

schieden sich 0.8 g analysenreines Dikaliumsalz mit $[\alpha]_D^{25} = +45.85^\circ$ (Wasser; $c = 1.876$) aus. Aus den Mutterlaugen wurden auf Zusatz von Methanol noch 1.25 g desselben Salzes mit $[\alpha]_D^{25} = +44.7^\circ$ erhalten. Das Salz enthielt kein Krystallwasser.

0.1876 g Sbst.: 0.0964 g K_2SO_4 . — 0.0282 g Sbst.: 4.96 ccm n_{10} -Thiosulfat.

$C_{10}H_{14}O_8K_2$ (340.3). Ber. K 22.98, OCH_3 9.12.

Gef. „ 23.06, „ 9.09.

Die 1-Methyl-monoaceton-furtondisäure gab ebenfalls ein in Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz.

Bei der Hydrolyse mit siedender n - H_2SO_4 gaben 1.2478 g Sbst. 0.1520 g $CO_2 = 94.2\%$ d. Th. für 1 Mol. CO_2 . Ferner lieferte die Spaltung von 0.9221 g Sbst. 0.5816 g basisches Bleiglykolat = 69.6% d. Th. für 1 Mol. Glykolsäure.

Beim Versuch, in der Spaltungs-Flüssigkeit das erwartete Monomethyl-dioxy-aceton mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin nachzuweisen, entstand nur in sehr geringer Ausbeute eine schlecht definierte, rote Substanz, die unscharf bei 220° schmolz und 2.37% Methoxyl enthielt. Für eine weitere Reinigung reichte das Material nicht aus.

29. Rudolf Pummerer, Georg Matthäus und L. Socias-Viñals: Über den Nachweis von Methyl-glyoxal und die Ozon-Spaltung des Kautschuks (17. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. Dezember 1935.)

1) Einleitung.

Seit den Arbeiten von Harries spielt die Frage, ob bei der Ozon-Spaltung des Kautschuks Methyl-glyoxal entsteht, für die Konstitutions-Aufklärung dieses Kohlenwasserstoffs eine große Rolle. Da Harries kein Methyl-glyoxal fand, nahm er die ringförmige Bindung der Isopenten-Reste $-CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2-$ an und die Abwesenheit einer endständigen Gruppe $-CH : C(CH_3) \cdot CH : CH_2$, die Methyl-glyoxal liefern müßte. Mit der Wahrscheinlichkeit, daß doch eine offene, sehr lange Kette im Kautschuk-Molekül vorliegt, erhob sich erneut die Notwendigkeit auf Methyl-glyoxal bei der Ozon-Spaltung zu fahnden, und zwar auch auf unter Umständen entstehende ganz kleine Mengen, da ja die Kettenlänge sehr groß sein konnte. Aus der Ausbeute an Methyl-glyoxal konnte man gegebenenfalls, wenn keine Nebenreaktion mitspielte, Rückschlüsse auf die Kettenlänge ziehen. Wenn z. B. 0.1% des Kohlenstoff-Skeletts bei der Spaltung als Methyl-glyoxal auftreten würde, so könnte man von den 3 Kohlenstoff-Atomen auf eine 1000-mal so große Kettenlänge, also auf 3000 C-Atome oder 600 Isopren-Bausteine, schließen. Diese Untersuchung haben wir zum Abschluß unserer früheren Arbeiten über die Ozon-Spaltung von Kautschuk unternommen, die uns etwa 90% d. Th. an Spaltstücken der Lävulinaldehyd(säure)-Reihe gebracht hatten.

2) Vorarbeiten über die Trennung von Methyl-glyoxal und Lävulinaldehyd.

(Teil A der Versuche.)

Die methodische Hauptaufgabe, außer der Ozon-Spaltung, war dabei die, das Methyl-glyoxal neben Lävulinaldehyd, Acetaldehyd und Formaldehyd quantitativ zu erfassen, eine Aufgabe, die sich bei der Spaltung anderer Naturstoffe wiederholt und deshalb allgemeinere Bedeutung hat. Die Trennung von den beiden letztgenannten Aldehyden ist verhältnismäßig einfach, da ihre Derivate leichter löslich sind, z. B. lassen sich ihre Dinitrophenyl-hydrazone vom Dinitrophenyl-osazon des Methyl-glyoxals mit heißem Alkohol im Soxhlet-Apparat leicht trennen. Bei Lävulinaldehyd gelingt das aber auf keine Weise. Obwohl also Dinitrophenyl-hydrazin das beste Mittel zur quantitativen Bestimmung von Methyl-glyoxal ist, mußte man hier zu anderen Mitteln greifen, um Spuren von Methyl-glyoxal neben viel Lävulinaldehyd aufzufinden. Das von Neuberger empfohlene Methyl-glyoxim-Nickel wäre zwar an sich geeignet, da der γ -Keto-aldehyd nicht mitreagiert, doch ist die Fällung bei unseren äußerst verdünnten Lösungen, die nur Promille Methyl-glyoxal enthalten, durch das Nickel-Reagens zu unvollständig. Aus der Tafel I des Versuchs-Teils ersieht man, daß bei Konzentrationen von 33 mg/ccm noch 73% erfaßt werden, bei solchen von 22 mg noch 33%, bei 0.6 mg noch 15.5%, bei 0.4 mg noch 3.2%. Als bedeutend überlegen hat sich die schon von L. Wolff¹⁾ und von Meisenheimer²⁾ benützte Fällung als Disemicarbazon erwiesen, mit der wir bei Konzentrationen von 1 mg/ccm über 91% Ausbeute fanden und noch 37 γ je/ccm qualitativ nachweisen konnten. Dazu kommt, daß hier auch eine Trennung von Lävulinaldehyd möglich ist aufgrund der Beobachtung, daß Methyl-glyoxal beim Stehen über Nacht durchreagiert, während eine Fällung des Lävulinaldehyds durch Semicarbazid wegen der Leichtlöslichkeit seines Semicarbazons nicht eintritt. Wir können so 90% des gebildeten Methyl-glyoxals erfassen und verwandeln das abfiltrierte, wenig charakteristische Disemicarbazon nachträglich durch Erwärmen mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin in 17-proz. Schwefelsäure mit 95% Ausbeute in das Dinitrophenyl-osazon des Methyl-glyoxals, das schon von Neuberger zur Isolierung empfohlen wurde. Dieses Derivat ist durch seine blauviolette Lösungsfarbe in alkohol. Kali, durch Krystallform und Löslichkeit besser zu identifizieren als das Disemicarbazon. Nach dieser Umformung erfassen wir also in Blindversuchen etwa 85—87% des in äußerst verdünnten Lösungen vorhandenen Methyl-glyoxals, getrennt vom Lävulinaldehyd. Nebenbei sei bemerkt, daß wir zuerst direkt mit 4-Nitrophenyl-hydrazin eine Trennung der beiden Keto-aldehyde durchgeführt haben, die aber umständlicher und nicht quantitativ ist (s. Versuchs-Teil).

3) Ergebnisse der Ozon-Spaltung. (Teil C der Versuche.)

Nach diesen Vorversuchen haben wir die kombinierte Semicarbazid-Dinitrophenyl-hydrazin-Methode zum Nachweis von Methyl-glyoxal bei der Kautschuk-Spaltung benützt. Schon früher hatten wir aus qualitativen Reaktionen auf die Anwesenheit von Methyl-glyoxal geschlossen³⁾. Um es

¹⁾ A. 894, 41 [1912]. ²⁾ B. 45, 2635 [1912].

³⁾ R. Pummerer, G. Ebermayer u. K. Gerlach, B. 64, 814 [1931], 13. Mittel.

von der Hauptmenge der anderen Reaktionsprodukte abzutrennen, destillierte man es aus der bei 80—90° mit Wasser erhaltenen Spatlösung des Kautschuk-Ozonids dadurch über, daß man diese Lösung nachträglich noch weiter im Ölbad mit absteigendem Kühler im Stickstoff-Strom konzentrierte, wobei schließlich die Temperatur auf 140—160° gesteigert werden mußte, bis kein Methyl-glyoxal mehr überging. Einfaches Erwärmen auf 100° genügt nicht. Auch bei unserem Verfahren, blieben noch 10% des Methyl-glyoxals in der Spatlösung. Hr. Socias hat als Modellversuch Mesityloxyd der Ozon-Spaltung unterworfen (Teil B der Versuche) um zu sehen, wieviel Methyl-glyoxal bei der Ozon-Spaltung nach Harries überhaupt entsteht. Unsere anfänglichen Versuche waren sehr wenig befriedigend, z. B. fanden wir in Tetrachlorkohlenstoff bei 15° nur 7.4%, d. Th., in Wasser 18% d. Th., in Chloroform bei 0° ließ sich die Ausbeute durch vorsichtige Spaltung des Ozonids mit schwefliger Säure auf 29% steigern. Das ist also eine etwas schlechtere Ausbeute als diejenige, die F. G. Fischer, H. Düll und E. Ertel⁴⁾ durch katalytisch hydrierende Spaltung des Ozonids bei —20° erhalten haben (40% Roh-ausbeute). Wir haben anfänglich trotzdem auch für Methyl-glyoxal die früher beim Kautschuk-Ozonid immer benützte vorsichtige Wasser-Spaltung bei 80° im Stickstoff-Strom beibehalten, weil sie die Abtrennung des Methyl-glyoxals sehr einfach ermöglicht (s. o.), sie dann aber durch vorherige kalte Behandlung mit schwefliger Säure ergänzt.

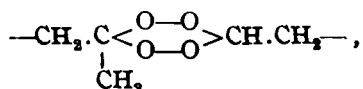
Die Ausbeute an Methyl-glyoxal, die wir anfangs so erhalten haben, beträgt im Mittel 1% vom Kohlenstoff-Skelett des Kautschuks. Dabei ist zu betonen, daß nur dann solche Mengen Methyl-glyoxal auftreten, wenn man über-ozonisiert. Unterbricht man die Ozon-Einwirkung auf die Chloroform-Lösung des Kautschuks in dem Augenblick, wo die Brombeständigkeit erreicht ist, dann findet man bei der Spaltung kein Methyl-glyoxal oder nur sehr geringe Mengen davon (unter 0.1%). Es läge also der Verdacht nahe, daß dieses einer sekundären Einwirkung des Ozons auf das Kautschuk-Ozonid seine Entstehung verdankt. Dagegen spricht nun allerdings der Befund, daß die Länge des Über-ozonisierens von einem gewissen Zeitpunkt (12 Stdn.) ab ohne jeden Einfluß auf die erhaltenen Methyl-glyoxal-Menge ist. Nach 7-stdg. Über-ozonisieren ist noch wenig (0.33% des C-Skeletts) an Methyl-glyoxal nachweisbar, nach 12, 18, 29, 45 Stdn. werden immer Zahlen um 1% erhalten. Das wäre nicht verständlich, wenn das fertige Kautschuk-ozonid beliebig weiter in dem Sinne von Ozon verändert werden könnte, daß aus jeder Isopenten-Gruppe Methyl-glyoxal etwa durch Eintritt von Sauerstoff entstehen kann. Tatsächlich ist es häufig bei Ozon-Spaltungen bemerkt worden, besonders bei konjugierten Systemen von Doppelbindungen, daß überschüssiges Ozon zur vollen Absättigung nötig ist. Häufig entsteht nur ein Monozonid, das erst sehr langsam weiter Ozon anlagert⁵⁾. Es blieb also nichts anderes übrig, als den Nachteil der Über-ozonisierung in Kauf zu nehmen.

Schließlich gelang es aber, auch beliebig über-ozonisierte Kautschuk-Lösungen reduktiv so aufzuarbeiten, daß keine Spur von Methyl-

⁴⁾ B. 65, 1471 [1932].

⁵⁾ Harries, A. 374, 304 [1910]. Freilich gibt der Überschuß von Ozon allgemein Veranlassung zur Bildung von sogenannten Ox-ozoniden, die dann nicht Aldehyde, sondern Säuren als Spaltstücke geben; vergl. auch F. G. Fischer, a. a. O., S. 1468.

glyoxal entstand, nämlich mit wäßriger schwefliger Säure, wie es sich beim Mesityloxyd bewährt hatte. Bei der Anreicherung etwa gebildeten Methyl-glyoxals, die wir durch Destillation vornehmen, und bei der Empfindlichkeit des Semicarbazon-Nachweises (37γ je/ccm) können wir sagen, daß auf 1000 Isopenten-Gruppen noch keine endständige Isopren-Gruppe mit konjugiertem System vorhanden sein kann⁶⁾. Einen ähnlichen Schluß haben Scheibe und Pummerer früher schon aus dem Absorptions-Spektrum des Kautschuks gezogen, wo auf 500 Isopenten-Gruppen bestimmt — wahrscheinlich auch auf deren 1000 — keine Isopren-Gruppe zu sehen war. Staudinger kommt bekanntlich aus Viscositäts-Messungen zu der Ansicht, daß im Kautschuk eine sehr lange Isopenten-Kette $[-CH_2.C(CH_3):CH.CH_2-]_x$ vorliegt, wo x größer als 1000, vielleicht sogar 2000 ist. Auf Grund der Bildung von Methyl-glyoxal, die sich bei geeigneter Aufarbeitung völlig vermeiden läßt, kann man gegen diese Auffassung keine Einwände erheben. Das Ergebnis des Ozon-Abbaus stützt sogar in einem gewissen Grad die Resultate der beiden physikalischen Methoden. Aber es ist eben überhaupt fraglich, wie die Enden langer Ketten tatsächlich gestaltet sind, ob dort wirklich die ungesättigten Gruppen stehen, die wir immer suchen. Auch beim Poly-styrol ist diese Frage chemisch noch ungelöst. Nebenreaktionen bei Ozonid-Spaltungen mit Wasser sind häufig beobachtet worden. In unserem Fall bleibt es merkwürdig, daß bei beliebiger Überozonisierung, nicht aber im Sättigungspunkt mit Ozon, maximal 1% Methyl-glyoxal zu bekommen ist. Man kann eine 1-proz. Nebenreaktion annehmen, die nicht bei der Spaltung des normalen Ozonids, sondern nur bei der Wasser-Spaltung des Alkyliidenperoxyds:



aber nicht bei dessen Spaltung mit schwefliger Säure auftritt^{6a)}. Allerdings wäre es auch denkbar, daß Ozonide konjugierter Systeme mit schwefliger Säure anomal reagieren. Wir haben vorläufig erst die Hypothese der Nebenreaktion experimentell geprüft und gefunden, daß auch Methyl-heptenon, das kein Methyl-glyoxal liefern darf, solches in ähnlichem Betrage und nur unter ähnlichen Bedingungen liefert wie Kautschuk. Damit gewinnt die Annahme einer Nebenreaktion der Ozonid-Spaltung für den Kautschuk sehr an Wahrscheinlichkeit.

Die sterisch vom Kautschuk verschiedene Guttapercha verhält sich bei der Ozon-Spaltung ganz analog wie Kautschuk: Ohne Über-ozonisieren oder beim Über-ozonisieren und Aufarbeiten mit schwefliger Säure kein Methyl-glyoxal. Beim Über-ozonisieren und Spalten mit Wasser von 80° etwa 1% Methyl-glyoxal.

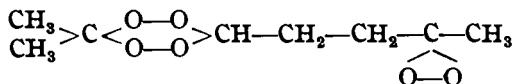
Bei diesen Arbeiten wurden unter den Ozonisierungs-Produkten des Kautschuks und der Guttapercha auch Acetaldehyd aufgefunden, dessen Herkunft noch unklar ist (Versuche S. 180).

⁶⁾ Berechnung siehe S. 181.

^{6a)} Wir ziehen es vor, diese Hypothese bezüglich des formulierten Alkyliidenperoxyds aufzustellen und dabei den etwas verschwommenen Begriff „Oxozonid“ zu vermeiden; vergl. dazu auch F. G. Fischer, Anm. 5.

4) Vergleichsversuche mit Methyl-heptenon (Braun und G. Matthäus).

Das Methyl-heptenon wurde zum Vergleich mit Kautschuk herangezogen, weil es in 1.5-Stellung auch 2 Doppelbindungen aufweist, wenn auch die eine davon eine C:O-Doppelbindung ist. Bei Übersättigung mit Ozon kann daraus vielleicht das Alkyliidenperoxyd folgender Formel entstehen:



Bei der Spaltung müssen Lävulinsäure (Lävulinaldehyd) und Aceton auftreten, Methyl-glyoxal dagegen dürfte nicht zu finden sein. Wenn man nur eben bis zur Sättigung Ozon einleitet, oder wenn man über-ozonisiert und dann mit schwefliger Säure aufarbeitet, dann erhält man, genau wie bei Kautschuk, auch kein Methyl-glyoxal. Wenn man dagegen über-ozonisiert und dann mit Wasser von 80° spaltet, kann man 0.6—0.8% des Kohlenstoff-Skeletts in Form von Methyl-glyoxal fassen. Als weiteres Spaltstück läßt sich dann Oxalsäure nachweisen. Man könnte versucht sein, dies als ein Überspringen von Sauerstoff auf die beiden CH₃-Gruppen (evtl. nach Dehydrierung) zu deuten, wodurch dann in der etwa 1-proz. Nebenreaktion aus dem obigen Peroxyd



entstehen könnten. Die gefundene Oxalsäure-Menge entspricht nicht genau der des Methyl-glyoxals, aber doch immerhin $\frac{2}{3}$ der erwarteten Menge. Diese Parallele besteht beim Kautschuk nicht, da hier kaum Oxalsäure oder höchstens $\frac{1}{8}$ der Menge auftritt, die dem gefaßten Methyl-glyoxal äquivalent wäre. Übrigens ist Oxalsäure nicht für die Nebenreaktion spezifisch, da Lävulinsäure mit Hydroperoxyd, das sich bei der Ozonid-Spaltung immer bildet, ebenfalls Oxalsäure liefern kann. Daß Lävulinsäure mit Ozon kein Methyl-glyoxal liefert, wurde sowohl im indifferenten, als auch im wäßrigen Mittel festgestellt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir bestens für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche.

A) Ausarbeitung eines geeigneten Bestimmungs-Verfahrens für Methyl-glyoxal neben Lävulinaldehyd.

Das für die Ausarbeitung des analytischen Verfahrens benötigte Methyl-glyoxal stellten wir uns zuerst aus Dioxy-aceton nach Hermann O. L. Fischer⁷⁾ her, später nach Henze-Müller durch Oxydation von Aceton mit Selendioxyd⁸⁾. Die Gehalts-Bestimmung der Methyl-glyoxal-Lösung geschah durch Fällung mit einer 1-proz. Lösung von 2.4-Dinitro-phenylhydrazin in 17-proz. Schwefelsäure bei 37°. Dieses von C. Neuberg und

⁷⁾ B. 57, 1502 [1924].

⁸⁾ Ztschr. physiol. Chem. 214, 282 [1933].

M. Kobel⁹⁾ stammende Verfahren ist an sich vorzüglich — die Empfindlichkeit wird sogar auf 1 γ angegeben¹⁰⁾ — ermöglicht aber keine Trennung von Lävulin-aldehyd, die in unserem Fall das Ziel war. Wir stellen unsere Erfahrungen mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, 4-Nitrophenyl-hydrazin, Methyl-glyoxim-Nickel und Semicarbazid im folgenden kurz zusammen. Die Gehalts-Bestimmung der Methyl-glyoxal-Lösungen erfolgte jeweils mittels 2,4-Dinitrophenyl-hydrazins.

1) 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin: Da die Reaktion bis zum Osazon ziemlich langsam in der Kälte verläuft, haben wir bei etwa 37° einen Tag stehen lassen. Dann wurde abfiltriert, mit Wasser, dann zur Entfernung etwa anwesender Brenztraubensäure mit 10-proz. Sodalösung und schließlich wieder mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Schmp. des Rohprodukts 294°, nach Umkrystallisieren aus Pyridin-Alkohol 312° (unkorr.; Verpuffung; Neuberg und Kobel: 298°). Das Rohprodukt gibt an heißen Alkohol noch lösliche Beimengungen ab, während das reine Osazon das nicht mehr tut. Es färbt methylalkohol. Kalilauge blauviolett. Das Dinitrophenyl-osazon des Glyoxals färbt sich mit alkohol. Kalilauge blau, ohne in Lösung zu gehen, was zur Unterscheidung sehr geeignet ist.

Lävulinaldehyd liefert bei der gleichen Methode ein Dinitrophenyl-dihydrazon vom Schmp. 227°, das nach dem Umkrystallisieren aus Dioxan bei 228.5° schmilzt (unkorr.). Methylalkohol. Kalilauge löst tiefrot. Auch hier lieferten, wie beim Dinitro-osazon des Methyl-glyoxals, Mikro- und Halbmikro-Analysen wegen der 4 Nitrogruppen erheblich zu hohe C-Werte, während Makro-Analysen besser ausfielen.

0.1338, 0.1476 g Sbst.: 0.2193, 0.2359 g CO₂, 0.0465, 0.0478 g H₂O.

C₁₇H₁₆N₆O₈. Ber. C 44.35, H 3.50.

Gef. „ 45.32, 45.12, „ 3.89, 3.75.

Eine Trennung des Methyl-glyoxals und Lävulinaldehyds war auf dem Weg mit Dinitrophenyl-hydrazin nicht zu erzielen, obwohl das Osazon in Essigester und Alkohol löslicher ist, als das Dihydrazon.

2) 4-Nitrophenyl-hydrazin: Mit der Mono-nitro-Verbindung sind die Trennungsmöglichkeiten etwas besser, doch verliert man zu viel. Wir arbeiteten mit einem Überschuß an Reagens in 50-proz. Essigsäure, zu der die wäßrige Lösung des Methyl-glyoxals gegeben wurde. Die Literatur-Angaben über alle Schmelzpunkte des 4-Nitrophenyl-osazons des Methyl-glyoxals schwanken stark: 230—231°¹¹⁾, 277°¹²⁾, 291—293°¹³⁾, 299—300°¹⁴⁾, 300—304°¹⁵⁾. Unser Osazon fällt bei langsamer Krystallisation aus Pyridin-Alkohol in blauroten, doppeltbrechenden Nadeln vom Schmp. 285—286° an. Einmal beobachteten wir bei einem frischen Präparat den Schmp. 290°, der aber nach 8 Tagen auch auf 286° gesunken war. Bei den verschiedenen Schmelzpunkten kann man an Polymorphie oder an *syn-anti*-Isomerie denken. Methylalkohol. Kalilauge löst blau, verd. Natronlauge beim Erwärmen ebenfalls, konz. Schwefelsäure rot.

⁹⁾ Biochem. Ztschr. 208, 463 [1929].

¹⁰⁾ H. K. Barrenscheen u. K. Braun, Biochem. Ztschr. 238, 296 (C. 1931 II, 3365).
¹¹⁾ H. O. L. Fischer u. C. Taube, B. 57, 1502 [1924].

¹²⁾ B. 41, 962; C. 1908 I, 1681.

¹³⁾ Levene u. Walti, C. 1926 II, 1126; Beilstein, Bd. XV, S. 472.

¹⁴⁾ Dakin u. West, Journ. Biol. Chem. 15, 137; Cameron, C. 1927 II, 1245.

¹⁵⁾ Dakin u. Dudley, C. 1918 II, 794; Beilstein, loc. cit.

Lävulinaldehyd-*bis*-4-nitrophenyl-dihydrizon löst sich wie das 4-Nitrophenyl-osazon des Methyl-glyoxals mit blauer Farbe in methylalkohol. Kalilauge. Die Hydrazone des Lävulinaldehyds und Acetaldehyds lassen sich durch heißen Alkohol vom Osazon des Methyl-glyoxals im Soxhlet-Apparat trennen, das des Lävulinaldehyds haftet allerdings dem Osazon des Methyl-glyoxals ziemlich hartnäckig an; dieses wird am besten, aber unter Verlusten, durch fraktionierte Krystallisation aus Dioxan rein erhalten.

3) Hydroxylamin bzw. Methyl-glyoxim-Nickel ist von C. Neuberger und M. Scheuer¹⁶⁾ zum Nachweis von Methyl-glyoxal vorgeschlagen worden und bei nicht zu kleinen Konzentrationen dazu auch geeignet. Eine Bestimmung in sehr verdünnten Lösungen ist aber damit nicht möglich, wie die unten folgende Tabelle zeigt. So mußten wir auch von diesem Reagens absehen, obwohl es mit Lävulinaldehyd erwartungsgemäß keine Fällung gibt. Es ist zweckmäßig, nur einen ganz geringen Überschuß von Hydroxylamin-Lösung aufzuwenden; 15 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 18 g Natriumacetat auf 80 ccm Stammlösung, von der die in der Tabelle angegebene Zahl ccm genommen wurde. Erst nach der ebenfalls angegebenen Aufbewahrungs-Zeit wurde *n*-Nickelacetat zugegeben, dann noch 24 Stdn. bei 15–20° stehen gelassen. Saure Reaktion und erhöhte Temperatur wirken ungünstig auf die Ausbeute. Die Umwandlung der roten in die stabile orange-farbene Modifikation des Nickelsalzes wird zweckmäßig vor dem Filtrieren und Auswaschen abgewartet. Methyl-glyoxim-Nickel ist in Chloroform gelb löslich, die heiße Lösung zersetzt sich rasch. Wenn nur ganz wenig Methyl-glyoxal da ist, so daß keine Fällung entsteht, so läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform manchmal doch Gelbfärbung feststellen.

Tabelle I.

Gesamt-lösg. in ccm	Konzentrat. von Methyl-glyoxal in d. Versuchs-Lösg. in g/ccm	ccm Hydroxylamin-Lösg.	Aufbewahrungs-Zeit in Stdn. bei 15-20°	<i>n</i> -Nickelacetat in ccm	Methyl-glyoxim-Nickel in g	Methyl-glyoxal in g	Ausbeute in % d. Th.
2	0.0333	1	55	5	0.1816	0.0488	73.2
3	0.0222	1	55	5	0.0820	0.0420	33.0
6	0.0222	4	24	8	0.1687	0.0453	34.0
11	0.0121	4	24	8	0.1736	0.0466	35.0
6	0.0111	1	55	5	0.0824	0.0221	33.1
17	0.0038	1	24	5	0.0708	0.0190	28.5
62	0.00107	1	24	5	0.0531	0.0142	20.9
77	0.00086	1	24	5	0.0484	0.0130	19.1
102	0.00065	1	24	5	0.0394	0.0106	15.5
122	0.00054	1	24	5	0.0287	0.0077	11.3
152	0.00043	1	24	5	0.0081	0.0022	3.2

Sowohl Dinitrophenyl-hydrasin als auch Semicarbazid gestattet eine bessere Erfassung des Methyl-glyoxals.

¹⁶⁾ Monatsh. Chem. 58/54, 1031 [1929] Wegscheider-Festschrift. Die Verwendung des von den gleichen Autoren empfohlenen α,β -Naphtylendiamins (B. 63, 3068 [1930]) haben wir in dieser Arbeit nicht geprüft.

4) Semicarbazid: Zu einer Lösung von Methyl-glyoxal wurde ein Überschuß einer 10-proz. Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat mit Zusatz von Natriumacetat gegeben, 24 Stdn. stehen gelassen, filtriert, gewaschen und gewogen.

Tabelle II.

	Gesamt- vol. in ccm	Konzentrat. d. Methyl-gly- oxals d. Vers.- Lsg. in g/ccm	ccm Semi- carbazon- chlor- hydr.-Lsg. 10-proz.	Disemi- carbazon- in g	Methyl- glyoxal in g	% d. Th.	% d. Th. bei d. Best. als Oxim- Nickel-Salz bei gleicher Konzentrat. des Methyl-glyoxals
1)	5	0.0136	3	0.1605	0.0630	92.7	35
2)	14	0.0048	3	7.1579	0.0620	91.2	31
3)	29	0.0023	3	0.1549	0.0608	89.4	27
4)	54	0.0012	3	0.1555	0.0611	90.0	22
5)	79	0.00086	3	0.1532	0.0601	88.4	19
6)	104	0.00065	3	0.1513	0.0594	87.4	15
7)	204	0.00034	3	0.1495	0.0587	86.3	3
8)	404	0.00017	3	0.1362	0.0534	78.6	—
9)	61	0.00011	10	0.1582	0.0621	91.3	—

In der letzten Spalte der Tafel II ist die Ausbeute an Methyl-glyoxim zum Vergleich mit der vorletzten Spalte angegeben, woraus die Überlegenheit der Semicarbazid-Methode hervorgeht. Der Schmp. unserer Präparate lag bei 254° (unkorr.)¹⁷⁾, nach dem Umlösen aus großen Mengen heißen Wassers, wobei kleine Krystalle mit guten Analysen-Werten entstanden. Zur Überführung des Semicarbazons in das durch Löslichkeit und Lösungsfarben (alkohol. Kalilauge) besser charakterisierte 2.4-Dinitrophenyl-osazon des Methyl-glyoxals wurden 0.1544 g Semicarbazon mit 50 ccm 1-proz. 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin-Lösung in 10-Vol.-proz. Schwefelsäure versetzt und einige Zeit erwärmt. Es entstanden unter Verdrängung der Semicarbazon-Reste 0.3472 g des Osazons, entspr. 0.0578 g Methyl-glyoxal (ber. 0.0606 g) oder 95.4% Ausbeute.

Analyse dieses Rohprodukts. 0.0132 g Sbst.: 2.82 ccm N (16°, 745 mm).

$C_{18}H_{18}O_8N_8$. Ber. N 25.9. Gef. N 24.8.

Bei den aus Kautschuk gewonnenen Semicarbazon-Präparaten wurde diese Umformung zur sicheren Identifizierung vorgenommen. Die Empfindlichkeit der 2.4-Dinitrophenyl-osazon-Fällung wird auf 1 γ Methyl-glyoxal je ccm angegeben.¹⁰⁾

Um die Empfindlichkeit der Semicarbazon-Fällung zu prüfen, haben wir 3 Methyl-glyoxal-Lösungen der Konzentrationen 125, 74 und 37 γ /ccm mit je 5 ccm 10-proz. essigsaurer Semicarbazid-Lösung versetzt, wobei die Gesamtvolumina 300, 500 und 1000 ccm betragen. Versuch 1 war nach 3 Stdn., Versuch 2 nach 18 Stdn. deutlich positiv, bei Versuch 3 hatte sich nach 2 Tagen nur ein geringer Niederschlag gebildet. 37 γ /ccm ist also ungefähr die Grenze

¹⁷⁾ Übereinstimmend mit L. Wolff, A. 894, 41 [1912].

der Empfindlichkeit. Diese Feststellung war uns wichtig wegen der Diskussion der negativ verlaufenen Kautschuk-Versuche 22—26, s. d.

B) Vergleichs-Versuche mit Mesityloxyd (Socias).

Zu allen Versuchen wurde frisch destilliertes Mesityloxyd eingesetzt, da es sich sehr leicht verändert und dann bei der Spaltung teilweise Harz liefert. Der Ozon-Gehalt des verwendeten Sauerstoff-Stroms war 1.2—1.5%.

1) 0.47 g Mesityloxyd wurden in 40 ccm gereinigtem Chloroform gelöst und bei 0° bis zur Sättigung ozonisiert. Dann wurde bei 0° mit 100 ccm Wasser überschichtet, gut durchgeschüttelt und Schwefligsäure-Gas in lebhaftem Strom zur Durchmischung der Schichten durchgeleitet. Nachdem der Versuch über Nacht im Eisschrank gestanden hatte, wurde zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten eine Lösung von Dinitro-phenylhydrazin in 17-proz. Schwefelsäure (10 Vol.-%) im Überschuß zugegeben. Man ließ 2 Tage unter öfterem Umschütteln stehen und saugte dann das Chloroform im Vakuum ab. Der Niederschlag wurde auf einem Glasfilter-Tiegel abgesaugt und darin mit heißem 94-proz. Alkohol im Soxhlet-Apparat ausgezogen. Es wurden erhalten als alkohol-löslicher Anteil 1.0156 g, vorwiegend Aceton-Dinitrophenyl-hydrazon; als alkohol-unlöslicher Anteil 0.612 g Methylglyoxal-Dinitrophenyl-osazon, entspr. 0.102 g Methyl-glyoxal oder 29% der berechneten Menge, die 50% vom Kohlenstoff-Skelett beträgt.

2) 0.390 g Mesityloxyd wurden in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei —15° bis zur Brom-Beständigkeit ozonisiert. Dann wurde mit Wasser und schwefliger Säure aufgearbeitet wie oben. Alkohol-löslicher Anteil 0.842 g; alkohol-unlöslicher Anteil 0.125 g Methylglyoxal-Dinitrophenyl-osazon, entspr. 0.0208 g Methyl-glyoxal (7.4% der berechneten Menge).

3) Durch 4.25 g Mesityloxyd, die in 50 ccm Wasser verteilt waren, wurde unter Eis-Kühlung Ozon geleitet, wobei das Öl im Laufe von 24 Stdn. in Lösung ging. Nun wurde 1 Stde. Schwefligsäure-Gas im Überschuß einwirken gelassen und dann das Osazon gefällt. 3.461 g alkohol-unlösliches Osazon, entspr. 0.576 g Methyl-glyoxal oder 18.5% der berechneten Menge, wurden gefunden.

C) Ozon-Spaltung des Kautschuks (Matthäus).

1) Darstellung des Kautschuk-Ozonids: Die unter Feuchtigkeits-Ausschluß in gereinigtem und unter Stickstoff destillierten Chloroform dargestellten Kautschuk-Lösungen wurden wie früher bei 0° mit einem Ozon-Sauerstoff-Gemisch bestimmten Ozon-Gehalts behandelt: a) bis zur Erreichung der Brom-Beständigkeit b) bis vor Erreichung der Brom-Beständigkeit c) nach Erreichung der Brom-Beständigkeit wurde noch verschieden lange über-ozonisiert. Die Chloroform-Lösung des Ozonids wurde nach längerem oder kürzerem Aufbewahren im Eisschrank im Vakuum und schließlich im Hochvakuum bei 20—25° vom Lösungsmittel befreit. Bei längerem Stehenlassen und bei Über-ozonisierung wurde erhebliche Lävulinsäureperoxyd-Abscheidung festgestellt. Bei einigen Versuchen wurde auch schon das abdestillierte Chloroform auf Methyl-glyoxal geprüft und eine Vorlage von Dinitrophenyl-hydrazin gemacht. Es entstanden Spuren einer Fällung, die aber nicht das gesuchte Osazon waren.

2) Spaltung des Kautschuk-Ozonids: Der Ozonid-Rückstand wurde mit wenig (20—100 ccm) destilliertem Wasser auf dem Wasserbade allmählich angewärmt, wobei ein absteigender Kühler mit dem Spaltkolben verbunden war und Stickstoff durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Die Hauptspaltung erfolgte bei 80—90°, nachher wurde der Kolben in ein Ölbad gesetzt und das Methyl-glyoxal überdestilliert, wobei das Ölbad schließlich bis auf 160° gebracht wurde. Durch Vergleichs-Versuche war festgestellt worden, daß sonst der Keto-aldehyd nur sehr unvollständig übergeht. In der eis-gekühlten Vorlage sammelte sich unter langsamem und stetem Durchleiten von Stickstoff durch den Spaltkolben die Methyl-glyoxal-Lösung an, die außerdem noch Acetaldehyd und Lävulininaldehyd enthielt, der schwerer als Methyl-glyoxal übergeht. Hinter der Vorlage waren noch jeweils eine oder zwei weitere eis-gekühlte Vorlagen mit dem Fällungs-Reagens geschaltet (Mono- oder Dinitrophenyl-hydrazin, Hydroxylamin-Chlorhydrat-Natriumacetat oder Semicarbazid-Chlorhydrat). Mit diesen Reagenzien wurde dann auch die Hauptvorlage gefällt, in einigen Fällen auch von vornherein beschickt.

3) Isolierung des Methylglyoxals: Schon früher war Methyl-glyoxal im Destillat qualitativ durch den Geruch und die Reaktion mit Nitroprussid-natrium und Piperidin festgestellt worden. Im ganzen wurden zur quantitativen Erfassung 26 Versuche ausgeführt, die in Tafel 3 wiedergegeben sind. Bei den Versuchen 1 und 2 wurde *p*-Nitrophenyl-hydrazin, bei 3—7 Dinitrophenyl-hydrazin, bei 8—14 Hydroxylamin-Nickelsalz und bei 15—26 Semicarbazid als Fällungsmittel benützt. Der Kautschuk wurde weitgehend variiert, auch Gel-Kautschuk und Guttapercha wurden verwendet, ohne daß sich wesentliche Unterschiede gezeigt hätten.

a) Die Fällung als *p*-Nitrophenylosazon aus Versuch 1 und 2 wurde im Soxhlet-Apparat solange mit Alkohol heiß extrahiert, bis Auszug und Rückstand denselben Schmelzpunkt von 286° zeigten. In methylalkohol. Kalilauge löste sich die Substanz blau, aus mit Alkohol verdünntem Pyridin schöne, rote Nadeln vom Schmp. 285° (Analyse I), die noch etwas Asche enthielten und deswegen aus Aceton mit Wasser nochmals umgefällt wurden (II).

I. 5.030 mg Sbst.: 9.440 mg CO₂, 2.078 mg H₂O. — II. 5.790 mg Sbst.: 11.209 mg CO₂, 2.610 mg H₂O. — 2.470 mg Sbst.: 0.500 ccm N (20°, 760 mm).

C₁₅H₁₄N₄O₄. Ber. C 52.63, H 4.09, N 24.56.
Gef. „ 52.60 (I), 52.82 (II), „ 4.73 (I), 5.04 (II), „ 23.24 (II).

Die Mikro-Analyse einer synthetischen Vergleichsprobe von Osazon ergab auch keine besseren Werte, dagegen die Makro-Analyse, die hier aber nicht möglich war. Bei einem analogen Versuch mit Sol-Kautschuk wurde die Fällung mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin zuerst in Wasser ausgekocht, wobei Acetaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon gelb in Lösung ging. Aus 14.9 g Sol-Kautschuk wurden 1.3 g Hydrazon, entspr. 0.319 g Acetaldehyd (= 1.32% vom Kohlenstoff-Skelett) isoliert. Der Schmelzpunkt lag bei 127° (Mischprobe 126.5°).

b) Fällung als Dinitrophenyl-osazon (bei Versuch 3 mit Gel-Kautschuk). Nachweis des Acetaldehyds: Der Osazon-Fällung wurde mit 94-proz. heißem Alkohol das Dinitrophenyl-hydrazon des Acetaldehyds entzogen, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 157°

schmolz (Literatur-Angabe 1470¹⁸). Die Ausbeute an Acetaldehyd war bei Versuch 3 1.2% vom Kohlenstoff-Skelett, bei Versuch 4—6 war sie 3.64, 2.63, 2.61. Auf diese erheblichen Mengen Acetaldehyd, deren Herkunft noch unklar ist, wurde schon eingangs hingewiesen; in der 13. Mitteil. waren Essigsäure bis zu 2% nachgewiesen worden. In dieser Arbeit wurden nur die flüchtigen Aldehyde, keine Säuren untersucht. Das Dinitro-osazon des Methyl-glyoxals schmolz, aus Pyridin-Alkohol umkrystallisiert, bei 312° (unkorr.; spontane Zersetzung) und löste sich blauviolett in alkohol. Kalilauge. Vergl. Versuchs-Teil A 1).

Acetaldehyd-Dinitrophenyl-hydrazon, $C_9H_9O_4N_4$.

Ber. C 42.9, H 3.58, N 25.00.

Gef. „ 43.2, „ 3.56, „ 25.17.

5.303 mg Sbst.: 8.397 mg CO_2 , 1.689 mg H_2O . — 4.385 mg Sbst.: 0.979 ccm N (23°, 743 mm).

Methyl-glyoxal-dinitrophenyl-osazon, $C_{15}H_{13}O_8N_8$.

Ber. C 41.6, H 2.77, N 25.9.

Gef. „ 43.3, 43.4, „ 3.17, 3.50, „ 23.58.

4.631, 6.299 mg Sbst.: 7.352, 10.040 mg CO_2 , 1.351, 1.970 mg H_2O . — 4.051 mg Sbst.: 0.842 ccm N (20°, 740 mm).

Synthetische Vergleichs-Präparate gaben ebenso schlechte Mikro-Analysen und Halbmikro-Analysen wegen der 4 Nitro-Gruppen, nur die Makro-Analyse stimmte (2 Kupfer-Spiralen).

c) Fällung als Methyl-glyoxim-Nickel. } s. Tafel 3 und A 4).
d) Fällung als Disemicarbazon.

Aus der folgenden Tafel 3 geht hervor, daß die Ausbeuten an Methyl-glyoxal mit Semicarbazid am besten sind, daß bei 7-stdg. Über-ozonisieren erst 0.33% (Vers. 15) vom Kohlenstoff-Skelett in Form von Methyl-glyoxal auftreten, daß aber nach 12-stdg. Über-ozonisierung bereits der Wert von 1% erreicht ist, der auch bei 18-, 29-, 45-stdg. Über-ozonisieren (Vers. 16, 18, 19) nicht wesentlich überschritten wird. Bei unvollständiger Ozonisierung (Vers. 7, 10) war überhaupt kein Methyl-glyoxal nachzuweisen. Beim Ozonisieren bis zur Brom-Beständigkeit (Vers. 8, 9, 11, 12, 13) treten nur geringe Mengen von Methyl-glyoxal auf oder es ließ sich mit dem Hydroxylamin-Nickel-Reagens überhaupt keine Fällung erhalten. Mit Semicarbazid sind allerdings solche Versuche nicht mehr gemacht worden, und die Angaben über Glyoxim-Nickel (Vers. 8, 9, 11) sind wegen der Löslichkeit des Salzes nach oben zu korrigieren. Man darf aber wohl — auch unter Berücksichtigung dieses Umstandes — sagen, daß die Ausbeute an Methyl-glyoxal beim Ozonisieren bis zur Brom-Beständigkeit den Wert von 0.2% des Kohlenstoff-Skeletts nicht übersteigt, und oft erheblich darunter bleibt. Es erscheint

¹⁸) Journ. chem. Soc. London 52, 2955 [1930]. Allens Schmelzpunkts-Angabe von 147° konnte Hr. Socias bei einem synthetischen Vergleichs-Präparat bestätigen. Unser Präparat vom Schmp. 157° lieferte aber durchaus stimmende Zahlen (s. o.). Auf die Verschiedenheiten in den Schmelzpunkten der Nitro-hydrzone wurde bereits unter A 2.) hingewiesen. Formaldehyd-Dinitrophenyl-hydrazon (Schmp. 155°) könnte dem Schmp. nach schließlich auch vorliegen; eine Beimengung davon ist nicht ausgeschlossen, doch enthält dieses 3% weniger Kohlenstoff und um 1.5% mehr Stickstoff. Bei einem Guttapercha-Versuch wurden von Socias Formaldehyd und Acetaldehyd mit Dimedon getrennt und 1.33% des C-Skeletts in Form von Acetaldehyd erhalten (neben 0.32% in Form von Formaldehyd).

uns aber willkürlich, diesem Punkt besondere Bedeutung beizumessen, da erst bei 12 stdg. Über-ozonisierung der konstante Methyl-glyoxal-Wert auftritt. Die Art des verwendeten Kautschuks ist ohne erkennbaren Einfluß. So wurden auch alte Präparate (Vers. 16, 17) ozonisiert, deren eines nicht mehr gut aussah, obwohl es unter Stickstoff eingeschmolzen war. Das Ergebnis war das gleiche wie bei ganz frisch hergestellten Präparaten (Vers. 18, 19). Bei Versuch 5 wurde das Ozonid in Gegenwart eines Reduktionsmittels (FeCy_2K_4), das schon von Harries vorgeschlagen worden ist, gespalten. Das Ergebnis zeigte keine wesentliche Verschiedenheit, obwohl diesmal auch die Ozonisierung besonders vorsichtig, mit 1-proz. Ozon, durchgeführt worden war und damit allerdings bis zur Brom-Beständigkeit 20 Tage gedauert hatte. Die Aufarbeitung des Ozonids mit schwefliger Säure, die sich nach Socias beim Mesityloxyd-ozonid besonders bewährt hatte, ließ sich nach anfänglichen Schwierigkeiten durch Braunfärbung und Verharzung auch beim Kautschuk durchführen. Bei diesen Versuchen (22—26) trat auch bei Über-ozonisierung kein Methyl-glyoxal auf. Man destillierte in diesen Versuchen gar nicht zur Entfernung des Methyl-glyoxals, sondern spaltete das in 20—40 ccm Wasser suspendierte, vorher getrocknete Ozonid zunächst kalt, dann bei 80—90° unter Einleiten von Schwefligsäure-Gas. Höheres Erhitzen ruft Braunfärbung hervor und wurde deshalb vermieden. Dann wurde abgekühlt und mit Semicarbazid-acetat-Lösung versetzt. Es fiel in keinem Falle ein Niederschlag aus. Ein Blindversuch zeigte uns, daß die schweflige Säure die Reaktion nicht stört.

Für Betrachtungen über die Kettenlänge des Kautschuk-Moleküls ist folgende Rechnung von Interesse: 6.8 g Kautschuk können theoretisch 7.2 mg Methyl-glyoxal geben, wenn die Kettenlänge 1000 Isopenten-Gliedern mit einer endständigen Isopren-Gruppe entspräche. Versuch 23 mit 5.7 g Kautschuk könnte theoretisch 6.03 mg geben, praktisch wohl nur 2 mg (s. B). Bei einer Spaltflüssigkeit von 40 ccm Schwefligsäure-Lösung kämen 0.05 mg = 50 γ auf das ccm. Diese Menge wäre mit der Semicarbazid-Methode qualitativ nachweisbar (s. S. 173).

D) Vergleichsversuche mit Methyl-heptenon

(F. Braun u. G. Matthäus).

4 g Methyl-heptenon wurden jeweils in 125 ccm Chloroform gelöst und unter Eis-Kühlung ozonisiert, die ozonisierte Lösung unter Feuchtigkeits-Ausschluß zuerst in einem Bade von 35°, schließlich von 20°, im Vakuum eingengt und dann noch 2 Stdn. an der Ölpumpe hoch evakuiert. Der ölige Rückstand war stark von Kryställchen des Aceton-peroxyds durchsetzt. Die Spaltung erfolgte unter Zusatz von 20 ccm Wasser auf dem Wasserbade von 70—80° im langsamen Stickstoff-Strom, bis kein Öl mehr im Kolben war. Vorgeschaltet waren schon während der Spaltung 2 Gefäße mit essigsaurer Semicarbazid-Lösung, nach deren Beendigung wurde die Bad-Temperatur auf 150° gesteigert, bis der Destillations-Rückstand hellgelb geworden und die größte Menge überdestilliert war. In den Vorlagen schieden sich die Semicarbazone des Acetons und Methyl-glyoxals aus, während das des Lävulin-aldehyds in Lösung blieb. Die abgeschiedenen Semicarbazone wurden zuerst mit Sodalösung zur Entfernung etwa vorhandener saurer Bestandteile erwärmt, dann zur Abtrennung des Aceton-Derivates mit Methanol ausgekocht.

Tabelle 3.

Nr.	Kautschuk-Art (Sol, Gel, Fraktion in g)	Ozon- Gehalt in %	Ozonierungs- Dauer in Stdn.	Fällungskörper in g	Methyl- glyoxal in % vom Kohlen- stoff- Skelett	
1	Gel 10. Fr. 5.7 g	3.5—4	107	<i>p</i> -Nitro- phenyl- osazon	0.1804 g 0.38	
2	Gel 10. Fr. 6.5 g	4	100			0.2663 g 0.49
3	Gel 10. Fr. 4.3 g	4—5	120	Dinitro- phenyl- osazon	0.3356 g 0.74	
4	Sol 2. Fr. 10.0 g	5—6	140			0.1522 g 0.144
5	Sol 2. Fr. 5.4 g	1	480			0.1600 g 0.284
6	Sol 1. Fr. 5.0 g	10	26	0.0624 g 0.118		
7	Sol 2. Fr. 3.7 g	8—9	2.5	—	—	
				Methyl-glyoxim- Nickel		
8	Total-Kaut. 1.6 g	4—5	bis zur Brombest.	qualitativ +	—	
9	Sol 2. Fr. 5.0 g	4—5	bis zur Brombest.	0.0129 g	<0.1	
10	Sol 2. Fr. 7.0 g	4—5	kürzer als zur Brombest. berechn.	—	—	
11	Umgelöster Gel- Kautschuk	4—5	bis zur Brombest.	0.002 g	<0.03	
12	Sol 3. Fr. 11.5 g	4—5	bis zur Brombest.	—	—	
13	Sol 1. Fr. 7.0 g	4—5	bis zur Brombest.	—	—	
14	Sol 1. Fr. 6.0 g	4—5	10 Stdn. über Brom- best. über- ozonisiert	0.0035 g	0.009	
				Disemicarbazon		
15	Sol Crepe 3.5 g	4—5	7.25 Stdn. über- ozonisiert	0.0507 g	0.33	
16	Sol 2. Fr. alkali- ger. Latex 3.5 g	4—5	18 Stdn. über-ozon.	0.1690 g	1.22	
17	Sol 2. Fr. alkali- ger. Latex 3.5 g	4—5	12 Stdn. über-ozon.	0.1600 g	1.00	
18	Sol 2. Fr. Crepe frisch 3.4 g	4—5	29 Stdn. über-ozon.	0.1598 g	1.03	
19	Sol 2. Fr. Crepe frisch 3.0 g	4—5	45 Stdn. über-ozon.	0.1377 g	1.01	
20	Sol 2. Fr. Crepe 3.0 g	4—5	21 Stdn. über-ozon.	0.1664 g	1.23	
21	Guttapercha . . . Vergleichsversuch zu 20	4—5	21 Stdn. über-ozon.	0.1430 g	1.097	
22—26	Sol 2. Fr. 3; 5.7; 3; 3 g	4—5	die erste bis zur Brombest. ozonisiert, die ande- ren über-ozonisiert	—	—	

Bemerkungen:

Bei Versuch 1—6 wurde so lange ozonisiert, bis Brom-Beständigkeit eingetreten war, doch wurde nicht stündlich geprüft und unter Umständen die Brom-Beständigkeit erst am Morgen festgestellt, so daß Über-ozonisier-Zeiten von 10—12 Stdn. nicht ausgeschlossen sind.

Zu Versuch 3: Das Osazon enthielt möglicherweise noch etwas Lävulinaldehyd-Dihydraton.

Zu Versuch 5: Die Spaltung erfolgte in Gegenwart von FeCy_2K_4 .

Zu Versuch 7: Dieser ganz kurze Versuch sollte zeigen, ob eine besonders reaktionsfähige Gruppe etwa vorweg reagiert.

Bei Versuch 11—14 wurde das Ozon quantitativ gemessen und der Sättigungspunkt so scharf erfaßt wie möglich.

Versuch 16: 1 Jahr altes Präparat.

Versuch 17: 7 Jahre altes Präparat.

Zu Versuch 20: Daneben wurden 0.0157 g Ca-Oxalat isoliert und analysiert, entspr. 0.11 % Oxalsäure.

Zu Versuch 21: daneben 0.1 % Oxalsäure.

3 Versuche, bei denen 15, 15 und 48 Stdn. über-ozonisiert worden war, ergaben 0.84; 0.63; 0.89 % des Kohlenstoff-Skeletts in Form von Methyl-glyoxal und 0.04; 0.037; 0.43 % des Skeletts an Oxalsäure. Die Ausbeuten bei 2 und 3 an Lävulinsäure waren 31.8 bzw. 21.7 %, an Lävulinaldehyd 1.7 bzw. 2.7 %. Versuch 4 wurde nur bis zur Sättigung mit Ozon durchgeführt und ergab kein Methyl-glyoxal und keine Oxalsäure, 19 % Lävulinsäure und 18.4 % Lävulinaldehyd.

Von weiteren 4 Vergleichs-Versuchen wurden 5 und 6 wie Versuch 4, 7 und 8 mit reichlicher Über-ozonisierung angesetzt und immer der erste davon ohne schweflige Säure, der andere mit solcher gespalten wie bei Kautschuk. Nur Versuch 7 ergab Methyl-glyoxal, sonst keiner. Die Analogie zum Kautschuk ist also sehr weitgehend, wenn man von der größeren Oxalsäure-Menge absieht, die bei Methyl-heptenon auftritt.

Für die Ausführung der Mikro-analysen danken wir Hrn. Dr. Richard Meister herzlich.

30. Franz Fischer, Th. Bahr und A. Meusel: Die katalytische Reduktion des Kohlendioxyds zu höheren Kohlenwasserstoffen bei Atmosphärendruck.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1935.)

Im Gegensatz zum Kohlenoxyd, das an geeigneten Nickel-, Kobalt- oder Eisen-Katalysatoren bei gewöhnlichem Druck weitgehend zu höheren Kohlenwasserstoffen reduziert werden kann (Benzin-Synthese von Franz Fischer und H. Tropsch), ist bei der katalytischen Reduktion des Kohlendioxyds bisher nur die Bildung von Methan beobachtet worden. Dies andersartige Verhalten des Kohlendioxyds ist nicht durch eine schwerere Reduzierbarkeit und hierdurch erforderliche höhere Reduktions-Temperaturen bedingt. Wie H. Koch und H. Küster¹⁾ vor einiger Zeit gezeigt

¹⁾ H. Koch u. H. Küster, Brennstoff-Chem. 14, 245 [1933].