

siedendes Pyrrol, das unter 20 mm Druck von 93—95° zum größten Teil¹⁾ überging.

0.1654 g Sbst.: 0.4746 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

C₈H₁₃N Ber. C 78.05, H 10.57.

Gef. » 78.25, » 10.80.

In seinen Eigenschaften ist dieses Pyrrol so ähnlich dem von uns aus [Isonitroso-propyl]-methyl-*keton* und Acetessigester synthetisch erhaltenen 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol, daß wir es für identisch mit diesem halten.

Es ist weniger empfindlich gegen den Luftsauerstoff als das isomere 2.4-Dimethyl-3-äthyl-pyrrol, liefert wie das synthetische 3.5-Dimethyl-2-äthyl-pyrrol kein charakteristisches Pikrat, läßt sich mit salpetriger Säure nicht in ein Maleinimidderivat überführen und kuppelt mit Diazosulfanilsäure zu einem charakteristischen Azofarbstoff, wie H. Fischer und E. Bartholomäus²⁾ schon gezeigt haben.

In allen diesen Eigenschaften stimmt die Substanz mit dem 2-Äthyl-3.5-dimethyl-pyrrol von Knorr und Heß³⁾ überein.

In diesem Falle ist also nicht wie beim Ketazin des 2-Acetyl-pyrrols das Alkyl an die Stelle des Acetyls getreten, sondern es ist offenbar der β -Acetylrest eliminiert worden und dann das Äthyl in α -Stellung sekundär eingetreten.

345. Jakob Meisenheimer: Über Methyl-glyoxal.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1912.)

Methylglyoxal, CH₃.CO.CHO, ist zuerst von H. v. Pechmann⁴⁾ und später auch von anderen⁵⁾ in verdünnter, wäßriger Lösung erhalten worden. C. Harries und H. Türk⁶⁾ gewannen es durch Spaltung des Mesityloxyd-ozonids mit Wasser; beim Eindampfen der wäßrigen Lösung im Vakuum und langem Trocknen über Schwefelsäure hinterblieb eine glasige Masse, die zwar die erwartete Zu-

¹⁾ Ein höher siedender Nachlauf deutet darauf hin, daß bei der Zersetzung des Ketazins als Nebenprodukt ein höheres Homologes, also vermutlich ein tetraalkyliertes Pyrrol, gebildet wird.

²⁾ B. 44, 3316 [1911].

³⁾ B. 44, 2763 [1911].

⁴⁾ B. 20, 2543 [1887].

⁵⁾ G. Pinkus, B. 31, 36 [1898]; A. Kling, C. r. 129, 219 [1899].

⁶⁾ B. 38, 1630 [1905]; vergl. auch Ann. 374, 339 [1910].

sammensetzung, aber vierfaches Molekulargewicht besaß. In ähnlicher, aber weit unreinerer Form wurde es von W. Denis¹⁾ durch Oxydation des Acetols mit Kupferacetat dargestellt. Besser als alle diese Verfahren eignet sich zur Reindarstellung des Methylglyoxals die im Folgenden beschriebene Methode, die das Methylglyoxal-acetal von A. Wohl und W. Lange²⁾ als Ausgangsmaterial benutzt.

Dies Acetal, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, wird durch Kochen mit $\frac{7}{10}$ -Schwefelsäure leicht verseift. Dampft man die Lösung nach Neutralisation der Schwefelsäure mit Natronlauge im Vakuum stark ein, so hinterbleibt neben Natriumsulfat ein Sirup, der bei wiederholtem Ausschütteln mit Äther sich mit gelblicher Farbe auflöst. Beim Trocknen mit Chlorcalcium färbt sich die Lösung rasch intensiv grüngelb; sie enthält das Methylglyoxal offenbar schon zum Teil in der monomeren Form. Der abdestillierende Äther ist ebenfalls, aber schwächer grüngelb gefärbt³⁾; nach völligem, vorsichtigem Verjagen des Äthers im Vakuum bei 50—60° bleibt eine gelbbraune, zähe Flüssigkeit zurück, die ein zwar ziemlich reines, aber polymeres Methyl-glyoxal darstellt. Erhitzt man diesen Rückstand unter gewöhnlichem Druck über 100°, so entweichen intensiv gelbgrüne Dämpfe, die sich im Kühler zu einer beweglichen, grünlichgelben Flüssigkeit von höchst stechendem Geruch kondensieren⁴⁾. Dieses Destillat stellt noch etwas wasserhaltiges, aber sonst reines monomeres Methyl-glyoxal dar. In der Vorlage verwandelt es sich binnen kurzer Zeit wieder in einen dicken, farblosen Sirup. Beständiger erhält man die monomere Form, wenn man die Entpolymerisierung des Rohproduktes durch Erhitzen im Vakuum vornimmt, die Dämpfe behufs völliger Entfernung von Wasser über Chlorcalcium streichen läßt und das ganz trockne Methylglyoxal in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert. Das so gewonnene reine monomere Methyl-glyoxal ist bei Zimmertemperatur eine intensiv gelbe, stechend riechende, sehr bewegliche Flüssigkeit, die in Äther, Benzol usw. mit gelber Farbe, in Wasser farblos leicht löslich ist. Beim Erhitzen beginnt sie bei 72° zu sieden, indem sie sich in einen gelbgrünen Dampf verwandelt, doch erfolgt dabei sehr rasch Polymerisation. Im zugeschmolzenen Röhrchen ist das Methylglyoxal bei gewöhnlicher Temperatur tagelang unverändert haltbar; langsam

¹⁾ Am. Soc. 38, 561 [1907]. ²⁾ B. 41, 3612 [1908].

³⁾ Schon von W. Denis (a. a. O.) angegeben.

⁴⁾ Ähnliche Erscheinungen beobachteten C. Harries und P. Temme (B. 40, 172 [1907]) beim Erhitzen des polymeren Methylglyoxals mit Phosphorperoxyd.

aber wird die Farbe heller, und die Zähigkeit wächst. Nach 8 Tagen etwa ist es in eine hellgelbliche, glycerinähnliche Flüssigkeit verwandelt. Dieses Umwandlungsprodukt löst sich in Wasser allmählich farblos auf und besitzt in der frisch bereiteten Lösung das dreifache Molekulargewicht, nach 24 Stunden aber enthält die Flüssigkeit nur noch monomeres Methyl-glyoxal, offenbar in Form eines farblosen Hydrates.

Experimentelles.

Das Methylglyoxal-diäthylacetal wurde nach der ausgezeichneten Vorschrift von A. Wohl und W. Lange¹⁾ dargestellt. Es empfiehlt sich, unbedingt nur von reiner Dichlor-essigsäure aus Chloral auszugehen; das gewöhnliche, Mono- und Trichlor-essigsäure enthaltende Präparat liefert in sehr schlechter Ausbeute ein unreines Produkt. Das durch ein- bis zweimalige Vakuumdestillation gereinigte Acetal war, obwohl es vor der Destillation durch wiederholtes Ausschütteln mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure völlig von Piperidin befreit war, viele Monate lang ganz unverändert haltbar²⁾. Es löst sich in dem etwa zehnfachen Volumen kalten Wassers auf und scheidet sich beim Erhitzen zum weitaus größten Teil wieder ab. Mit Wasserdämpfen ist es sehr flüchtig. Durch tagelanges Stehen in wäßriger oder $\frac{1}{10}$ -schwefelsaurer Lösung wird es nicht verändert, ebensowenig bei stundenlangem Kochen mit Wasser. Dagegen wird es durch einstündiges Kochen mit $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure vollständig verseift.

35 g Methylglyoxal-diäthylacetal werden mit 350 ccm $\frac{1}{10}$ -Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Bereits nach halbstündigem Sieden ist fast alles Öl verschwunden. Die schwach getrübbte, etwas gelbliche Flüssigkeit versetzt man nach dem Abkühlen mit 35 ccm *n*-Natronlauge.

Es wird dadurch nie völlige Neutralisation erzielt, sondern die Reaktion bleibt sauer. Durch längeres Kochen wird die Säuremenge kaum vermehrt; die gebildete Säure dürfte daher wohl eher auf eine geringe Verunreinigung des Acetals als auf eine Zersetzung des Methylglyoxals zurückzuführen sein. Außerdem handelt es sich stets um ganz geringe Mengen, höchstens 2% vom Methylglyoxal, wenn man die Säure als Milchsäure berechnet.

Die Lösung wird nun aus dem Wasserbade unter vermindertem Druck bei 35—45° Badtemperatur über eine Achtkugel-Kolonne in 5—6 Stunden auf etwa 40 ccm eingedampft. Das Destillat (A) wird sorgfältig kondensiert und wie unten weiter verarbeitet. Der Destillationsrückstand ist mit Krystallen von Natriumsulfat durchsetzt. Man zieht ihn unter allmählicher Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat 5 Mal mit je etwa 100 ccm absolutem Äther aus. Der Natriumsulfat-Zusatz wird vermehrt, so daß die ganze Masse schließlich einen dicken

¹⁾ B. 41, 3612 [1908].

²⁾ Vergl. dagegen a. a. O. 3617.

Brei bildet, der noch dreimal mit je 80 ccm absolutem Äther kräftig durchgeschüttelt wird. Die ersten fünf Auszüge sind stark, die letzten drei immer noch deutlich gelb gefärbt. Beide Portionen werden für sich über Nacht mit Chlorcalcium getrocknet und dann, die zweite, an Methylglyoxal ärmere zuerst, über eine Vierzehnkugel-Kolonne aus einem 45—50° warmen Bade abdestilliert; zum Schluß, wenn man nichts mehr überdestilliert, steigert man sehr langsam die Badtemperatur bis 80°. Während der Äther im Anfang nur schwach gelblich übergeht, sind die letzten Anteile intensiv gelb. Der Rückstand wird eine Stunde im gewöhnlichen Vakuum und schließlich, unter Vorschaltung einer sehr stark gekühlten Vorlage, noch eine Stunde im vollen Vakuum der Quecksilberpumpe auf 50° erhitzt, bis kaum noch eine Dampfentwicklung zu erkennen ist. Die dabei eintretenden Verluste an Methylglyoxal sind gering. In dem Kolben verbleiben 9 g eines gelblichen Sirups, die bei zweitägigem Trocknen über Schwefelsäure und Kali im völlig evakuierten Exsiccator oberflächlich glasartig erstarren, ohne dabei noch merklich an Gewicht zu verlieren.

Das wäßrige Destillat (A) wurde in 3 Fraktionen aufgefangen und noch zweimal sehr sorgfältig im Vakuum durchfraktioniert, indem jedesmal die Destillation unterbrochen wurde, wenn noch etwa 20 ccm im Rückstand blieben. Eine Gehaltsbestimmung mit Semicarbazid ergab alsdann, daß die übergegangenen Anteile, insgesamt 325 ccm, nicht mehr als 0.5 g Methylglyoxal enthielten. Die Rückstände beider Destillationen, je 20 ccm, haben wir wie oben mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherauszüge mit dem von der Hauptmenge abdestillierten methylglyoxalhaltigen Äther vereinigt und den Äther nach Zusatz von etwa 1 ccm Wasser (um das Methylglyoxal in sein farbloses, weniger flüchtiges Hydrat überzuführen) über die Vierzehnkugel-Kolonne vorsichtig abdestilliert. Der Äther geht fast farblos über. Wenn bei weitem der größte Teil abdestilliert ist, unterbricht man die Destillation, trocknet den Rückstand über Nacht mit Chlorcalcium und verfährt weiter, genau wie bei der Hauptmenge angegeben ist. Man erhält noch 1.5 g schwach gelblichen Sirup, so daß also die Rohausbeute zusammen 10.5 g oder etwa 60% der Theorie beträgt. — Das Rohprodukt ist noch ziemlich unrein: 0.160 g der Hauptmenge lösten sich in 3 ccm kaltem Wasser bis auf eine minimale Trübung leicht auf, erforderten zur Neutralisation 0.12 ccm *n*-Natronlauge, enthielten also ziemlich viel Säure, und lieferten mit 0.5 g Semicarbazidchlorhydrat unter Zusatz von 10 ccm 10-prozentiger Natriumacetatlösung 0.32 g Methylglyoxal-semicarbazon (78% der Theorie). Eine weitere Probe wurde analysiert, nachdem sie im Schiffschen zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet war:

0.1248 g Sbst.: 0.2173 g CO₂, 0.0735 g H₂O.

C₃H₄O₂. Ber. C 49.97, H 5.61.

Gef. » 47.5, » 6.5.

Das Rohprodukt enthält neben anderen Verunreinigungen stets auch geringe Mengen Wasser, die sich durch Trocknen der ätherischen

Lösung mit Chlorcalcium nicht völlig entfernen lassen. Phosphor-pentoxyd ist als Trockenmittel nicht anwendbar, in ätherischer Lösung schon deshalb nicht, weil es mit dem Äther reagiert. Aber auch zum Trocknen des Methylglyoxals in anderen gegen Phosphor-pentoxyd indifferenten Lösungsmitteln, wie Methylenchlorid, ist es nicht brauchbar, da das Methylglyoxal sofort unter Schwarzfärbung mit dem Phosphor-pentoxyd reagiert und zum großen Teil zerstört wird. Auch die Dämpfe von Methylglyoxal schwärzen Phosphor-pentoxyd augenblicklich, werden dagegen durch Chlorcalcium nicht verändert. Die völlige Trocknung und Reinigung gelingt in folgender Weise: Auf das kleine Rundkölbchen, in dem sich das Rohprodukt befindet, setzt man mittels Gummistopfen ein Chlorcalciumrohr, das unmittelbar über dem Stopfen zur Wagerechten umgebogen ist. Das Rohr haben wir, fertig gefüllt, vor dem Zusammenstellen des Apparates mehrere Stunden im absoluten Vakuum auf 100° erhitzt, um das poröse Chlorcalcium sicher genügend trocken zu haben. Das Chlorcalciumrohr ist durch ein weites Biegerohr direkt mit einem Reagensglas mit seitlichem Ansatz, das als Vorlage dient und mit flüssiger Luft gekühlt wird, verbunden. Daran schließt sich zum Abschluß äußerer Feuchtigkeit ein Phosphor-pentoxydrohr. Der ganze Apparat wird mit der Wasserstrahlpumpe, besser noch mit der Quecksilberpumpe, evakuiert. Erhitzt man nun das Kölbchen im Wasserbade auf 90–100°, so beginnt eine sehr langsame Destillation, und in der Vorlage schlägt sich eine gelbe, teilweise krystallinische Masse nieder. Die Destillation wird erst flotter, sobald man durch Einwerfen von Calciumchlorid die Badtemperatur steigert, schließlich binnen etwa 1–1½ Stunden bis 115°. Das Destillat, im Ganzen etwa 7–8 g aus 9 g Rohprodukt, bildet nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur eine sehr bewegliche, tief gelbe Flüssigkeit. Es läßt sich nicht vermeiden, daß sich während der Destillation in dem Glasrohr zwischen Chlorcalciumrohr und Vorlage dick-ölige Tröpfchen, offenbar von polymerem Methylglyoxal, niederschlagen. Fängt man in mehreren Fraktionen auf, so beobachtet man leicht, daß die zuletzt übergehenden Anteile ebenfalls eine dickflüssige Beschaffenheit haben. Der Destillationsrückstand, 0,5–1 g, enthält noch geringe Mengen Methylglyoxal.

Für die Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen wurde eine mittlere Fraktion herausgefangen. Die Substanz wurde im zugeschmolzenen Kügelchen in das Verbrennungsrohr gebracht und das Kügelchen dann zertümmert. Die nicht gut stimmenden Zahlen sind vielleicht eher durch die Flüchtigkeit als durch Verunreinigungen des Präparates zu erklären.

0.1932 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0991 g H₂O.

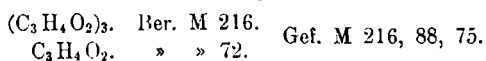
C₃H₄O₂. Ber. C 49.97, H 5.61.

Gef. » 48.91, » 5.70.

Auch eine Gehaltsbestimmung mit Semicarbazid-chlorhydrat bestätigte die Reinheit des Präparats: 0.244 g, in 30 ccm Wasser gelöst und mit 1 g Semicarbazidchlorhydrat in 15 ccm 10-prozentiger Natriumacetatlösung versetzt, gaben 0.62 (statt 0.63) g des in Wasser sehr schwer löslichen Semicarbazons.

Das gelbe, leicht flüchtige und bewegliche monomere Methylglyoxal schwimmt auf Wasser und löst sich beim Schütteln unter starker Erhitzung farblos auf. Beim Stehen an der Luft verwandelt es sich in wenigen Stunden, im zugeschmolzenen Rohr binnen 8—10 Tagen in eine hellgelbliche, glycerinartige Flüssigkeit, die das dreifache Molekulargewicht besitzt¹⁾ und durch Erhitzen über 100° oder auch durch Stehen in wäßriger Lösung wieder in monomeres Methylglyoxal zurückverwandelt wird:

0.224 g durch Stehen polymerisiertes Methylglyoxal lösten sich in 10 ccm Wasser allmählich beim Schütteln bis auf eine nicht sehr beträchtliche flockige Trübung auf; die Flocken verschwanden binnen 2—3 Tagen fast völlig²⁾. Eine sofortige Gefrierpunktsbestimmung der Lösung ergab eine Erniedrigung von 0.193°; 24 Stunden später von 0.472° und nach 3 Tagen von 0.556°. Später änderte sich der Gefrierpunkt nicht mehr.



In wenigen Augenblicken geht die Polymerisierung beim Erhitzen vor sich: Versucht man, ein frisch im Vakuum entpolymerisiertes und destilliertes Präparat unter möglichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit direkt aus der Vorlage unter gewöhnlichem Druck zu destillieren, so beginnt es zwar bei 72° deutlich zu kochen, und es gehen auch einige Tropfen hellgelben Destillats über; das Thermometer fängt aber rasch an zu steigen, und bis es 85° zeigt, ist höchstens $\frac{1}{4}$ übergegangen. Der Rückstand ist das Polymere. — Eine Probe Methylglyoxal, im zugeschmolzenen Röhrchen dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, war nach einem Tage ganz von Blasen durchsetzt, am zweiten Tage explodierte es (Kohlensäure-Abspaltung?). — 10 ccm einer etwa 1-prozentigen wäßrigen Lösung des monomeren Methylglyoxals werden, mit etwas Phenolphthalein versetzt, schon durch einen Tropfen *n*-Natronlauge tiefrot gefärbt; gegen Lackmus reagiert die Lösung sehr schwach sauer. Sie reduziert ferner Fehlingsche Lösung in der Kälte erst in einigen Minuten schwach. Auch beim Kochen tritt die Reduktion nur langsam ein³⁾.

¹⁾ C. Harries und H. Türk fanden in Eisessiglösung für das nicht destillierte Rohprodukt das vierfache Molekulargewicht (B. 38, 1632 [1905]).

²⁾ Rasch beim Kochen. Vergl. C. Harries und H. Türk, B. 38, 1632 [1905].

³⁾ Vergl. C. Harries und H. Türk, B. 38, 1632 [1905].

Versuche, das Methylglyoxal auf anderem Wege bequemer herzustellen, hatten keinen Erfolg. Aus Dichlor-aceton gelang es überhaupt nicht, Methylglyoxal zu erhalten; das Verfahren von H. v. Pechmann¹⁾, das vom Isonitroso-aceton ausgeht, liefert zu verdünnte Lösungen. Auch mit dem Verfahren von C. Harries und H. Türk¹⁾ machten wir keine guten Erfahrungen. Nach W. Denis¹⁾ erhält man zwar Methylglyoxal, aber in so geringer Ausbeute und so unrein, daß wir nach wiederholten Versuchen auf eine Reindarstellung auf diesem Wege verzichten mußten.

Bei einem Teil der obigen Versuche erfreute ich mich der geschickten Mitwirkung von Hrn. Dr. Neresheimer.

346. F. Kehrman und St. Micewicz:

Über die Ursache der blauen Farbe, welche in schwefelsauren Diphenylamin-Lösungen durch Salpetrigsäure und andere Oxydationsmittel hervorgerufen wird.

(Eingegangen am 12. August 1912)

Einleitung und theoretischer Teil.

Die allgemein bekannte blaue Diphenylamin-Reaktion scheint zum ersten Male von Merz und Weith²⁾ beobachtet worden zu sein, welche darüber in einer Sitzung der Züricher Chemischen Gesellschaft Mitteilung machten. E. Kopp³⁾ gründete darauf seine kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Salpetrigsäure in der technischen Schwefelsäure. Die genannten Autoren haben bereits beobachtet, daß außer Salpetrigsäure auch andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, CrO_3 , PbO_2 , KMnO_4 usw., die Blaufärbung hervorrufen, wenn sie zu einer Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure hinzugesetzt werden. Über die Natur der blauen Substanz war bis vor kurzem so gut wie nichts bekannt, bis A. v. Baeyer⁴⁾ die Ansicht aussprach, sie könne vielleicht durch die Bildung von Diphenylhydroxylamin hervorgerufen sein. Er vergleicht diesen noch hypothetischen Körper mit dem Triphenylcarbinol; ähnlich wie dieses als »halochrome« Substanz mit Säuren farbige (gelbe) Salze zu geben im Stande sei, könne das an sich farblose, jedoch halochrome Diphe-

¹⁾ a. a. O. ²⁾ B. 5, 283 [1872]. ³⁾ B. 5, 284 [1872].

⁴⁾ B. 38, 583 und 584 [1905]. Die Theorie Baeysers von der Halochromie ist seitdem wiederholt mißverstanden worden, so kürzlich noch von Ludwig Kalb, B. 45, 2140 [1912].