

in kaltem Alkohol und so gut wie gar nicht in Dimethyl-anilin. Sie reduziert Fehlingsche Lösung in der Wärme. Ihre wäßrige Lösung ist optisch inaktiv. Mutarotation wurde nicht beobachtet. Dagegen tritt nach längerem Stehen der wäßrigen Lösung bei 100° eine zunehmende positive Drehung auf, die jedoch auf eine Verseifung zurückzuführen ist, denn die Flüssigkeit wird dabei sauer und gibt mit Bariumchlorid einen erheblichen Niederschlag. Daß tatsächlich das Salz des Trimethyl-phenyl-ammoniums und nicht das Salz des Dimethyl-anilins vorliegt, geht aus dem Kohlenstoffwert hervor.

0.1959 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.1057 g H₂O. — 0.1818 g Sbst.: 3.8 ccm N (22°, 775 mm). — 0.1961 g Sbst.: 0.0821 g BaSO₄.

C₂₂H₃₁O₁₃NS (549.3). Ber. C 48.06, H 5.69, N 2.55, S 5.84.

C₂₃H₃₃O₁₃NS (563.3). Ber. C 49.00, H 5.90, N 2.48, S 5.69.

Gef. „ 49.27, „ 6.04, „ 2.42, „ 5.75.

130. Hermann O. L. Fischer und Leonhard Feldmann: Neue Derivate des Glykolaldehyds und Methyl-glyoxals.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. Januar 1929.)

Glykolaldehyd und seine Derivate kann man durch Ozonisierung geeigneter Verbindungen mit Doppelbindung und anschließende Spaltung der Ozonide erhalten. Wir haben seiner Zeit kurz berichtet¹⁾, daß wir auf diese Weise aus Allylalkohol und Zimtalkohol freien Glykolaldehyd bereiten konnten. Die Ozonide wurden dabei in der üblichen Weise nach Harries dargestellt, dann aber nach Helferich²⁾ mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Wir geben im Versuchsteil die Einzelheiten der Glykolaldehyd-Darstellung ausführlich, weil in neuester Zeit von anderer Seite³⁾ das gleiche Thema bearbeitet wurde.

In ähnlicher Weise wie der freie Glykolaldehyd lassen sich glucosidische oder acylierte Derivate des Oxy-aldehyds darstellen. Wir bringen als Beispiele den Carbomethoxy-glykolaldehyd und haben in Anlehnung an Emil Fischers Veröffentlichung über das Allyl-β-glucosid⁴⁾ auch dessen Ozon-Oxydation weiter bearbeitet. Es ist dabei noch nicht gelungen, das Tetracetat des Glykolaldehyd-glucosids krystallisiert



R = Rest der Tetracetyl-glucose.

zu erhalten, vielleicht, weil es in einer cyclischen Form I (die obendrein ein asymmetrisches C-Atom im Glykolaldehyd-Rest enthält) und einer offenen Form II existiert, wobei die Isomeren sich gegenseitig am Krystallisieren hindern. Jedoch gab das amorphe Glucosid stimmende Analysenzahlen, und

¹⁾ vergl. H. O. L. Fischer und C. Taube, B. **60**, 1707 [1927] und Dissertat. Feldmann, Berlin 1928.

²⁾ B. **52**, 1128, 1811 [1919].

³⁾ F. Gottwalt Fischer, A. **464**, 86 [1928].

⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. **108**, 3 [1919].

wir konnten daraus durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure ein schön krystallisiertes Dimethylacetal erhalten, das sich natürlich von der offenen Form II ableitet. Dasselbe Acetal stellten wir zum Vergleich durch Einwirkung von Aceto-brom-glucose und Silbercarbonat auf Glykolaldehyd-dimethylacetal dar.

Da die Ozonisierung von Allylalkohol als Darstellungsmethode für freien Glykolaldehyd wenig ergiebig ist, suchten wir nach anderen Wegen zu seiner Bereitung.

Als geeignetes Ausgangsmaterial erschien das jetzt technisch zugängliche monomere Vinylacetat. Wir bromierten es in Eisessig-Lösung mit 1 Mol Br_2 und setzten die Lösung des entstandenen Dibromids, ohne es zu isolieren, direkt mit Kaliumacetat um. Es wird so in der Tat ein schön krystallisiertes Triacetat des Glykolaldehyds gewonnen, doch konnten wir es bisher nur in schlechter Ausbeute zu freiem Glykolaldehyd verseifen. Auch die Umwandlung des Triacetats in das Cyclomonacetat des Glykolaldehyds, das wir zur Darstellung größerer Mengen des Bromglykolaldehyds⁵⁾ benötigten, gelang bisher nicht. Daß das neue Triacetat sich vom Glykolaldehyd ableitet, zeigte außer dem Resultat der Verseifung die Darstellung der gleichen Verbindung aus freiem krystallisiertem Glykolaldehyd durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid.

Der glatte Übergang des Glykolaldehyds in das Triacetat haben uns ebenso wie die Beobachtungen, die Hess und Uibrig bei der Acetylierung des Glyoxals⁶⁾ machten, angeregt, Dioxy-aceton und Methyl-glyoxal der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Aus Dioxy-aceton erhielten wir das bekannte Diacetat⁷⁾ und aus Methyl-glyoxal, von dem bisher noch keine Acylderivate dargestellt wurden, ein Diacetat, dessen Acetylgruppen analog wie beim Phenyl-glyoxal die Aldehydgruppe sperren⁸⁾. Aus dem Diacetat haben wir durch Einwirkung von Perhydrol in der Kälte einen superoxyd-artigen Körper vom Schmp. 78–79° erhalten. Elementaranalyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergeben die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_6$ und das Molekulargewicht 190. Die Reaktionen der Substanz sind aber so anomal, daß wir uns noch nicht endgültig über ihre Konstitution äußern möchten. Aus Jodwasserstoff-Lösung machen nämlich 2 Mol. der Substanz 2 Atome Jod frei, und bei der Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg finden wir 3 saure Gruppen, offenbar weil der Methyl-glyoxal-Rest durch den im Molekül vorhandenen Sauerstoff unter den Bedingungen der Acetyl-Bestimmung oxydiert wird. Dagegen gibt die Substanz mit überschüssigem essigsaurem Phenyl-hydrazin in der Wärme das bekannte Phenylsazon des Methyl-glyoxals. Wir wollen das interessante Superoxyd weiter untersuchen.

Das für die Versuche benötigte Methyl-glyoxal haben wir uns durch Destillation von Dioxy-aceton im Vakuum mit Phosphorpentoxyd bereitet. Diese früher von uns beschriebene Methode⁹⁾ ist in der Zwischenzeit häufig zur Darstellung des Keto-aldehyds für biologische Zwecke angewendet worden. Wir geben daher im Versuchs-Teil ihre genaue Beschreibung in der jetzigen Form mit einer schematischen Zeichnung der Apparatur.

⁵⁾ B. 60, 1708 [1927].

⁶⁾ B. 50, 365 [1917].

⁷⁾ B. 56, 1379 [1923] und 57, 709 [1924].

⁸⁾ vergl. Dissertat. Kröhnke, S. 19, Berlin 1928.

⁹⁾ H. O. L. Fischer und C. Taube, B. 57, 1502 [1924], 59, 857 [1926].

Die eingangs beschriebenen Methoden gestatten keine bequemere Bereitung von freiem Glykolaldehyd. Wir haben daher unter Benutzung der Angaben der Dissertation von v. Brasche (Halle a. S., 1924) die Darstellung von Dioxy-maleinsäure verbessert. Es wird dabei, im Gegensatz zu älteren Vorschriften, mit konzentriertem Wasserstoffsperoxyd gearbeitet und das lästige Zugeben von rauchender Schwefelsäure zur wäßrigen Reaktions-Lösung ganz vermieden. Man erhält so aus 200 g Weinsäure 48 g Dioxy-maleinsäure (24% d. Th.), die durch wenig Eisensalz verunreinigt ist, sich aber zur Darstellung von reinem kristallisiertem Glykolaldehyd vorzüglich eignet¹⁰⁾.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, für die freundliche Stiftung von Vinylacetat und Dioxy-aceton ergebenst zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Glykolaldehyd aus Allylalkohol.

10 g Allylalkohol wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und ozonisiert. Während Ozon durch die Lösung streicht, entweicht aus derselben ein weißer Nebel, der so lange auftritt, als noch Ozon aufgenommen wird. Am Verschwinden des Nebels kann man das Ende der Reaktion erkennen; eine Lösung von Brom in Eisessig wird nicht mehr entfärbt. Die ozonisierte Lösung wurde dann mit 150 ccm Äther verdünnt, wobei sie sich trübte, wahrscheinlich infolge der Schwerlöslichkeit des Ozonids. Unter Rühren mit der Turbine wurden zunächst 20 g Zinkstaub zugegeben. Nach kurzer Zeit tritt Wasserstoff-Entwicklung ein, und die Temperatur steigt bis zur Siedetemperatur des Äthers. Um einem Übersäumen vorzubeugen, wurde mit Eiswasser gekühlt und die Temperatur dicht unter der Kochtemperatur des Äthers gehalten. Als die Erwärmung nachließ, wurde noch Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen und etwas Wasser zugegeben. Dieses wiederholt man so lange, bis ein in die Lösung getauchtes und dann mit Wasser befeuchtetes Jodkalium-Stärke-Papier auch nach 5 Min. nicht mehr blau gefärbt wird.

Nach beendeter Reduktion wurde die Lösung mit 100 ccm Äther verdünnt und vom Zinkschlamm und den Zinksalzen auf der Nutsche abfiltriert. Der Rückstand wurde noch 5-mal mit je 100 ccm Äther ausgezogen. Zur Entfernung der Essigsäure aus den vereinigten Filtraten wurde in die Lösung eine reichliche Menge von fein gepulvertem und gesiebtem Kaliumbicarbonat zugegeben und die Lösung hierauf mit der Turbine gerührt, bis Säure nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Dann wurden die Salze von der Lösung abgesaugt und nach 5-maligem Ausziehen des Rückstandes mit je 100 ccm Äther die Filtrate vereinigt. Während der Reduktion und der Entsäuerung ist es notwendig, den Äther zu ergänzen, da ein Teil desselben verdunstet.

Der Äther wurde im Vakuum bei 25° Badtemperatur abgedampft und der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Unter 12 mm Druck wurde das Bad zunächst bis 60° erhitzt und das Destillat, welches schon etwas Glykolaldehyd enthält, entfernt. Darauf wurde das Bad auf eine Temperatur von 110—120° gebracht, wobei ein Sirup allmählich über-

¹⁰⁾ B. 60, 1707 [1927] und Versuchs-Teil dieser Arbeit.

destillierte, der neben Glykolaldehyd geringe Menge Formaldehyd gelöst enthält, den man an seinem spezifischen Geruch erkennen kann.

Nach dem Animpfen krystallisiert der Glykolaldehyd in rhombischen Tafeln, während der Formaldehyd entweicht. Die Krystallisation erfordert 3–4 Wochen und wird am besten im Vakuum-Exsiccator über Phosphorperoxyd, welches den Formaldehyd aufnimmt, ausgeführt.

Um den krystallinen Glykolaldehyd aus dem erhaltenen Krystallbrei rein zu erhalten, nimmt man das Ganze mit sehr wenig trockenem Aceton auf, wobei der ölige Teil in Lösung geht, saugt dann die Mutterlauge ab und wäscht mit wenig Aceton nach. Aus der Mutterlauge kann man nach Abdampfen des Acetons in gleicher Weise weitere Mengen krystallisierten Glykolaldehyds gewinnen.

Die Ausbeute an krystallisiertem Produkt beläuft sich auf 2–2.5 g oder 20–25 % der berechneten Menge. Der so gewonnene Glykolaldehyd schmilzt nach Umlösen aus heißem Aceton bei 76° und reduziert Fehlingsche Lösung bei Zimmer-Temperatur.

Zur Analyse wurde das Präparat aus heißem Aceton 2-mal umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorperoxyd bei 56° 5 Stdn. getrocknet.

0.1229 g Sbst.: 0.1796 g CO₂, 0.0794 g H₂O.

C₂H₄O₂ (60). Ber. C 40.0, H 6.7. Gef. C 39.85, H 7.2.

Glykolaldehyd aus Zimtalkohol.

In eine Lösung von 20 g Zimtalkohol in 30 ccm Eisessig wurde ein etwa 6% Ozon enthaltender Sauerstoff-Strom 12 Stdn. lang eingeleitet. Diese Lösung wurde dann mit 150 ccm Äther verdünnt und mit Zinkstaub, der in kleinen Portionen zugegeben wurde, unter Turbinieren reduziert, bis eine Probe mit Jodkalium-Stärke-Papier keine Blaufärbung mehr gab. Hierzu wurden 2–3 Stdn. benötigt. Während der ganzen Operation wurde durch gelegentliche Kühlung mit Eiswasser dafür gesorgt, daß die Temperatur unter dem Siedepunkt des Äthers blieb. Wasser wurde zur Belebung der Reaktion in ganz geringer Menge tropfenweise zugegeben.

Nach beendeter Reduktion konnte von den entstehenden Spaltprodukten der Benzaldehyd an seinem Geruch erkannt werden. Die Lösung wurde dann mit 100 ccm Äther verdünnt, vom Zinkschlamm abgesaugt und der Rückstand 6-mal mit je 80 ccm Äther ausgezogen. Der Überschuß an Essigsäure wurde aus den vereinigten Filtraten durch Zugabe von fein gepulvertem Kaliumbicarbonat unter anhaltendem kräftigen Rühren entfernt, die säurefreie Lösung von den Salzen abgesaugt und der Rückstand 6-mal mit je 80 ccm Äther ausgezogen.

Um den Glykolaldehyd aus den vereinigten Filtraten vom Benzaldehyd zu trennen, wurde die ätherische Lösung zunächst auf etwa 150 ccm unter vermindertem Druck eingeeengt und dann 5-mal mit je 80 ccm Wasser ausgezogen. Dabei geht der Glykolaldehyd in die wäßrige Lösung, in der er spielend löslich ist, während vom Benzaldehyd nur Spuren aufgenommen werden.

Aus den vereinigten wäßrigen Auszügen wurde das Wasser zunächst bei 40° Badtemperatur im Vakuum abdestilliert und die stark eingeeengte Lösung mit wenig Äther ausgeschüttelt, um Spuren des Benzaldehyds zu entfernen. Dann wurde unter 12 mm Druck der Rest des Wassers überdestilliert, wobei die Dampf-Temperatur genau beobachtet wurde. Als sie 40° erreichte, wurde

fast der gesamte Rückstand unter 1—1.5 mm bei gesteigerter Temperatur überdestilliert und gesondert aufgefangen.

Nach dem Animpfen krystallisiert das sirupöse Destillat in 2—3 Tagen. Die Krystallform und der Schmelzpunkt sind die gleichen, wie bei dem aus Allylalkohol gewonnenen Glykolaldehyd. Die Ausbeute beträgt 0.8 g oder 6% der Theorie.

Analysiert wurde ein mit Aceton gewaschenes und im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknetes Produkt.

0.1500 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0974 g H₂O.

C₂H₄O₂ (60). Ber. C 40.0, H 6.7. Gef. C 40.49, H 7.26.

Da die Ausbeute sehr gering war, wurde nach dem Verbleiben des fehlenden Glykolaldehyds geforscht. Es konnte durch die Fehlingsche Lösung festgestellt werden, daß sowohl im Zinkschlamm als auch in den Salzen der Essigsäure und des Bicarbonats Glykolaldehyd haften geblieben war. In den wäßrigen Auszügen konnte vor dem Destillieren die Menge des Glykolaldehyds quantitativ bestimmt werden, nachdem vorher die Anwendbarkeit der Methode von Willstätter zur Bestimmung von Traubenzucker mit Hypojodit für den Glykolaldehyd geprüft wurde. Es ergab sich ein Gehalt von 4.3 g Glykolaldehyd oder 48.3% der berechneten Menge.

Vergleicht man dieses Ergebnis mit der Ausbeute an krystallisiertem Glykolaldehyd, so erkennt man seine leichte Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Kohlensäure-methyl-allyl-ester, CH₂:CH.CH₂.O.CO.O.CH₃.

17.4 g Allylalkohol wurden in 27.3 g trockenem, mittels einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut vorgekühltem Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurden 28.4 g chlor-ameisensaures Methyl unter guter Kühlung und ständigem Schütteln tropfenweise zugegeben. Das nach kurzer Zeit ausgeschiedene Pyridin-Chlorhydrat wurde mit Wasser in Lösung gebracht und das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Die abgetrennte ätherische Lösung wurde darauf zur Entfernung der Pyridin-Reste mit verd. Schwefelsäure behandelt und mit Wasser nachgewaschen. Die über Nacht mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde unter vermindertem Druck vom Äther befreit und der flüssige Rückstand fraktioniert. Die Fraktion, welche den Ester enthielt, ging bei 35—45° und 18 mm über. Das reine Produkt siedet unter 18 mm bei 38°; es stellt eine klare, leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Die Ausbeute betrug 22 g oder 63% der Theorie.

0.1219 g Sbst.: 0.2297 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

C₃H₆O₃ (116). Ber. C 51.7, H 6.9. Gef. C 51.4, H 6.98.

$n_D^{20.3} = 1.4118$.

O-Carbomethoxy-glykolaldehyd, OHC.CH₂.O.CO.OCH₃.

Nach dem Auflösen von 20 g Kohlensäure-methyl-allyl-ester in 40 ccm Eisessig wurde in die mit Eiswasser gekühlte Lösung ein etwa 6% Ozon enthaltender Sauerstoffstrom eingeleitet (6—7 Blasen in der Sekunde). Nach ungefähr 9 Stdn. wurde Ozon nicht mehr aufgenommen und in Eisessig gelöstes Brom nicht mehr entfärbt. Diese Lösung wurde mit 150 ccm Äther verdünnt, in welche dann unter kräftigem Rühren 22 g Zinkstaub auf einmal eingetragen wurden. Die Reaktion trat nach wenigen Minuten ein,

wobei sich die Lösung unter starkem Aufschäumen erwärmte. Um das Reaktionsgemisch dicht unter der Kochtemperatur des Äthers zu halten, wurde es zeitweise mit Eiswasser gekühlt. Als dann die Erwärmung aufhörte, wurde die Lösung stärker abgekühlt und mit 1.5 ccm Wasser versetzt, worauf die Reaktion von neuem heftig eintrat, so daß abermals zeitweise gekühlt werden mußte. Zur vollständigen Reduktion war es notwendig, noch Zinkstaub zuzugeben. Während der ganzen Operation wurde mit der Turbine gerührt. Das Ende der Reduktion erkennt man durch Jodkalium-Stärke-Papier, welches sich nicht mehr bläut. Das Ganze wurde darauf mit 100 ccm Äther verdünnt, worauf die Zinksalze durch Absaugen entfernt wurden. Der Rückstand wurde noch 2-mal mit je 100 ccm Äther ausgezogen und die vereinigten Filtrate sodann über wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet.

Zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure wurde fein gepulvertes und gesiebtes Kaliumbicarbonat in die ätherische Lösung eingetragen und mit der Turbine gerührt. Auf diese Weise gelingt es, die Essigsäure als in Äther unlösliches Kaliumsalz zu binden, ohne daß man mit wäßriger Lösung arbeitet, in der sich ein Teil des Aldehyds lösen und die Ausbeute dadurch sehr verringern würde. Nachdem die ätherische Lösung säure-frei gemacht war, wurde das Gemisch mit 100 ccm Äther verdünnt, auf die Nutsche gebracht und auf diese Weise getrennt. Der Rückstand wurde 2-mal mit je 100 ccm Äther ausgezogen. Die vereinigten Filtrate wurden über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther hieraus unter vermindertem Druck bei 25° Badtemperatur abgedampft und der Rückstand fraktioniert. Die Hauptmenge ging unter 16 mm bei einer Badtemperatur von 85—125° über, wobei nur ein ganz geringer, gelb gefärbter Rückstand zurückblieb.

Diese Fraktion wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen. Unter 17 mm Druck ging nach einem sehr geringen Vorlauf die gesamte Flüssigkeit bei 78—79° Innentemperatur über. Es blieb nur ein kaum nennenswerter Rückstand zurück. Die Ausbeute betrug 8 g oder 39% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt noch einmal destilliert.

0.2606 g Sbst.: 0.3848 g CO₂, 0.1238 g H₂O.

C₄H₆O₄ (118). Ber. C 40.7, H 5.1. Gef. C 40.27, H 5.3.

$n_D^{20.4} = 1.4171$.

Der Carbomethoxy-glykolaldehyd ist eine klare, ölige Flüssigkeit, welche Fehlingsche Lösung beim Erwärmen stark reduziert. Die Verbindung ist in Wasser, Äther, Benzol, Eisessig und Aceton löslich, in Petroläther und absol. Alkohol ist sie unlöslich.

O-Carbomethoxy-glykolaldehyd-diäthylacetal,
(C₂H₅O)₂HC·CH₂·O·CO·OCH₃.

4.5 g Carbomethoxy-glykolaldehyd wurden in 15 g orthoameisensaurem Äthyl gelöst. Zu dieser Lösung wurden 0.2 g Ammoniumchlorid in 15 ccm trockenem Alkohol hinzugefügt. Das Gemisch von Ammoniumchlorid und Alkohol wurde vorher aufgekocht, so daß ein Teil des ersteren sich in Lösung befand. Das Reaktionsgemisch wurde bei Zimmer-Temperatur 3 Tage aufbewahrt. Die Lösung wurde dann vom Ammoniumchlorid abfiltriert. Das in der Lösung noch enthaltene Chlor wurde nach Zugabe einer Messerspitze voll von Bleioxyd durch 1-stdg. Schütteln entfernt. Aus dem Filtrat wurden der Alkohol und das überschüssige orthoameisensaure Äthyl

unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde unter 0.3 bis 0.4 mm fraktioniert und ging bei 72—75° über. Die Ausbeute betrug 3.5 g oder fast 50% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt nochmals unter 0.5 mm bei 73—75° destilliert.

0.1353 g Sbst.: 0.2501 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

C₈H₁₆O₅ (192). Ber. C 50.0, H 8.33. Gef. C 50.41, H 8.68.

$n_D^{20.3} = 1.4105$.

Glykolaldehyd-glucosid-tetracetat, C₂H₃O.O.C₆H₇O₅(CO.CH₃)₄.

20 g Allyl-glucosid-tetracetat wurden in 40 ccm Eisessig gelöst und 6 Stdn. ozonisiert. Das Reaktionsgefäß wurde mit Leitungswasser gekühlt. Nach beendeter Ozonisierung wurde die Lösung mit reichlich Äther verdünnt und unter Rühren und Eiskühlung in kleinen Portionen mit 25 g Zinkstaub versetzt. Das Ende der Reduktion wird mit Jodkalium-Stärke-Papier festgestellt, welches nach Benetzen mit der ätherischen Lösung und Anfeuchten mit Wasser auch nach einigen Minuten keine Blaufärbung aufweisen darf. Nach beendeter Reduktion wurden 100 ccm Äther hinzugefügt und die Zinksalze nebst dem Zinkschlamm abgesaugt. Der zurückbleibende Schlamm wurde noch 5-mal mit je 100 ccm Äther ausgezogen. Aus den vereinigten Filtraten wurde die Essigsäure durch Ausschütteln mit 20-proz. Kaliumbicarbonat-Lösung entfernt, die ätherische Lösung über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther unter vermindertem Druck in einem Bade von 20—25° zum größten Teil abgedampft und die stark konzentrierte Lösung in einer Krystallisierschale im Exsiccator über Phosphorpenoxyd unter gutem Vakuum völlig vom Äther befreit, wobei der Rückstand sich heftig aufblähte und schließlich zu einer festen, amorphen Masse erstarrte. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Vakuum ließ sich die Masse pulvern. Die Ausbeute an diesem Produkt beträgt 5—6 g oder 25—30% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Produkt gepulvert und unter 0.15 mm Druck über Phosphorpenoxyd getrocknet.

0.1580 g Sbst.: 0.2844 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₁₆H₃₂O₁₁ (390). Ber. C 49.2, H 5.6. Gef. C 49.09, H 6.23.

Der Körper wird von Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform sehr leicht gelöst, von Wasser und Ligroin dagegen nicht.

Da das Präparat nicht krystallisierte, wurde es einer Spaltung durch Schwefelsäure unterworfen, seine Komponenten Glucose und Glykolaldehyd durch Destillation getrennt und als Osazone nachgewiesen. Hierzu wurden 0.3 g Glykolaldehyd-glucosid-tetracetat mit 30 ccm n_{10} -Schwefelsäure übergossen und erhitzt, wobei die Substanz sich auflöste. Zwecks Trennung der Komponenten wurde die Eigenschaft des Glykolaldehyds, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein, benutzt und die Lösung durch Destillation bei gewöhnlichem Druck auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt. Der Rückstand wurde hierauf mit 30 ccm Wasser verdünnt und die Destillation wiederholt, um auf diese Weise ihn vom Glykolaldehyd zu befreien.

Das erste Destillat wurde mit essigsauerm Phenyl-hydrazin versetzt und 1 Stde. auf dem Bade erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich gelbe Krystalle des Glyoxal-phenylosazons aus, die abgesaugt und getrocknet wurden.

Zur Analyse wurde das Osazon aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert.

2.027 mg Sbst.: 0.404 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{14}H_{14}N_4$. Ber. N 23.5. Gef. N 23.28.

Die nach der Destillation zurückgebliebene und vom Glykolaldehyd befreite Lösung wurde zwecks Nachweises der Glucose filtriert und mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt und dann langsam abgekühlt. Die abgeschiedenen, dunkelgelben Krystalle wurden abgesaugt, getrocknet und aus 60-proz. Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz wurde als Phenyl-glucosazon durch den Schmp. 206° identifiziert.

3.176 mg Sbst.: 0.421 ccm N (16°, 752 mm).

$C_{18}H_{22}O_4N_4$. Ber. N 15.6. Gef. N 15.50.

Dimethylacetal des Glykolaldehyd-glucosid-tetracetats,

$C_2H_3(OCH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_7O_5(CO \cdot CH_3)_4$.

2 g amorphes Glykolaldehyd-glucosid-tetracetat werden mit 40 ccm einer 0.5-proz. methylalkoholischen Salzsäure zusammengebracht. Das Glucosid löst sich allmählich auf und wird 2 Tage bei Zimmer-Temperatur aufbewahrt. Die Salzsäure wird durch 3-stdg. Schütteln mit 3.5 g Silbercarbonat entfernt. Die von den Silbersalzen filtrierte Lösung wird unter vermindertem Druck bei 30° Badtemperatur vom Methylalkohol befreit und der Rückstand mit einem Gemisch von 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 ccm Pyridin übergossen; hierbei muß gekühlt werden, da die Reacetylierung unter starker Erwärmung vor sich geht. Nach 2-tägigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, und man beobachtet zunächst das Auftreten einer öligen Masse, die nach 24 Stdn. völlig krystallisiert ist. Das abgesaugte Präparat wird aus heißem Ligroin umkrystallisiert und schmilzt bei 84° (unkorr.) nach vorherigem Erweichen. Ausbeute 0.9 g oder 40% der Theorie.

5.053 mg Sbst.: 9.175 mg CO_2 , 2.94 mg H_2O .

$(C_{18}H_{28}O_{12})$ (436). Ber. C 49.54, H 6.42. Gef. C 49.52, H 6.51.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.83^\circ \times 5}{2 \times 0.1013} = -20.48^\circ \text{ (in trocken. Methylalkohol).}$$

Dimethylacetal des Glykolaldehyd-glucosid-tetracetats aus Aceto-brom-glucose und Glykolaldehyd-dimethylacetal.

7.3 g Aceto-brom-glucose werden mit 10.4 g Glykolaldehyd-dimethylacetal in 25 ccm trockenem Chloroform übergossen und nach Zugabe von 5 g Silbercarbonat 30 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Aus der von den Silbersalzen filtrierten Lösung wird das Chloroform im Wasserstrahl-Vakuum bei 30° Badtemperatur verjagt, der Rückstand mit Methylalkohol aufgenommen, mit wenig Tierkohle aufgekocht und filtriert. Der Methylalkohol wird unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in Eiswasser gegossen. Nach 2 Tagen ist das anfänglich ölige Produkt krystallisiert und wird abgesaugt. Ausbeute 0.9 g oder 12% der Theorie.

Zur Analyse wurde das Acetal aus heißem Ligroin umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Verbindung schmilzt

bei 84°, erweicht vorher bei 81°. Misch-Schmelzpunkt mit dem aus amorphem Glucosid bereitetem Acetal 84° nach vorherigem Erweichen.

5.321 mg Subst.: 9.680 mg CO₂, 3.11 mg H₂O.

C₁₈H₂₈O₁₂ (436). Ber. C 49.54, H 6.42. Gef. C 49.62, H 6.54.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.83^\circ \times 5}{2 \times 0.1044} = -19.87^\circ \text{ (in trockn. Methylalkohol).}$$

Glykolaldehyd-triacetat, CH₂(O.CO.CH₃).CH(O.CO.CH₃)₂,
aus Vinylacetat.

(Experimentell bearbeitet von Dr. Gerda Dangschat.)

30 g Vinylacetat werden in 20 ccm Eisessig gelöst und unter scharfem Turbinieren 52 g Brom (2 Atome, die in 20 ccm Eisessig gelöst waren) hinzuge tropft. Das entstandene farblose Dibromid wird nicht isoliert, sondern die gesamte Masse mit 60 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat versetzt und im Ölbad 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Man läßt die braun gefärbte Masse erkalten, saugt vom ausgeschiedenen Kaliumbromid ab und wäscht dieses mit wenig heißem Eisessig aus, bis der Rückstand Fehlingsche Lösung nicht mehr reduziert. Dann verdampft man den Eisessig im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe aus einem Bade von etwa 50°. Danach wird der Rückstand unter 4–5 mm Druck möglichst schnell aus einem Bade von 90–130° destilliert, wobei eine verkohlte Masse zurückbleibt. Das Destillat wird im Wasserstrahl-Vakuum destilliert, wobei bis 125° ein geringer Vorlauf übergeht, während die Hauptfraktion zwischen 130° und 150° folgt und rasch in der Vorlage krystallisiert. Ausbeute 12 g oder 16% d. Th. Das 2-mal aus Äther-Petroläther umkrystallisierte Präparat schmilzt bei 52°.

5.058 mg Subst.: 8.720 mg CO₂, 2.75 mg H₂O.

C₈H₁₂O₆ (204). Ber. C 47.1, H 5.9. Gef. C 47.02, H 6.08.

Acetyl-Bestimmung (nach Freudenberg): 0.1919 g Subst. verbrauchten 28.30 ccm n/10-NaOH.

C₈H₁₂O₆. Ber. (CH₃.CO) 63.23. Gef. (CH₃.CO) 63.44.

Zur Abspaltung der Acetylgruppen wurde die Substanz mit n/10-Salzsäure verseift und in der wäßrigen Lösung der Glykolaldehyd als Osazon nachgewiesen.

Glykolaldehyd-triacetat aus Glykolaldehyd.

3 g krystallisierten Glykolaldehyd werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 20 Stdn. am Rückfluß gekocht, wobei der Kolben tief in ein Ölbad eintaucht. Das Reaktionsgemisch färbt sich braunschwarz. Der Überschuß des Acetanhydrids wird bei 12 mm und allmählicher Steigerung des Heizbades bis 60° abdestilliert. Aus dem zurückbleibenden braunschwarzen Gemisch wird dann bei 0.8 mm Druck unter Steigerung der Badtemperatur bis 150° das Triacetat herausdestilliert und das Destillat nochmals fraktioniert. Der bis 80° Badtemperatur übergehende Teil wird getrennt aufgefangen. In dem bis 135° übergehenden Destillat ist des Triacetat enthalten. Es bleibt kein nennenswerter Rückstand zurück. Nach dem Animpfen mit dem vorstehend beschriebenen Triacetat aus Vinylacetat krystallisiert das Triacetat des Glykolaldehyds aus und wird auf einer Tonplatte vom öligen Teil befreit. Ausbeute 2 g oder 20% d. Th. Schmelzpunkt des

2-mal aus Äther-Petroläther umkrystallisierten Präparats 52^o, Misch-Schmelzpunkt mit dem aus Vinylacetat bereiteten Triacetat 52^o.

4.701 mg Sbst.: 8.140 mg CO₂, 2.51 mg H₂O.

C₈H₁₂O₆ (204). Ber. C 47.1, H 5.9. Gef. C 47.22, H 5.97.

O, O'-Diacetyl-dioxy-aceton, CH₂(O.CO.CH₃).CO.CH₂(O.CO.CH₃).

5 g trocknes Dioxy-aceton werden mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid 46 Stdn. am Rückfluß im Ölbad von 175^o gekocht. Aus dem schwarzgefärbten Reaktionsgemisch wird das überschüssige Anhydrid im Wasserstrahl-Vakuum bei einer Badtemperatur bis 50^o abdestilliert. Dann wird unter 0.8 mm unter Steigerung des Heizbades bis 140^o aus dem schwarzen Rückstand ein Destillat gewonnen, das sofort nochmals fraktioniert wird. Nach einem geringen Vorlauf, der bis 80^o Badtemperatur unter 0.8 mm übergeht, destilliert die Acetylverbindung bei 110–120^o über und krystallisiert sofort nach der ersten Erschütterung. Ausbeute 3.85 g oder 40% d. Th. Der Schmelzpunkt dieses Präparats liegt bei 46–47.5^o.

4.888 mg Sbst.: 8.640 mg CO₂, 2.51 mg H₂O.

C₇H₁₀O₅ (174). Ber. C 48.27, H 5.74. Gef. C 48.21, H 5.74.

Diacetyl-methyl-glyoxal, CH₃.CO.CH(O.CO.CH₃)₂.

3 g frisch destilliertes, wasser-freies, monomeres Methyl-glyoxal werden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und 5 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Der Kolben ist tief in ein Ölbad von 150–160^o getaucht. Das Reaktionsprodukt färbt sich braunschwarz, da ein Teil der Substanz verkohlt. Zunächst wird aus diesem Gemisch das überschüssige Anhydrid wegdestilliert, indem man im Wasserstrahl-Vakuum das Heizbad allmählich bis 85^o erwärmt, dann steigert man die Temperatur bis 160^o und unterwirft die zweite Fraktion einer nochmaligen Fraktionierung unter vermindertem Druck. Bei 13 mm geht das Diacetat nach geringem Vorlauf bei 115–116^o Innentemperatur über. Das Diacetyl-methyl-glyoxal ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die sich beim Stehen zersetzt. Ausbeute 2.1 g oder 29% d. Th.

Zur Analyse wurde die Verbindung 2-mal unter 0.3 mm bei ca. 100^o Bad destilliert.

5.010 mg Sbst.: 8.960 mg CO₂, 2.61 mg H₂O.

C₇H₁₀O₅ (174). Ber. C 48.3, H 5.7. Gef. C 48.7, H 5.8.

Acetyl-Bestimmung (nach Freudenberg):

0.2160 g Sbst. verbrauchten 24.7 ccm n₁₀-NaOH.

C₇H₁₀O₅. Ber. (CH₃.CO) 49.42. Gef. (CH₃.CO) 49.19.

Superoxyd des Methyl-glyoxal-diacetates,
[CH₃.CO.CH(O.CO.CH₃)₂]₂O.

2.1 g frisch destilliertes Diacetyl-methyl-glyoxal werden mit 3 ccm Perhydrol zusammengebracht; es erfolgt sofort Lösung unter Wärmeentwicklung. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt und nimmt allmählich sirupöse Konsistenz an. Von Zeit zu Zeit wird der Sirup durchgerührt; nach 8–10 Tagen zeigen sich die ersten Krystalldrüsen, und wenige Tage später ist alles krystallisiert. Ausbeute 1.85 g oder 80% der Theorie. Das Superoxyd läßt sich aus Chloro-

form-Ligroin umlösen; es krystallisiert daraus in glänzenden Schüppchen vom Schmp. 78—79° nach vorherigem Sintern.

0.0991 g Sbst.: 0.0619 g CO₂, 0.0506 g H₂O. — 4.530 mg Sbst.: 7.305 mg CO₂, 2.36 mg H₂O.

C₇H₁₀O₆ (190). Ber. C 44.2, H 5.3. Gef. C 44.57, 43.98, H 5.71, 5.83.

Das Molekulargewicht der Substanz wurde in Eisessig bestimmt: $M = 39 \times (100 \times 0.0659) / (28.88 \times 0.046) = 193$.

C₇H₁₀O₆. Ber. M.-G. 190. Gef. M.-G. 193.

Der Superoxyd-Sauerstoff wurde jodometrisch bestimmt: Das aus 0.2208, 0.0336 g Sbst. ausgeschiedene Jod verbrauchte 11.22, 1.77 ccm *n*₁₀-Natriumthiosulfat.

C₇H₁₀O₆. Ber. für einen aktiven Superoxyd-Sauerstoff 8.42.

Gef. 4.06, 4.21, also gerade die Hälfte d. Th.

Acetyl-Bestimmung (nach Freudenberg): 0.1272 g Sbst. verbrauchten 19.90 ccm *n*₁₀-NaOH.

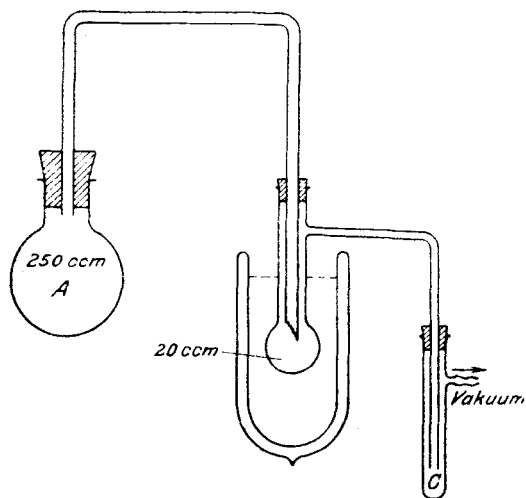
Ber. (CH₃.CO) 45.26 (für zwei Acetyle),
67.89 (für drei „Acetyle“).

Gef. (CH₃.CO) 67.30, wobei der dritte saure Rest wahrscheinlich aus der intramolekularen Oxydation von Methyl-glyoxal stammt.

Das Superoxyd ist löslich in Eisessig, Wasser, Chloroform, schwer löslich in Äther; beim Erwärmen seiner wäßrigen Lösung mit überschüssigem essigsaurem Phenyl-hydrazin gibt die Substanz das bekannte Phenylsazon des Methyl-glyoxals vom Schmp. 145°.

Methyl-glyoxal, CH₃.CO.CHO.

Die Apparatur wird durch die nebenstehende Zeichnung illustriert. 5 g scharf getrocknetes Dioxy-aceton werden mit 20 g Phosphorpentoxyd in einem Rundkolben von 250 ccm Inhalt mit kurzem, breitem Hals



gründlich durchgemischt und sofort an die Apparatur angeschlossen. Diese wird mit einer gut ziehenden Wasserstrahl-Pumpe evakuiert, zwischen Apparatur und Pumpe ist ein langes Chlorcalcium-Rohr eingeschaltet, und die Vorlage B mit flüssiger Luft gekühlt. Dann wärmt man den Kolben A durch Fächeln mit einer leuchtenden Flamme vorsichtig an, bis man an der starken, schwarzbraunen Verfärbung den Eintritt der Reaktion beobachten kann, die alsdann von selbst weiter verläuft. Die grünlich gefärbten

Dämpfe des Methyl-glyoxals werden in der Vorlage B zu einer festen, krystallinen Masse kondensiert, während die mitgerissenen Teile des Pentoxyds und der verkohlten Produkte von der im Verbindungsrohr vorgelegten Glaswolle zurückgehalten werden. Ist alles kondensiert, was man daran erkennen

kann, daß die flüssige Luft zu sieden aufhört, so entfernt man diese von der Vorlage B und kühlt sofort eine Vorlage C, in die dann das langsam auftauende Methyl-glyoxal überdestilliert. Zweckmäßig erwärmt man die erste Vorlage B zunächst mit der Handfläche und dann mit einem Becherglas, das Wasser von 40° enthält. In der Vorlage B bleibt stets etwas polymerisiertes Produkt zurück. Dadurch, daß man die zweite Destillation in der gleichen Apparatur ohne Umfüllen ausführt, wird vermieden, daß das sehr hygroskopische Methyl-glyoxal Wasser anzieht. Wird der Wechsel der Kühlung der Vorlagen rasch durchgeführt, so braucht man das Evakuieren nicht zu unterbrechen. Das auf diese Weise 2-mal destillierte Methyl-glyoxal ist eine tiefgelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit und vollkommen phosphorsäure-frei. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 35–40% d. Th.¹¹⁾

Dioxy-maleinsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{C}(\text{OH})\text{:}(\text{HO})\text{C}\cdot\text{COOH}$.

200 g gepulverte Weinsäure werden in 140 ccm Wasser unter Erwärmen in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen dieser Lösung fügt man hierzu eine Lösung von 5 g Seignettesalz in 40 ccm Wasser, kühlt das Gemisch auf -10° ab und gibt dann auf einmal eine Lösung von 4 g Ferrosulfat in 40 ccm Wasser zu. Dann läßt man 145 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd langsam unter kräftigem Rühren zutropfen. Während der Oxydation muß dafür Sorge getragen werden, daß die Temperatur bei -5° gehalten wird. Das Zutropfen nimmt 5–6 Stdn. in Anspruch. Nach $\frac{1}{2}$ Sde. von Beginn der Zugabe des Wasserstoffsperoxyds färbt sich die Lösung dunkel mit grünlichem Stich. Ist die angegebene Menge Wasserstoffsperoxyd zugegeben, so muß noch mindestens $2\frac{1}{2}$ Stdn. gerührt werden und die Temperatur des Reaktionsgemisches unter -5° bleiben; dieses ist von Bedeutung für die Ausbeute. Nun läßt man die Lösung im Eisschrank eine Woche stehen, während welcher Zeit alle Dioxy-maleinsäure auskrystallisiert. Man saugt dann die Krystalle von der Mutterlauge ab und trocknet sie über Phosphor-pentoxyd im Vakuum-Exsiccator. Die auf diese Weise erhaltene Dioxy-maleinsäure ist mit Eisensalz der Säure durchsetzt und infolgedessen schwach gelb gefärbt. Ausbeute 48 g (24% d. Th.).

Aus dieser Dioxy-maleinsäure stellt man, wie in unserer früheren Arbeit beschrieben¹²⁾, reinen, krystallinischen Glykolaldehyd dar, mit der kleinen Abänderung, daß die Pyridin-Lösung von dem unzersetzten Eisensalz der Dioxy-maleinsäure filtriert wird.

¹¹⁾ Kuhn und Heckscher, Ztschr. physiol. Chem. **160**, 125 [1926], erhalten nach unserer Methode im Durchschnitt ähnliche Ausbeuten. In unserer ersten Arbeit (B. **57**, 1506 [1924]) ist die Ausbeute irrtümlich angegeben.

¹²⁾ H. O. L. Fischer und C. Taube, B. **60**, 1707 [1927].