

wurde. Das aus Nitrobenzol umkrystallisierte, feine ganz schwach gelbe Nadeln bildende Nitroderivat fing an, sich gegen 335° zu zersetzen, und lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1055 g Sbst.: 10.3 ccm N (16° , 760 mm).

$C_{18}H_9O_6N_3$. Ber. N 11.60. Gef. N 11.53.

Da somit die beiden, auf so verschiedenen Wegen erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch sind, so konnte der Name Triphenylen, der zunächst für den aus Benzol entstandenen Körper bestimmt war, auf die aus Cyclohexanon erhaltene Verbindung übertragen werden. Andererseits gilt die für den aus Cyclohexanon erhaltenen Körper aufgestellte Konstitutionsformel auch für das Triphenylen von Schmidt und Schultz.

Für mehrfache Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit bin ich Hrn. Dr. med. Hãncu zu Dank verpflichtet.

21. C. Harries und Paul Temme: Über monomolekulares und trimolekulares Glyoxal.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 6. Dezbr. 1906; vorgetr. i. d. Sitz. am 10. Dez. von Hrn. P. Jacobson.)

Es sind gerade 50 Jahre her, seit Heinrich Debus¹⁾ das Glyoxal entdeckte. Aber trotzdem in dieser langen Zeit mancherlei Untersuchungen von anderen Forschern darüber ausgeführt wurden, hat man bis heute eigentlich nichts näheres über diese merkwürdige Verbindung erfahren, als was nicht schon Debus selbst in der ersten Beschreibung²⁾ seiner schönen Untersuchungen angegeben hätte.

Im Folgenden wird nun die Kenntnis der Eigenschaften des Glyoxals wesentlich erweitert werden.

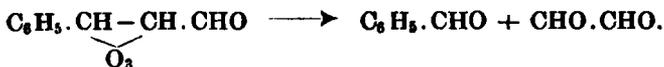
Es ist jetzt gelungen nachzuweisen, daß das monomolekulare Glyoxal, CHO.CHO, existenzfähig ist und sich von dem Glyoxal-Debus sehr wesentlich unterscheidet. Weiter wurde eine feste, in wasserfreiem Zustand leicht lösliche, trimolekulare $[(CHO)_2]_3$ -Modifikation des Glyoxals aufgefunden, die im Gegensatz zum Glyoxal-Debus die Fehling'sche Lösung reduziert, und endlich eine ganz unlösliche Modifikation, welche wir zum Unterschiede von dem Glyoxal-Debus oder Polyglyoxal, $[(CHO)_2]_n$, jetzt Paraglyoxal, $[(CHO)_2]_n$, nennen. Von beiden letzteren ist die Molekulargröße unbekannt.

Um zum Glyoxal zu gelangen, haben wir folgenden Weg eingeschlagen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 100, 5 [1856].

²⁾ Ann. d. Chem. 102, 20 [1857].

Zimtaldehyd wurde durch Ozon in das Ozonid übergeführt und letzteres, eine sehr unbeständige Verbindung, mit Wasser zerlegt:



Hierbei resultiert das trimolekulare Glyoxal, welches Fehling'sche Lösung in der Kälte reduziert, sonst aber die gleichen Derivate wie das Polyglyoxal von Debus, d. h. immer Abkömmlinge des monomolekularen Glyoxals, liefert. Das trimere Glyoxal zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum.

Nun wurde aber gefunden, daß das trimere Produkt leicht in monomeres übergeführt werden kann, wenn man es einfach mit einem wasserentziehenden Mittel destilliert; ebenso verhält sich das Debus'sche Polyglyoxal.

Monomeres Glyoxal, CHO.CHO.

Zur Bereitung dieser Verbindung hat sich folgende Methode als zweckmäßig erwiesen.

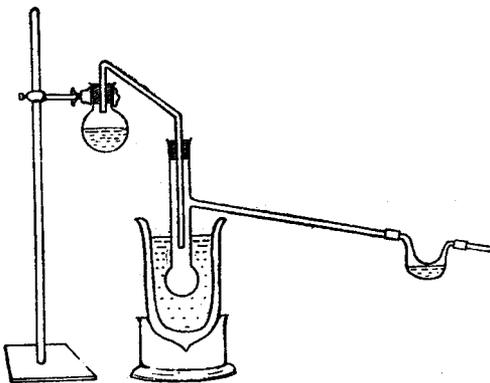
Je 2.5 g technisches Glyoxal¹⁾ wurden fein gepulvert in einem kurzhalsigen Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit ca. 15 g Phosphorpentoxyd innig gemischt.

Das Kölbchen ist durch ein gebogenes Glasrohr mit einer in einem Dewar-Gefäß stehenden, durch feste Kohlensäure und Äther gekühlten Vorlage, am besten

einem Siedekolben, verbunden, deren Ableitungsröhre zum Abschluß von Luftfeuchtigkeit ein kleines, mit Phosphorpentoxyd gefülltes

U-Röhrchen trägt. Der Apparat wird durch die nebenstehende Zeichnung veranschaulicht.

Die Einleitungsröhre darf nur eben in die Oberfläche der umgebenden Äther-Kohlensäure-Mischung reichen, weil sonst die übergehenden Dämpfe sofort erstarren und Verstopfung der Röhre eintritt. Man erhitzt nun das Glyoxal-Phosphorpentoxyd-Gemisch mit freier Flamme und beobachtet bald, daß sich unter Schwarzfärbung



¹⁾ Von Th. Schuchardt, Görlitz, bezogen.

des Kolbeninhalts ein flüchtiges grünes Gas bildet, welches sich in der gekühlten Vorlage zu schönen Krystallen von gelber Farbe kondensiert.

Die neue Verbindung verdichtet sich nicht vollständig unter den angegebenen Bedingungen, sondern entweicht teilweise gasförmig durch das Phosphorpentoxydröhrchen; besser wäre es, flüssige Luft als Kühlmittel anzuwenden, doch diese steht uns in dem hiesigen einfachen Laboratorium nicht zur Verfügung. Unter den angegebenen Bedingungen erhält man ca. 0.7 g in der Vorlage. Man kann nun mehrere solcher Destillationen wiederholen, bis die Vorlage hinreichend gefüllt ist. Nimmt man diese aus der Kältemischung heraus, so kann der goldgelbe krystallinische Inhalt direkt durch Erwärmen zum Schmelzen gebracht werden. Es wurde gefunden, daß der Körper bei 10° opak wird und bei 15° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, die bei 51° unter 776 mm Druck oder 50° unter 742 mm Druck vom ersten bis zum letzten Tropfen siedet. Die Dämpfe sind intensiv smaragdgrün gefärbt und kondensieren sich zunächst zu einer grünen Flüssigkeit, die beim Abkühlen aber wieder gelb wird und unterhalb 16° ziemlich schnell zu schönen gelben Prismen oder Krystallfittern erstarrt; stark abgekühlt, werden dieselben weiß. Der Dampf riecht zunächst dem des Formaldehyds zum Verwechseln ähnlich, intensiv stechend, hinterher aber charakteristisch süßlich, nicht unangenehm; er brennt mit violetter Flamme. Mit Luft gemischt, bildet er ein sehr stark detonierendes Knallgas. Die Substanz ist nur wenige Stunden haltbar, sogar beim Aufbewahren in starker Kältemischung polymerisiert sie sich bald zum Paraglyoxal.

Durch Analyse und physikalische Untersuchung wurde festgestellt, daß in dem bei 15° schmelzenden und 51° siedenden, gefärbten Körper reines, monomolekulares Glyoxal vorliegt.

Elementaranalyse:

0.2923 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.0932 g H₂O.

COH.COH. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. » 41.30, » 3.60.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

Heizflüssigkeit Xylol.

0.0869 g Sbst.: 28.45 ccm N (18°, 761.4 mm).

Ber. Mol.-Gew. 58. Gef. Mol.-Gew. 68.26.

Refraktometrisches Verhalten und Molekularrefraktion.

Das spezifische Gewicht beträgt bei 20° 1.14.

$$n_D^{20.5} = 1.3826.$$

Daraus ergibt sich die Molekularrefraktion = 11.86, während unter Benutzung der Conrady'schen Zahlen für die Formel



oder den wahren Dialdehyd sich der Werth 11.678 berechnet. Für eine Oxymethylenverbindung der Formel $\begin{matrix} \text{HC.OH} \\ \text{CO} \end{matrix}$ würde 12.619 berechnet werden. Das Glyoxal erinnert sehr an das Diacetyl, welches ja auch eine gelb gefärbte Flüssigkeit ist und grüne Dämpfe bildet.

Brühl¹⁾ hat auf refraktometrischem Wege bestätigt, daß im Diacetyl eine wahre Dicarbonylverbindung vorliegt; er berechnete für $\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$ 20.73 und fand 20.84. Es besteht also gute Übereinstimmung zwischen den Brühl'schen und unseren Befunden. Das Glyoxal dürfte jetzt wohl der einfachste Repräsentant eines gefärbten Körpers sein, der nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff besteht. Merkwürdig ist, daß die Oxalsäure, die doch nach allgemeiner Ansicht dasselbe System $\text{O}:\text{C}:\text{C}:\text{O}$ wie das Glyoxal enthält, in dem nur die beiden Wasserstoffe durch Hydroxyle ersetzt sind, ungefärbt ist.

Das Glyoxal ist in den üblichen organischen Solvenzien, sofern sie wasserfrei sind, wie Benzol, Petroläther, Äther, Eisessig, leicht mit gelber Farbe löslich. Sind sie in geringem Maße wasserhaltig, so scheiden sich sofort Flocken von polymerisiertem Glyoxal ab. Demgemäß polymerisiert sich das Glyoxal bei Berührung mit geringen Mengen von Wasser, nach Art katalytischer Reaktionen, sogar mit getrockneter Luft augenblicklich; gießt man aber Glyoxal in eine größere Menge Wasser, so geht es unter Aufzischen und starker Erwärmung glatt in Lösung. Dieselbe ist farblos, reagiert schwach sauer, wird aber durch einen Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Natronlange alkalisch; sie reduziert stark ammoniakalische Silberlösung, nicht aber die Fehlingsche Flüssigkeit. Letzterer Punkt ist interessant, weil das trimolekulare Glyoxal reduziert, das Debussche Glyoxal wieder nicht. Es war daher von Wichtigkeit, zu ermitteln, in welcher Molekulargröße das Glyoxal in der wäßrigen Lösung enthalten war.

Auf kryoskopischem Wege wurde festgestellt, daß sich diese Verbindung in monomolekularer Form in Wasser löst.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult im Beckmannschen Apparat.

Wasser: 25.67 g. Sbst.: 0.5913 g. Depression 0.635°.

Ber. Mol.-Gew. 58. Gef. Mol.-Gew. 67.11.

Es liegt also ein Beispiel einer besonderen Art von Massenwirkung vor. Gibt man zu einem Ueberschuß von Glyoxal Wasser, so tritt Polymerisation zu dem vollständig unlöslichen Produkt, dem Paraglyoxal, ein; fügt man aber das Glyoxal zu einem Ueberschuß von Wasser, so geht das monomolekulare Produkt ohne Polymerisation in

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 158 [1894].

Lösung. Diese Beobachtung ist wohl bei Polymerisationsvorgängen noch nicht in dieser Klarheit gemacht worden. Das in Wasser gelöste Glyoxal ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Mit essigsauerm Phenylhydrazin liefert diese Lösung sofort das bekannte hellgelbe Glyoxalosazon, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 167–168° schmilzt. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte seine normale Zusammensetzung.

0.1329 g Sb.t.: 26.5 ccm N (19°, 771.7 mm).

(—CH:N.NH.C₆H₅)₂. Ber. N 23.5. Gef. N 23.28.

Trimeres Glyoxal, [(CHO)₂]₃.

Frisch destillierter Zimtaldehyd wird in Portionen von 10 g in Chloroformlösung unter guter Kühlung ozonisiert; pro Gramm wurde eine Stunde Ozon eingeleitet. Die anfangs klare, gelbe Flüssigkeit zeigt bald Trübung. Sodann wird das Chloroform bei 20° im Vakuum abdestilliert; es hinterbleibt eine gelbe, zähflüssige Masse: das Ozonid des Zimtaldehyds. Eine Probe davon, auf Platinblech erhitzt, verpufft heftig. Mit Wasser schwach erwärmt, zersetzt es sich stürmisch; die wässrige Lösung gibt schwache Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd und reduziert die Fehlingsche Flüssigkeit bereits in der Kälte. Es ist aber nicht gelungen, das Ozonid, da sich aus demselben stets Benzoesäure abschied, zu reinigen, und es wurde deshalb auf seine Analyse verzichtet.

Zur Gewinnung des Glyoxals wird das Ozonid mit 100 g Wasser auf 40 g ozonisierten Zimtaldehyd versetzt und langsam auf dem Wasserbade auf 60–70° erwärmt, bis die Blasenentwicklung aufhört und sich am Boden der Flüssigkeit eine deutliche Schicht eines braunen Öles abscheidet. Man trennt von dem Öl und läßt erkalten. Aus der wäßrigen Lösung krystallisiert dann ein großer Teil Benzoesäure, welcher bei der Spaltung entsteht, heraus, den man abfiltrieren kann. Das abgetrennte Öl kann man trocknen und destillieren; es besitzt den Siedepunkt des Benzaldehyds, enthält aber auch Benzoesäure. Die wäßrige Lösung wird nochmals mit Äther durchgeschüttelt und darauf im Vakuum bei 25–30° eingedampft; es hinterbleibt eine gelbliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse: das Glyoxal. Geht man beim Einengen im Vakuum über 30° hinaus auf 40–50°, so erhält man eine Modifikation, die mehr dem technischen Produkt ähnelt, Fehlingsche Lösung nicht oder nur schwach reduziert.

Das bei 30° im Vakuum eingedampfte Glyoxal wird zunächst mit Äther durchgerührt, worin es ganz unlöslich ist, der ätherische Auszug abgegossen und der Rückstand im Vakuum über Phosphorperoxyd 2 Tage bei 100° getrocknet. Die Ausbeute beträgt ca. 28 pCt.

Beim Erhitzen im Capillarrohre bläht sich die Substanz zwischen 100° und 130° auf, färbt sich bei 175° braun und verkohlt gegen 200°, ohne zu schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig.

Die Analyse dieses Produkts zeigt, daß ganz reines Glyoxal vorliegt.

0.1185 g Sbst.: 0.1797 g CO₂, 0.0401 g H₂O.

C₂H₂O₂. Ber. C 41.38, H 3.45.

Gef. » 41.36, » 3.78.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Wasser zeigte, daß dieses Glyoxal die dreifache Molekulargröße besitzt.

Wasser: 28.07 g. Sbst.: 0.5835 g. Δ 0.225°.

Ber. Mol.-Gew. 174. Gef. Mol.-Gew. 170.9.

Das trimere Glyoxal bildet eine zerreibliche, amorphe, gelbliche Masse, welche in kaltem Wasser und warmem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen wird. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum verliert sie bisweilen ihre Löslichkeit in absolutem Alkohol zum größten Teil. Das Glyoxal enthält keine Spur von Oxalsäure oder Glyoxalsäure, besitzt aber trotzdem saure Reaktion.

Die Titration seiner Lösung von 1 : 200 in Wasser mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator zeigte folgende Werte:

I. 0.3066 g Sbst. verbrauchten 0.0060 g NaOH. — II. 0.4089 g Sbst.: 0.0068 g NaOH.

Daraus ergibt sich eine allerdings nur sehr geringe Basizität. Das Leitvermögen ist ebenfalls bestimmt worden, die Ergebnisse dieser Messungen sollen aber erst später veröffentlicht werden.

Die Bestimmung des Reduktionsvermögens für Fehlingsche Lösung gewichtsanalytisch ausgeführt, ergab, daß von 50 ccm Fehlingscher Lösung 4.166 g Glyoxal reduziert werden; dies entspricht ungefähr 5.7 pCt. von der des Traubenzuckers.

Zu bemerken ist, daß das trimere Glyoxal durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung schwierig reduziert wird; selbst nach längerer Behandlung damit verschwindet das Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung nicht. Was hierbei entsteht, soll noch klargestellt werden. Beim Eindampfen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure.

Das trimolekulare Glyoxal verhält sich sonst im allgemeinen ähnlich wie das Polyglyoxal-Debus; es zerfällt in wäßriger und alkoholischer Lösung bei Reaktionsvorgängen leicht zu einfach molekularem Glyoxal und bildet dann die Abkömmlinge dieses Körpers. Ein Derivat, welches sich von der trimolekularen Modifikation ableitete, haben wir nicht aufgefunden.

So bildet sich beim Zusammenmischen seiner Lösung mit Natriumbisulfit sofort die schön krystallisierende, wohlbekanntere Bisulfitverbindung, und beim Stehen seiner wäßrigen Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat das von V. Meyer zuerst bereitete Glyoxim, welches nach unseren Beobachtungen bei 176° (V. Meyer 178°, Pinner 174°) schmilzt.

Noch nicht bekannt ist das Disemicarbazon, ($-\text{CH}:\text{N}:\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$. Es fällt aus der wäßrigen Lösung des Glyoxals auf Zusatz von molekularen Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat als feiner, sandiger Niederschlag aus, der aus rhomboedrischen Prismen besteht. Dieselben sind gänzlich unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und schmelzen, bis auf 270° erhitzt, nicht.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Alkohol und Äther ausgekocht und bei 100° getrocknet.

0 1502 g Sbst.: 0.1548 g CO_2 , 0.0633 g H_2O . — 0.0587 g Sbst.: 24.4 ccm N (19°, 766.5 mm).

$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_6\text{O}_2$. Ber. C 27.87, H 4.65, N 48.91.

Gef. » 28.11, » 4.71, » 48.22.

Zum Nachweis des Glyoxals eignen sich besser die verschiedenen Osazone, von denen wir das Phenylosazon vom Schmp. 167—168°, das Diphenylosazon vom Schmp. 203° (Wohl, Neuberg 207°)¹⁾, das Methylphenylosazon vom Schmp. 221°²⁾ darstellten.

Ferner sind noch nicht genau bekannt die Acetale des Glyoxal. Hier gelang es uns nur, das Tetraäthylacetal nach dem E. Fischer'schen Verfahren rein zu gewinnen; die entsprechende Methylverbindung konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, ihr Siedepunkt liegt anscheinend nicht hoch genug, um die vollständige Trennung vom Methylalkohol zu gestatten. Versuche, nach Claisen den salzsauren Formimidoäther zur Acetalisierung zu verwenden, verliefen resultatlos. Die Lösung von 6.5 g trimerem Glyoxal in der 4- bis 5-fachen Menge absolutem Alkohol, dem 1-prozentiges Salzsäuregas zugesetzt war, wurde aufgeköcht und dann 20 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Darauf wurde mit Silberoxyd neutralisiert, der Alkohol bei 0° im Vakuum verdampft und der Rückstand mit Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der Destillation im Vakuum sott die Hauptmenge zwischen 80° und 90° unter 14 mm Druck. Bei nochmaligem Fraktionieren erhielt man daraus eine bei 88—89° unter 14 mm Druck siedende, leicht bewegliche, acetalartig riechende Flüssig-

¹⁾ Diese Berichte 33, 3107 [1900].

²⁾ v. Pechmann, diese Berichte 30, 2877 [1897].

keit, die in Wasser nur wenig, in Alkohol, Äther aber leicht löslich, mit Alkohol und Wasserdämpfen sehr flüchtig ist. Die Ausbeute betrug nur 6 g Acetal.

0.1295 g Subst.: 0.2751 g CO₂, 0.1243 g H₂O.

[—CH(OC₂H₅)₂]. Ber. C 58.25, H 10.68.

Gef. » 57.94, » 10.74.

Spez. Gewicht bei 24° = 0.9308; n_D^{20.5} = 1.40574.

Mol.-Ref. Ber. 54.86. Gef. 54.37.

Von Pinner¹⁾ ist bereits das Glyoxaltetraäthylacetal, aber nicht in reinem Zustande, erhalten worden; er versuchte, es aus Dichloracetal durch Erhitzen mit Natriumäthylat zu bereiten.

Aus dem Reduktionsvermögen für Fehlingsche Lösung, welche das trimere Glyoxal im Unterschied zu den monomeren und polymeren Modifikationen besitzt, läßt sich darauf schließen, daß in seinem Molekül eine Gruppe vorhanden sein muß, welche dieses Reduktionsvermögen bewirkt. Vielleicht ist die Erklärung am einfachsten gegeben, wenn wir eine aldolartige Verkettung der drei Moleküle annehmen:



Dann sind es die punktierten Gruppen, die reduzieren, während die Gruppe des Glyoxals HCO·CHO selbst nicht reduziert. Die Verkettung im Polyglyoxal-Debus muß also eine andere sein. Darauf hinzuweisen ist noch, daß das trimere Glyoxal in naher Beziehung zur Zuckergruppe steht; mit dieser Beziehung gedenken wir uns noch zu beschäftigen.

Zu erwähnen ist noch, daß auch das polymere Methylglyoxal, welches Harries und Türk²⁾ bei der Spaltung des Mesityloxyd-ozonids mit Wasser erhielten, durch Destillation mit Phosphorperoxyd in das monomere Methylglyoxal übergeführt wird. Dasselbe bildet ein gelbes Öl von stechendem Geruch; seine Dämpfe sind ebenfalls grün gefärbt. Der Siedepunkt liegt etwas höher als der des Glyoxals, konnte aber noch nicht genauer bestimmt werden, da die Ausbeute sehr gering ist.

¹⁾ Diese Berichte 5, 151 [1872].

²⁾ Diese Berichte 38, 1630 [1905].