keinen

¹⁾ C. Harries, diese Berichte 35, 1183 [1902].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 20, 2543 [1887].

anderen Nachweis für seine Existenz erbracht, als dass er in den wässrigen Destillaten mittels Phenylhydrazin das Osazon darstellte. Zur Isolirung des Methylglyoxals hat sich folgender Weg als brauchbar erwiesen: Mesityloxyd wird im Kältegemisch mit Ozon beladen und das Ozonid mittels Wasser zersetzt; dabei spaltet sich dasselbe im wesentlichen in Acetonsuperoxyd und Methylglyoxal.

Ozonid des Mesityloxyds. Diese Verbindung und ihre Darstellung ist schon früher¹⁾ kurz beschrieben worden. Es wurde gezeigt, dass der dicke, grüne Syrup, der beim Sättigen von trockenem, stark abgekühltem Mesityloxyd entsteht, sehr explosiv und bei Zimmertemperatur selbstentzündlich ist. Trotzdem gelang es uns, denselben zur Analyse zu bringen. Dabei wurde gefunden, dass das Mesityloxyd sich gegenüber Ozon analog verhält wie alle Körper, welche ausser der doppelten Bindung noch ein Carbonyl-Sauerstoffatom besitzen. Alle diese Substanzen addiren nämlich, wie Harries und Langheld²⁾ gefunden haben, ausser dem Ozonmolekül O_3 noch ein Atom Sauerstoff an die Carbonylgruppe. Das Ozonid des Mesityloxyds hat daher die Formel $C_6H_{10}O_5$ statt normal $C_6H_{10}O_4$.

0.1190 g Sbst.: 0.1839 g CO_2 , 0.0651 g H_2O .

$C_6H_{10}O_4$. Ber. C 49.31, H 6.85.

$C_6H_{10}O_5$. » » 44.44, » 6.17.

Gef. » 42.12, » 6.12.

Das Ozonid liefert beim Erwärmen mit Wasser starke Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd.

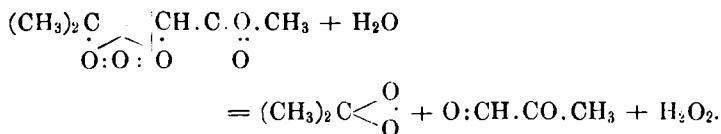
Darstellung des freien Aldehyds aus dem Ozonid.

Hierzu werden je 10 g Mesityloxyd im Kältegemisch mit Ozon beladen und das entstandene dicke Oel nach dem Herausnehmen aus der Kältemischung sofort auf etwa die 10-fache Menge Eis gegossen. Unter häufigem Umschütteln wird die Mischung bis zum Verschwinden des Eises stehen gelassen. Die Lösung färbt sich gelb, jedoch schwimmt noch ein grosser Theil des dicken Oeles an der Oberfläche. Jetzt wird am Rückflusskühler vorsichtig erwärmt, bis alles verschwunden ist und im Kühler sich reichliche Mengen von weissen Krystallen abgeschieden haben. Diese Krystalle sind nach Schmelzpunkt (132°) und Eigenschaften Acetonsuperoxyd (vergl. weiter unten).

¹⁾ C. Harries, diese Berichte 36, 1933 [1903].

²⁾ Vergl. Inaug.-Diss. Langheld, Berlin 1904. Die Resultate dieser Untersuchungen werden ebenfalls binnen kurzem veröffentlicht werden.

Die Reaction geht also folgendermassen vor sich:



Die klare, nach geschmolzenem Zucker riechende Lösung wird nun filtrirt und langsam im Vacuum (30°, 11 mm) eingedampft. Sie ergiebt alle Aldehydreactionen, reducirt Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte und liefert mit Phenylhydrazin ein Hydrazone, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen, von v. Pechmann für das Methylglyoxaldiphenylhydrazon angegebenen Schmelzpunkt von 145° anzeigt. Die wässrige Lösung des Methylglyoxals, welche v. Pechmann in Händen hatte, muss sehr verdünnt gewesen sein, da er die Reduction durch Fehling'sche Flüssigkeit nicht beobachtet hat. Nach dem Eindampfen im Vacuum hinterbleibt ein gelbliches, dickes Oel, aber ein grosser Theil des Aldehyds destillirt mit den Wasserdämpfen über. Da das zurückbleibende dicke Oel nur unter starker Zersetzung im Vacuum siedet — der Antheil, welcher das Methylglyoxal enthält, vielleicht bei 45—60° unter 13 mm Druck — und die directen Analysen des Oeles keine gut stimmenden Werthe lieferten, so wurden die an Methylglyoxal reichen, wässrigen Destillate nochmals ganz vorsichtig im Vacuum (30°, 10 mm) eingedampft, und nun hinterblieb ein fast farbloses Liquidum, das beim Trocknen über Schwefelsäure zu einer glasigen, sehr hygroscopischen Masse erstarrte. Die Analyse ergab, dass ein Körper der Zusammensetzung C₃H₄O₂ vorlag.

0.1012 g Sbst.: 0.1841 g CO₂, 0.0554 g H₂O.

C₃H₄O₂. Ber. C 50.00, H 5.56.

Gef. » 49.62, » 6.12.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat:

I. 0.1322 g Sbst.: 23.60 g Eisessig Δ 0.08.

II. 0.2808 g Sbst.: 22.60 g Eisessig Δ 0.16.

(C₃H₄O₂)₄. Ber. Mol.-Gew. 288. Gef. Mol.-Gew. I. 282, II. 302.

Hierzu war die Substanz 14 Tage im Vacuumexsiccator bei durchschnittlich 14° getrocknet worden und im Glasröhrchen unter Luftabschluss gewogen.

Hieraus geht hervor, dass das Methylglyoxal sich im freien Zustand bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt. Das polymere Product ist nicht mehr klar in kaltem Wasser, wohl aber beim Erhitzen löslich; es reducirt sehr stark und giebt alle dieselben Derivate, wie die wässrige Lösung vor dem Eindampfen, welche wohl die monomo-

lekulare Form enthält. Das Methylglyoxal gleicht also in vieler Beziehung dem Succinaldehyd¹⁾, nur lässt es sich nicht wie dieser unzersetzt destilliren.

Das Methyl-glyoxim bildet sich beim Stehen einer concentrirten, wässrigen Lösung von Methylglyoxal mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat; es schmilzt, wie bekannt, bei 153°. Zuerst wurde es von V. Meyer²⁾ aus Isonitrosoaceton und Hydroxylamin erhalten.

Das Disemicarbazon des Methylglyoxals ist noch nicht bekannt. Es scheidet sich als undeutlich krystallinisches, weisses Pulver ab, wenn man die wässrige Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Es wird sehr schwer von allen Solventien aufgenommen. Aus viel heissem Wasser umkrystallisirt, schmilzt es bei ca. 257°.

0.1182 g Sbst.: 0.1384 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.0654 g Sbst.: 24.9 ccm N (19°, 776 mm).

C₅H₁₀O₂N₆. Ber. C 32.26, H 5.38, N 45.16.
Gef. » 31.93, » 5.66, » 44.86.

Methylglyoxal-monoacetal, CH₃.CO.CH(OC₂H₅)₂.

Da sich der glasige Succinaldehyd sehr gut nach Claisen mit salzsaurem Formimidoäther acetalisiren lässt, so wurde zuerst diese Methode auch bei dem wasserfreien Methylglyoxal angewandt; wir erhielten jedoch keine glatten Resultate. Daher wurde der Aldehyd nach dem Verfahren von E. Fischer mit absolutem Alkohol, der 2-proc. Salzsäure enthielt, acetalisirt. Zu dem Zweck liessen wir die Mischung, nachdem zur Depolymerisation kurz aufgeköcht war, drei Tage stehen, schüttelten darauf mit Silberoxyd bis zur neutralen Reaction, filtrirten und trockneten die Lösung sorgfältig mit Magnesiumsulfat. Der Alkohol lässt sich dann durch Destillation im Vacuum entfernen, und es hinterbleibt ein stark lichtbrechendes Liquidum, welches bei 30° unter 10 mm Druck siedet.

0.1976 g Sbst.: 0.4144 g CO₂, 0.1717 g H₂O.

C₇H₁₄O₃. Ber. C 57.54, H 9.59.
Gef. » 57.20, » 9.72.

Die Ausbeuten an dem Acetal sind bislang noch unbefriedigend, da ein grosser Theil desselben mit den Alkoholdämpfen bei der fractionirten Destillation übergeht. Die Bestimmung der physikalischen Constanten soll noch nachgeholt werden. Beim Versuch, ein Semicarbazon des Acetals zu erhalten, wurde das Disemicarbazon des

¹⁾ Diese Berichte 35, 1183 [1902].

²⁾ V. Meyer, diese Berichte 15, 1165 [1882].

Methylglyoxals selbst vom Schmp. 257° gewonnen, obwohl statt des Kaliumacetats Bicarbonat angewendet wurde.

Mesoxaldialdehyd.

Nach diesen Erfolgen beim Mesityloxyd gingen wir dazu über, auch die Oxydation des Phorons mit Ozon zu studieren. Auch das Phoron lässt sich leicht in ein Ozonid umwandeln; man muss es dazu nur in Lösung bringen.

Diozonid des Phorons. 10 g krystallisirtes Phoron werden in der 5-fachen Menge Chloroform aufgenommen und unter guter Kühlung mit Ozon behandelt. Die Mischung nimmt eine dunkelgelbe Farbe an. Hierauf wird das Chloroform vorsichtig bei 20° im Vacuum eingedampft. Es hinterbleibt ein hellgrüner, zäher Syrup, der die Eigenschaften der Ozonide aufweist und sehr gefährlich wegen seiner Neigung zur Explosion ist. Beim Stehen an der Luft entzündet er sich von selbst und brennt mit hell leuchtender Flamme.

Die Analysen stimmen am besten darauf, dass 2 Mol. Ozon, also 6 O, sich an das Molekül des Phorons angelagert haben, nicht 7 O, wie nach den Erfahrungen beim Mesityloxyd und anderen ungesättigten Verbindungen mit Carbonylgruppen zu erwarten war.

Zur Analyse wurde eine Probe des klaren Ozonidsyrups längere Zeit im Vacuum abgesaugt.

0.1737 g Sbst.: 0.2871 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₉H₁₄O₈. Ber. C 43.20, H 5.60.

C₉H₁₄O₇. » » 46.15, » 5.98.

Gef. » 45.04, » 5.87.

Mit diesen Resultaten der Analyse stimmt überein, dass beim Zersetzen des Phorondiozonids mit Wasser in der Kälte keine Spur Wasserstoffsperoxyd, sondern nur Acetonsperoxyd und Mesoxalaldehyd auftritt, während, wenn noch ein siebentes Atom Sauerstoff an dem Carbonyl enthalten wäre, die Bildung von Wasserstoffsperoxyd hätte beobachtet werden sollen.

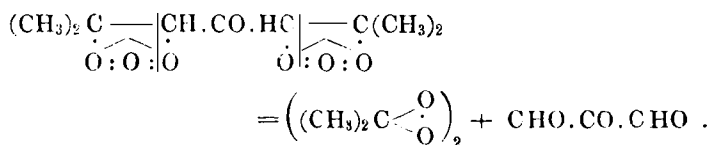
Darstellung des Dialdehyds. Schüttelt man das frisch bereitete Phorondiozonid von 10 g Phoron mit Eiswasser, so wird das dicke Oel allmählich zersetzt, wobei eine schwache Gasentwicklung zu bemerken ist. Nach 12 Stunden ist alles Ozonid zersetzt, und in der klaren Lösung schwimmen lange Nadeln, die aus Aceton-speroxyd bestehen. Abfiltrirt und mit Wasserdampf gereinigt, wurden sie nach dem Trocknen analysirt.

0.1224 g Sbst.: 0.2177 g CO₂, 0.0896 g H₂O.

C₃H₆O₂. Ber. C 48.65, H 8.11.

Gef. » 48.51, » 8.18.

Die nach dem Abfiltriren des Acetonsuperoxyds gewonnene klare Lösung ergibt keinerlei Wasserstoffsuperoxydreaction, zeigt saure Reaction und reducirt Fehling'sche Flüssigkeit stark in der Kälte. Mit essigsauerm Phenylhydrazin fällt ein Oel aus, das beim Stehen fest wird. Die Reaction verläuft also im wesentlichen gemäes folgender Gleichung:



Zur Gewinnung des freien Aldehyds wurde die wässrige Lösung bei 27° unter 10 mm Druck vorsichtig eingedampft. Es hinterbleibt wie beim Methylglyoxal ein dicker, wasserklarer Syrup, der beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure glasig erstarrt. Die Elementaranalyse ergab Werthe, die auf ein Hydrat des Mesoxaldialdehyds stimmen.

0.1831 g Sbst.: 0.2282 g CO₂, 0.0652 g H₂O.

C₃H₄O₄. Ber. C 34.61, H 3.85.

Gef. » 33.99, » 3.98.

Da das Triketopentan von Sachs¹⁾ ebenfalls ein Hydrat bildet, so erscheint dieses Resultat natürlich. Das Wasser ist ziemlich fest in dem Hydrat gebunden. Erst beim längeren Erhitzen auf 65° im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid entweicht das Wasser; man erhält dann ein sprödes, hellgelbes Product, welches ausserordentlich hygroskopisch ist und an der Luft sofort zerfliesst. Aus diesem Grunde wurde der Wasserstoffgehalt wohl immer etwas zu hoch gefunden.

0.2196 g Sbst.: 0.3328 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.2546 g Sbst.: 0.3928 g CO₂, 0.0912 g H₂O.

C₃H₂O₃. Ber. C 41.86, H 2.33.

Gef. » 41.32, 42.08, • 3.82, 3.99.

Dieser glasige Aldehyd ist natürlich eine polymere Form; die Molekulargrösse wurde noch nicht bestimmt. In Wasser aufgenommen, besitzt er sehr starkes Reductionsvermögen; beim Erhitzen zersetzt er sich unter starker Braunfärbung und riecht stechend nach verbranntem Zucker. Die monomere Form ist mit Wasserdampf flüchtig; beim Eindampfen der wässrigen Lösungen geht ein Theil sogar im Vacuum mit den Destillaten über. Diese Destillate haben wir benutzt, um das Phenylhydrazon darzustellen. v. Pechmann²⁾ hat bereits

¹⁾ Sachs, diese Berichte 34, 3052 [1801].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 24, 3258 [1891].

das Triphenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds beschrieben. Wenn man das wässrige Destillat mit essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, so erhält man einen braunen Körper, der sich aus Methylalkohol leicht umkrystallisiren lässt. v. Pechmann giebt für das Triphenylhydrazon einen Schmelzpunkt von 166° an, wir konnten bisher nur einen solchen von 156° erreichen. Indessen zeigte die Analyse dieses Productes, dass der Körper noch nicht ganz rein war, wahrscheinlich ist noch eine Spur von einem anderen Phenylhydrazon beigemengt, welches den Schmelzpunkt herunterdrückt. Indessen lässt sich nach der Zusammensetzung deutlich ersehen, dass das Triphenylhydrazon vorliegt.

0.1061 g Sbst.: 0.2740 g CO_2 , 0.0655 g H_2O . — 0.0909 g Sbst.: 17.9 ccm N (20° , 750 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6$. Ber. C 70.79, H 5.72, N 23.59.

Gef. » 70.43, » 6.55, » 22.46.

Mit dem genauen Studium der Derivate des Mesoxaldialdehyds sind wir zur Zeit beschäftigt und gedenken darüber ausführlich zu berichten. Die Bearbeitung dieses Gebietes ist sehr schwierig und erfordert viel Zeit.

279. H. v. Soden und Fr. Elze: Ueber ätherisches Birkenknospenöl.

(Eingegangen am 6. April 1905.)

Ueber die chemische Zusammensetzung des ätherischen Birkenknospenöles¹⁾ ist noch nichts bekannt. Wir hatten kürzlich Gelegenheit, ein solches Oel, welches in der Fabrik von Heine & Co. aus einem grösseren Posten diesjähriger Birkenknospen destillirt worden war (Ausbeute 4.3 pCt.), zu untersuchen, und bringen nachstehend die bis jetzt gewonnenen Resultate zur allgemeinen Kenntniss. Danach enthält das Oel bedeutende Mengen eines neuen Sesquiterpenalkohols, den wir »Betulol« nennen, und wahrscheinlich auch dessen Essigsäureester.

Das untersuchte Oel war von gelblicher Farbe und dickflüssiger Beschaffenheit. Es besass einen eigenthümlichen, etwas an Pappelknospenöl erinnernden Geruch und war in starkem, wie verdünntem Weingeist, unter Hinterlassung geringer Mengen (ca. 1 pCt.) einer krystallinischen Substanz, löslich. Beim Abkühlen des Oeles auf ca.

¹⁾ Aeth. Birkenknospenöl wurde zuerst in der Fabrik von H. Hänsel-Pirna dargestellt. Spec. Gew. bei 20° = 0.9592. Opt. Dreh. $-6^{\circ}52'$. Vergl. Chem. Centralbl. 1902, II, 1208.