

142. Hermann O. L. Fischer und Carl Taube: Über Methyl-glyoxal (II.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 12. März 1926.)

In diesen „Berichten“¹⁾ haben wir vor einiger Zeit eine Darstellung von wasserfreiem Methyl-glyoxal beschrieben, die auf der Destillation von Dioxy-aceton mit Phosphorpentoxyd im Vakuum beruht. Bei der häufigen Wiederholung dieser Operation hat es sich nun herausgestellt, daß der plötzlich auftretende Strom von gasförmigem Methyl-glyoxal leicht Spuren von Phosphorsäure mit überreißt, welche die Farbe und Haltbarkeit des Destillates beeinflussen. Wir haben daher für weitere Verwendung das nach unserer alten Vorschrift erhaltene polymere Produkt stets noch einmal einer Vakuum-Destillation unterworfen, deren genaue Bedingungen wir im Versuchsteil beschreiben.

Die Farbe des frisch destillierten Methyl-glyoxals ist rein gelb, es zeigt bei Atmosphärendruck den Siedepunkt 72° , bei welcher Temperatur man es zu etwa 70% übertreiben kann, die wäßrige Lösung ist völlig farblos. Unser Produkt zeigt überhaupt die gleichen Eigenschaften, die schon Jakob Meisenheimer²⁾ für das reine Methyl-glyoxal angibt, das er durch Verseifung des Methylglyoxal-acetals von Wohl und Lange³⁾ gewonnen hat. Wir bedauern sehr, daß wir in unserer ersten Publikation über Methyl-glyoxal versäumt haben, die Arbeit von Meisenheimer zu zitieren.

In Übereinstimmung mit Harries⁴⁾ und Meisenheimer konnten wir übrigens an unserem reinen Präparat feststellen, daß dasselbe im Gegensatz zu der Ansicht von Evans⁵⁾ Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert.

Nach unserer Methode hergestelltes trocknes Methyl-glyoxal haben wir in absolut ätherischer Lösung, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, durch Diazo-methan in Diacetyl überführen können, analog wie Schlotterbeck⁶⁾ einfache Aldehyde in die entsprechenden Methylketone verwandelt hat.

Der Umsatz von Methyl-glyoxal mit Phenyl-magnesiumbromid gab, wie erwartet, in guter Ausbeute das bekannte Methyl-isohydrobenzoin⁷⁾, das McKenzie und Wren aus *d, l*-Benzoin und Methylmagnesiumjodid erhielten.

Beschreibung der Versuche.

Destillation des Methyl-glyoxals, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{COH}$.

5 g polymeres Methyl-glyoxal werden aus einem Rundkolben von 50 ccm Inhalt, der in ein vorgewärmtes Bad von $100\text{--}120^{\circ}$ eintaucht, über eine Chlorcalcium-Schicht im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe destilliert und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage aufgefangen. Zwischen die Vorlage und die Wasserstrahl-Pumpe ist ein Chlorcalciumrohr geschaltet. Man erhält so 4 g einer rein gelben, klaren Flüssigkeit vom Brechungsindex $n_D^{17,5} = 1.4002$, der im Laufe von einigen Stunden durch Polymerisation auf

¹⁾ B. 57, 1502 [1924].

²⁾ B. 45, 2635 [1912].

³⁾ B. 41, 3612 [1908].

⁴⁾ B. 38, 1632 [1905].

⁵⁾ Am. 35, 122 [1906].

⁶⁾ B. 40, 479 [1907], 42, 2559 [1909].

⁷⁾ Soc. 97, 473 [1910]; vergl. auch unsere voranstehende Arbeit über Glyoxal.

$n_D^{17.5} = 1.4702$ ansteigt. Anfangs- und Endwert der Refraktion sind also dieselben wie bei früheren Präparaten⁸⁾, nur ist die Geschwindigkeit der Polymerisation bedeutend geringer.

0.1383, 0.1177 g Subst.: 0.2519, 0.2143 g CO₂, 0.0737, 0.0622 g H₂O.

C₃H₄O₂ (72). Ber. C 50.00, H 5.60. Gef. C 49.68, 50.14, H 5.96, 5.97.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung des frischen destillierten Methyl-glyoxals in Benzol ergab in Übereinstimmung mit früheren Resultaten doppeltes Molekulargewicht, eine solche in Wasser in Übereinstimmung mit Meisenheimer⁹⁾ einfaches Molekulargewicht:

$$1. M. = 50 \times (100 \times 0.3196) / (12.7190 \times 1.002) = 125.$$

(C₃H₄O₂)₂. Ber. M. = 144. Gef. M. = 125.

$$2. M. = 18.5 \times (100 \times 0.3128) / (16.8360 \times 0.475) = 72.$$

C₃H₄O₂. Ber. M. = 72. Gef. M. = 72.

Diacetyl, CH₃.CO.CO.CH₃, aus Methyl-glyoxal.

0.7 g Methyl-glyoxal werden in absolut ätherischer Lösung mit einer Lösung von Diazo-methan aus 2.5 ccm Nitroso-methylurethan, 40 ccm Äther und 3 ccm 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge versetzt. Es tritt heftige Reaktion ein, wobei die gelbe Farbe der Lösung erhalten bleibt. Nach 48 Stdn. wird filtriert, der Äther abgedampft und der Rückstand destilliert. Bei ca. 110° geht ein offenbar nicht einheitliches, gelb gefärbtes Öl über, das sich in Wasser, Alkohol und Äther leicht löst. Man kann daraus mit überschüssigem essigsauren Phenyl-hydrazin das Bis-phenylhydrazon des Diacetyls vom Schmp. 234° (Misch-Schmp. 237°) abscheiden, sowie mit Hydroxylamin das Dimethyl-glyoxim vom Schmp. 233° (Misch-Schmp. 234°) erhalten, welches mit ammoniakalischer Nickel-Lösung die charakteristische rote Nickel-Fällung gab. Vom Dimethyl-glyoxim haben wir eine Mikrostickstoffbestimmung ausgeführt:

3.428 mg Subst.: 0.726 ccm N (21°, 744 mm). — C₄H₈O₂N₂ (116). Ber. N 24.14. Gef. N 24.07.

Methyl-isohydrobenzoin, C₆H₅.C(CH₃)(OH).CH(OH).C₆H₅.

Zu einer Grignard-Lösung aus 2.4 g Magnesium, 16 g Brom-benzol und 80 ccm Äther werden 3 g frisch bereitetes Methyl-glyoxal in 20 ccm absol. Äther langsam zutropft. Es tritt heftige Reaktion ein, welche durch 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade vervollständigt wird. Die Reaktionslösung wird mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt, 2-mal ausgeäthert, der Äther verdampft und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert. Ausbeute 7 g oder 75 % d. Th. Die Substanz krystallisiert in Nadeln vom Schmp. 102.5—103°. Mc Kenzie und Wren geben 103.5—104.5° an.

0.1041 g Subst.: 0.2992 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₁₅H₁₆O₂ (228). Ber. C 78.9, H 7.0. Gef. C 78.41, H 6.96.

⁸⁾ B. 57, 1506 [1924].

⁹⁾ loc. cit.