

treffenden Produkte verhältnismäßig groß ist. Das Gemenge wurde daher mit verdünnter Salzsäure vorsichtig (um eine Anhydrierung der Aldimethone zu vermeiden) angesäuert und einige Stunden stengelassen. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert, einige Male mit Wasser gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Dabei zeigte sich, daß die Aldimethone besser in Chlorkalzium-exsikkatoren aufbewahrt werden als über Schwefelsäure, da über Schwefelsäure oft Zersetzungserscheinungen und auch Anhydrierungen beobachtet werden konnten, die im Chlorkalziumexsikkator nicht auftraten.

Die eben erwähnte Darstellungsmethode eignet sich für die niedersten Aldehyde sehr gut. Bei einigen Aldehyden mit längeren Kohlenstoffketten, so z. B. bei Oenanthol, Aldol, aber auch bei Glyoxylsäure und besonders beim Crotonaldehyd, haben sich öfters Schwierigkeiten bemerkbar gemacht; meist war das Produkt mehr oder minder klebrig und verharzt, auch waren die Ausbeuten nur gering. Es bewährt sich statt einer wässerigen Methonlösung eine gesättigte, alkoholische Lösung; der Aldehyd wurde in alkoholischer oder in wässriger Lösung zugefügt. Beide Methoden lieferten nach dem langsamen Abdunsten des Alkohols (beim Erhitzen treten Verharzungen auf!) sehr schöne, kristallisierte Produkte.

Mit Ausnahme des Crotonaldimethons sind alle Aldimethone recht stabile und gut haltbare Produkte, die sich auch in langer Zeit nicht oder fast nicht zersetzen.

### **Löslichkeitsverhältnisse der Aldimethone.**

Um die Löslichkeit der einzelnen Aldimethone in den verschiedenen Lösungsmitteln vergleichsweise zu ermitteln, wurden annähernd gleiche Mengen der trockenen Produkte (0,01 bis 0,02 g) in Eprouvetten erst mit 0,5 ccm des Lösungsmittels behandelt, dann mit weiteren 0,5 ccm vermischt, so daß 1 ccm vorhanden war usf. 1 ccm, 2 ccm, 3 ccm, 5 ccm. Die Menge des zur vollständigen Lösung notwendigen Lösungsmittels gab, zusammen mit einer jeweiligen Schätzung des noch ungelösten Rückstandes und der bereits gelösten Substanz (es wurde jeweils ein Tropfen der Lösung eindunsten gelassen), die relative Löslichkeit des betreffenden Produktes. Eine genauere Bestimmung der Löslichkeiten wäre wegen der geringen vorhandenen Materialmengen zu ungenau und zu zeitraubend gewesen, auch bestand keine Notwendigkeit dazu,

da ja doch vorerst nur ein Überblick über ausschlaggebende Löslichkeitsdifferenzen und eventuell daraus ableitbare Trennungsmöglichkeiten erreicht werden sollte.

(Bei den folgenden Angaben bedeutet „leicht löslich“, daß 10 bis 15 mg Substanz bereits von 0,5 ccm, bei 70% Aceton und Petroläther von 1 ccm Lösungsmittel glatt gelöst werden; „löslich“ bezieht sich auf 1 bis 3 ccm, „schwer löslich“ auf größere Mengen Lösungsmittel. „Unlöslich“ besagt, daß beim Abdunsten eines Tropfens der Lösung nichts oder nur ein dünner Hauch von Substanz zurückbleibt.)

a) Löslichkeiten in Petroläther, leichtsiedende Fraktion (30 bis 50°).

Die trockenen Aldimethone sind in Petroläther in sehr verschiedenem Maße löslich. Bei physiologischen Versuchen zur Gewinnung der Aldimethone, das heißt beim Ausschütteln mit Petroläther aus sauren, wässrigen Lösungen ist natürlich zu beachten, daß sich auf Grund der Löslichkeitsverhältnisse in beiden Medien ein Gleichgewicht einstellt, das wohl zugunsten des Petroläthers verschoben ist, aber erst nach mehrmaliger Ausschüttelung zu einer möglichst erschöpfenden Überführung in Petroläther führt.

Formaldimethon, löslich	Oenantholdimethon, leicht lösl.
Acetaldimethon, leicht löslich	Akroleinaldimethon, leicht lösl.
Propionaldimethon, löslich	Glyoxaldimethon, schwer lösl.
Butylaldimethon, leicht löslich	Aldolaldimethon, schwer lösl.
Isobutylaldimethon, löslich	Glyoxylsäuredim., schwer lösl.
Isovaleraldimethon, löslich	Crotonaldimethon, schwer lösl.
Methon, schwer löslich	

b) Tetrachlorkohlenstoff:

Formaldimethon, löslich	Oenantholdimethon, leicht lösl.
Acetaldimethon, löslich	Akroleinaldim., schwer lösl.
Propionaldimethon, löslich	Glyoxaldimethon, fast unlösl.
Butylaldimethon, leicht löslich	Aldolaldimethon, schwer lösl.
Isobutylaldimethon, leicht lösl.	Glyoxylsäuredimethon, schwer lösl.
Isovaleraldimethon, schwer lösl.	löslich
Methon, schwer löslich	Crotonaldimethon, schwer lösl.

c) 75% iger Alkohol:

Formaldimethon, löslich	Butylaldimethon, löslich
Acetaldimethon, leicht löslich	Isobutylaldimethon, löslich
Propionaldimethon, löslich	Isovaleraldimethon, löslich

Methon, (leicht) löslich	Aldolaldimethon, löslich
Oenantholdimethon, löslich	Glyoxylsäuredimethon, löslich
Akroleinaldimethon, löslich	Crotonaldimethon, schwer lösl.
Glyoxaldimethon, löslich	

## d) Aceton:

Alle leicht löslich, mit Ausnahme von Form-, Oenanthol- und Glyoxylsäuredimethon und Dimethylhydroresorzin, die schwerer löslich sind.

## e) 70% Aceton:

Formaldimethon, schwer löslich	Oenantholdimethon, löslich
Acetaldimethon, schwer löslich	Akroleinaldimethon, löslich
Propionaldimethon, schwer lösl.	Glyoxaldimethon, löslich
Butylaldimethon, (schwer) lösl.	Aldolaldimethon, löslich
Isobutylaldimethon, schwer lösl.	Glyoxylsäuredimethon, schwer löslich
Isovaleraldimethon, löslich	Crotonaldimethon, schwer lösl.
Methon, löslich	

## f) n-Butylalkohol:

Formaldimethon, (schwer) lösl.	Oenantholdimethon, löslich
Acetaldimethon, löslich	Akroleinaldimethon, leicht lösl.
Propionaldimethon, löslich	Glyoxaldimethon, löslich
Butylaldimethon, löslich	Aldolaldimethon, leicht löslich
Isobutylaldimethon, fast unlösl.	Glyoxylsäuredimethon, schwer löslich
Isovaleraldimethon, leicht lösl.	Crotonaldimethon, schwer lösl.
Methon, löslich	

## g) 5% Natriumkarbonat:

Formaldimethon, (schwer) lösl.	Methon, (leicht) löslich
Acetaldimethon, löslich	Oenantholdimeth., fast unlösl.
Propionaldimethon, leicht lösl.	Akroleinaldimeth., schwer lösl.
Butylaldimethon, schwer lösl.	Glyoxaldimethon, leicht löslich
Isobutylaldimethon, löslich	Aldolaldimethon, leicht löslich
Isovaleraldimethon, (leicht) löslich	Glyoxylsäuredimethon, löslich
	Crotonaldimethon, schwer lösl.

Bei sämtlichen Löslichkeitsversuchen zeigte sich, daß die Aldimethone in keinem der angewandten Solventien völlig unlöslich

sind, daß vielmehr beim Abdampfen der Lösungen auch jener Versuche, bei denen äußerlich nichts von einer Lösung zu bemerken war, Rückstände erhalten wurden.

Etwas anders als die oben erwähnten Lösungsmittel verhielt sich 40%ige Schwefelsäure. Die Aldimethone sind in ihr bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam und unter gleichzeitiger, teilweiser Anhydrierung löslich.

h) 40%ige Schwefelsäure (in Wasser):

Die Aldimethone wurden mit kalter, 40%iger Schwefelsäure geschüttelt und dann stengelassen. Bei einigen von ihnen trat sofort Lösung ein, andere waren nach Tagen, ja nach Wochen noch kaum merklich gelöst.

Formaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Acetaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Propionaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Butylaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Isobutylaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Isovaleraldimethon, langsam, schwer löslich  
 Oenantholdimethon, langsam, schwer löslich  
 Akroleinaldimethon, schnell, leicht löslich  
 Glyoxaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Aldolaldimethon, schnell, leicht löslich  
 Glyoxylsäuredimethon, langsam, schwer löslich  
 Crotonaldimethon, langsam, schwer löslich  
 Methon, leicht löslich.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Aldimethone lassen also allein kaum eine exakte Trennung der einzelnen Aldehydprodukte voneinander zu, da alle in allen Medien mehr oder weniger löslich sind und bei fraktionierter Lösung eines Gemisches die einzelnen Fraktionen einander immer verunreinigen müssen.

Fraktionierte Lösung wäre mit Erfolg nur bei größeren Substanzmengen und nur qualitativ möglich, indem man aus einem Gemisch durch kurzes Behandeln mit wenig Lösungsmittel einen Teil der am leichtesten löslichen Aldimethone extrahiert und dann mit dem gleichen Solvens solange wäscht, bis nur mehr ein Teil der schwerstlöslichen Produkte erhalten bleibt. Diese Methode setzt allerdings oft etwa gleiche Mengen der Produkte im Gemisch voraus (ein Fall, der bei physiologischen Versuchen nur selten

realisiert ist) und ist nur mit so großen Substanzmengen ausführbar, daß eine Trennung von Lösung und Rückstand sowie die Rückgewinnung des Produktes aus der Lösung noch möglich erscheint. Kleine, im Mikroschmelzapparat nicht mehr störende Verunreinigungen der Fraktionen durch die anderen sind nicht zu vermeiden.

Mit Hilfe dieser Methode lassen sich nur leicht lösliche Aldimethone von schwer löslichen trennen, also in 75% igem Alkohol, z. B. Croton- und Acetaldimethon, dagegen ist eine Trennung von Substanzen mittlerer Löslichkeit und ebenso eine Trennung dieser untereinander nicht mehr möglich. So sind auf diesem Wege Trennungen von Acet- und Butylaldimethon und anderer ähnlicher Gemische nicht gelungen.

Eine zweite Möglichkeit der Verwendung von Lösungsmitteln zur Trennung und Identifizierung der Aldimethone liegt in ihrer Verwendung als Waschflüssigkeit. Hat man am Deckglas ein Sublimat verschiedener Aldimethone vorliegen, so ist es möglich, die störende Substanz, falls sie leichter löslich ist als die gesuchte, zu identifizierende, mit einem geeigneten Lösungsmittel abzuwaschen, so daß von der unlöslichen Substanz noch ein verwendbarer Rückstand bleibt. Auch in dieser Weise wurden gute Trennungen von Acetaldimethon und Crotonaldimethon mit 75% igem Alkohol und mehrerer anderer Gemische erzielt. Als Lösungsmittel kommen hier alle oben erwähnten, mit Ausnahme der 40% igen Schwefelsäure, in Betracht, da diese nicht mehr vom Deckglas und dem daran haftenden (geringen) Rückstand entfernt werden kann.

Gemische von *mehr* als zwei (höchstens drei) verschiedenen Aldimethonen sind auf Grund der Löslichkeiten laut Erfahrung nicht mehr durchzuführen. Eine Verwendung obiger Trennungsmethoden ist also für einen allgemeinen, über die Zusammensetzung eines Gemisches orientierenden Trennungsgang höchstens zur Trennung letzter, bereits abgetrennter Fraktionen möglich. Eine Gruppentrennung läßt sich aus den oben angeführten Gründen nicht durchführen. Im besten Fall läßt sich eine Trennung in zwei Fraktionen durchführen, die beide dieselben Komponenten, jedoch in verschiedenen Mengenverhältnissen enthalten.

### Sublimation der Aldimethone.

Die hier untersuchten Aldimethone waren sämtliche schön und leicht sublimierbar. Sublimationen wurden zum Zweck der Reini-