

Zur Charakteristik und Analytik der Aldehydmethonverbindungen.

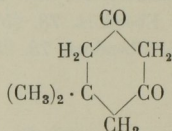
(Aus dem pflanzenphysiologischen Institut der Universität Wien.)

Von **Gustav Klein** und **Hans Linser**.

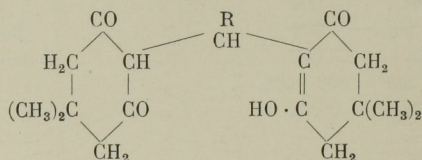
(Eingelangt am 20. Juni 1929.)

Dimethylhydroresorzin, das bekannte Reagens für alle niederen aliphatischen und zyklischen Aldehyde, wurde erstmalig von VORLÄNDER¹⁾ dargestellt und als brauchbares Aldehydreagens befunden, später von C. NEUBERG und seiner Schule²⁾, G. KLEIN und seinen Schülern³⁾, ⁷⁾ und anderen zur Abfangung von Aldehyden aus physiologischen Reaktionsketten verwendet.

Dimethylhydroresorzin (Dimethylhydrodioxybenzol) hat folgende Formel:



und erhielt von VORLÄNDER den Namen Methon, während NEUBERG²⁾, G. KLEIN³⁾, ⁷⁾ und andere die Bezeichnung „Dimedon“ verwendeten. Da der Name Methon der allgemeinen chemischen Nomenklatur am nächsten steht, soll er in folgenden statt der Benennung Dimedon gebraucht werden. Die Reaktionsart von Dimethylhydroresorzin ist durch Verbindungen folgender Art charakterisiert, die ihrer Konstitution gemäß als Aldimethone bezeichnet wurden.



Die Aldimethone sind schön kristallisierende Produkte von weißer bis gelblicher Farbe, die durchweg schöne Sublimate liefern und deren Schmelzpunkte die im Mikroschmelzpunktapparat nach G. KLEIN⁴⁾ noch erreichbaren Temperaturen (bis 350°) nicht übersteigen, so daß sie bequem auch in kleinsten Mengen noch zu identifizieren sind. Die physiologische Brauchbarkeit des Methons (und seiner Aldehydprodukte) wurde durch die Arbeiten von NEUBERG und KLEIN erwiesen. Aber auch rein chemisch sind sie zur qualitativen wie auch zur quantitativen Aldehydbestimmung bestens verwendbar.

Bisher wurden folgende Aldimethone hergestellt:

Formaldimethon

(KALKOW⁵⁾, VOLKHOLZ⁶⁾, G. KLEIN und andere³⁾, ⁷⁾,

Acetaldimethon	(VOLKHOLZ ⁶), C. NEUBERG und andere ²), G. KLEIN und andere ³), ⁷),
Propionaldimethon	(VOLKHOLZ ⁶),
Isovaleraldimethon	(VOLKHOLZ ⁶),
Oenantholdimethon	(VOLKHOLZ ⁶),
Benzaldimethon	(VOLKHOLZ ⁶), STRAUSS ⁸),
Zimtaldimethon	(VOLKHOLZ ⁶), STRAUSS ⁸)
Furfuroldimethon	(VOLKHOLZ ⁶),
Glyoxylsäuredimethon	(VOLKHOLZ ⁶),
Chloracetaldimethon	(VOLKHOLZ ⁶),
Aldolaldimethon	(FRICKE ¹⁵),
Crotonaldimethon	(FRICKE ¹⁵),
Glyoxylsäuredimethon	(FRICKE ¹⁶),
Akroleinaldimethon	(G. KLEIN ⁹).

Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die Aldimethone derjenigen Aldehyde genauer kennenzulernen, die möglicherweise aus den Reaktionsketten des pflanzlichen Stoffwechsels mit Hilfe verschiedener Methoden gewonnen werden könnten. Es wurden also die in Frage kommenden Aldehyde als Aldimethone dargestellt und ihre Eigenschaften und etwaige Trennungsmöglichkeiten studiert.

Darstellung der Aldimethone.

Zur Gewinnung der Aldimethone wurden je 1 bis 2 g Methon in 100 bis 200 cem destilliertem Wasser unter Zusatz von etwas Natriumkarbonat am Wasserbad schwach erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten wurde filtriert, um sowohl Verunreinigungen wie auch überschüssiges Methon zu entfernen und der betreffende Aldehyd in verdünnten (etwa 1- bis 5% igen), wässrigen Lösungen im Überschuß zugefügt. Manche Aldimethone fielen nun sofort aus, andere blieben noch in Lösung oder fielen nur äußerst langsam, da die Alkalilöslichkeit der be-

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.	
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
Akroleīnaldimethon, 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	Akroleīnaldimethon, 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	Akroleīnaldimethon, 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.	Akroleīnaldimeth., 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-

gung des Produktes jedesmal vor der Bestimmung des Mikroschmelzpunktes im Apparat nach G. KLEIN⁴⁾,¹⁰⁾ durchgeführt und andererseits zum Zwecke der Trennung durch fraktionierte Sublimation teils ebenfalls im G. KLEIN'schen Apparat, teils in einem neu konstruierten Apparat zur Sublimation größerer Substanzmengen unternommen.

a) Mikrosublimation am Mikroschmelzapparat nach G. KLEIN⁴⁾,¹⁰⁾.

Die zu sublimierenden Aldimethone wurden auf einem Objektträger möglichst flach ausgebreitet und ein Deckglas so aufgelegt, daß sich zwischen ihm und dem Objektträger ein oder zwei größere Quarzkörner oder Deckglassplitter befanden, so daß das Deckglas die Substanz nicht berührte, sondern in etwa 0,5 mm Höhe frei darüber lag. Dann wurde auf dem Mikroschmelzapparat erhitzt und gleichzeitig das Auftreten der Kristalle des Sublimats beobachtet. Nach dem Erscheinen der ersten Kristalle wurde der Apparat ausgeschaltet, die (Sublimations-) Temperatur bestimmt und dann weitererhitzt. Die Kristalle des Sublimats sind um so schöner ausgebildet, je langsamer man sublimieren läßt, das heißt je langsamer man die Temperatur steigert. Manche Aldimethone sublimieren meist nicht in Kristallen, sondern in Form von Tröpfchen, die sich erst später oder erst beim Erkalten zu Kristallen umlagern. (Methon, Akroleinaldimethon und andere)*).

Formaldimethon:

Sublimiert bei 130° in feinen, an den Enden gerade abgeschnittenen Nadeln. Bei etwa 120° lagern sich die Nadeln in Prismen und Kurzstäbchen um. Meist Einzelkristalle; größere Aggregate selten, nur bei Sublimation hoch über dem Sublimationspunkt.

Acetaldemithon:

Sublimiert bei 96° in Prismen und Kurzstäbchen ähnlich denen des Formaldimethons nach seiner Umlagerung. Später keine Umlagerung. Einzelkristalle, jedoch auch Aggregate, oft in bogenförmiger Anordnung.

Propionaldimethon:

Sublimiert bei 109° in schiefwinkeligen, vierseitigen Platten und ebensolchen Prismen. Bildet, bei 115 bis 130° sublimiert, flache,

*) Eine Anhydrierung der Aldimethone konnte, wie von anderer Seite theoretisch behauptet wird¹³⁾, nie konstatiert werden.

große Aggregate aus eben diesen Platten. Kleinere Kristallaggregate bestehen meist aus 4 Platten.

Butylalddimethon:

Sublimiert bei 114° in Tropfen, die beim Erkalten auskristallisieren. Flache, langgestreckte, schiefwinkelige Platten; 4-, manchmal 6eckig, Einzelkristalle selten. Fast immer große Aggregate aus obigen Platten, deren Hauptachsen dann meist parallel liegen.

Isobutylalddimethon:

Sublimiert um 120° in Tropfen, die beim Erkalten teilweise große, dendritische Aggregate von schiefwinkeligen Prismen und Spießen bilden, teilweise auch in kleinsten Prismen und Nadeln erstarren.

Isovaleralddimethon:

Sublimiert bei 110° in einzelnen Spießen von Lanzettform, die aber oft zu größeren Aggregaten, Rosetten usw. vereinigt auftreten. Daneben flache, schiefwinkelige, viereckige Platten. Bei höheren Temperaturen (zwischen Sp. und Fp.) auch Tropfen.

Oenantholdimethon:

Sublimiert um 88° in Form von feinen, flach am Deckglas ausgebreiteten Büscheln, die meist bogig geschwungen sind. Daneben häufig Tropfen. Einzelkristalle klein, schlecht ausgebildet, nur an den Enden der Büschelaggregate.

Akroleinaldimethon:

Sublimiert um 100° in Spießen, die fast immer zu Rosetten oder noch größeren, federartigen Aggregaten vereinigt sind. Einzelkristalle selten. Über dem Sublimationspunkt: Tropfen, die sich nach einiger Zeit in Kristalle umlagern.

Glyoxalddimethon:

Sublimiert um 165° in Tropfen, die beim Erkalten größere, zusammenhängende Aggregate aus kurzen Stäbchen und Prismen bilden. Neben den Tropfen treten Rosetten und Büschel von Nadeln und Stäbchen auf.

Aldolalddimethon:

Sublimiert bei 145° in Nadeln und Prismen, die, entweder parallel aneinandergelagert, Aggregate, oder, in radiärer Anordnung Büschel und Rosetten bilden. Einzelne Kristalle nicht häufig. Tropfen selten, nur hoch über dem Sublimationspunkt.

Glyoxylsäuredimethon:

Sublimiert bei 162° in einzelnen Nadeln, rechteckigen Platten und ebensolchen flachen Prismen. Später kleinste Spieße in kleinen Aggregaten. Statt diesen manchmal Tropfen, die erst beim Erkalten zu ebensolchen kleinen Spießeln kristallisieren.

Dioxyacetonmethon:

Sublimiert bei 142° in schiefwinkeligen Prismen; keine Aggregate. Daneben Tropfen, die beim Erkalten erstarren, ohne schöne Kristalle zu bilden.

Crotonaldimethon:

Sublimiert bei etwa 135° in Form von Tropfen, die beim Erkalten in flachen, langgestreckten, sechsseitigen Tafeln auskristallisieren. Meist größere Aggregate.

Methon:

Sublimiert um 100° in Tropfen, die bald das Deckglas in kontinuierlicher Schicht überziehen. Bei etwa 120° kristallisieren daraus bogige, oft büschelförmige Aggregate aus spießartigen Kristallen und andere, gänzlich unregelmäßige Formen aus. Dendritische Formen häufig.

Bei allen Substanzen, die in Tropfen sublimierten, schmolzen die beim Erkalten aufgetretenen Kristalle bedeutend höher, als die betreffende Sublimationstemperatur betrug.

Die verschiedenen Höhen der Sublimationstemperaturen der einzelnen Aldimethone lassen eine Trennung auf Grund fraktionierter Sublimation zu. Praktisch kommen hier zur Trennung nur Gemische von Substanzen in Betracht, deren Sublimationspunkte genügend weit voneinander entfernt liegen. Denn abgesehen davon, daß die Temperatur nur schwer und innerhalb verhältnismäßig weiter Grenzen konstant zu halten ist (5 bis 10°), ist auch die Möglichkeit gegeben, daß sich als Sublimat Mischkristalle der beiden Substanzen bilden, da sie gleichzeitig sublimieren. [Es ist ja bekannt¹¹), daß man durch langandauerndes Erhitzen auch unter der Sublimationstemperatur Sublimate erhalten kann. Eine längere Dauer der Sublimation ist jedoch, falls sie auch nur annähernd quantitativ sein soll, unumgänglich.] Derartige Mischkristalle zeigen neue Eigenschaften und andere Schmelzpunkte, die je nach den Mengenverhältnissen verschieden sind, und sind also

nicht brauchbar. So wurden aus einem Gemisch von Form- und Acetaldimethon Kristalle sublimiert, die bei 151° schmolzen. Unterschiede im Sublimationspunkt von etwa 30 bis 40° ließen jedoch bereits eine gute Trennung zu.

b) Sublimation größerer Mengen.

Um möglichst quantitative Trennungen durch fraktionierte Sublimation zu erreichen, wurden Versuche mit Acet-Aldolal-dimethongemischen im Vakuumsublimationsapparat nach G. KLEIN und WERNER¹²⁾ unternommen, die jedoch kein befriedigendes Resultat ergaben. Ebenso wenig erfolgreich verliefen Trennungsversuche im Sublimationsapparat nach KEMPF¹¹⁾. Es mußte also nach anderen Möglichkeiten gesucht werden, um größere Substanzmengen in verhältnismäßig kurzer Zeit zu sublimieren. Endlich haben sich zwei Apparate als geeignet erwiesen.

Handelte es sich um Mengen, die nicht mehr als 3 bis 5 mg betragen, so wurden sie auf einer Glasplatte möglichst flach ausgebreitet und ein Uhrglas dicht schließend darübergerlegt. Das Ganze wurde auf einem vom Mikroskop abmontierten Mikroschmelzapparat nach G. KLEIN auf die gewünschte Temperatur gebracht.

Für größere Substanzmengen hingegen ist auch diese Methode unbrauchbar. Jedoch hat sich ein anderer Apparat hierfür als recht gut geeignet erwiesen. Er besteht (siehe Fig. 1) aus einem halbkugeligen Gefäß aus Jenaer Glas, dem mittels eines Schliffes ein an mehreren Stellen kugelig erweitertes Rohr angeschlossen ist, das dazu dient, das Sublimat der im Gefäß a befindlichen Substanz aufzunehmen. Der Apparat wird bis zum Schliff in ein Ölbad eingehängt, das auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Soll im Vakuum sublimiert werden, so schließt man bei b mit einem Quetschhahn ab und verbindet c mit einer Wasserstrahlpumpe. Da manche Substanzen nur auf recht geringe Steighöhe sublimierbar sind, wurde versucht, diese mit Hilfe eines Luftstromes zu vergrößern, was auch gelang. Es wurde zu diesem Zweck vor b eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure vorgeschaltet, so daß ein trockener Luftstrom den Apparat passierte. Um die Stärke dieses Luftstromes zu regeln, wurde zwischen Apparat und Pumpe ein T-Rohr eingeschaltet, so daß man mittels des Quetschhahnes r mehr oder weniger Luft in die Pumpe strömen lassen konnte und so der durch den Apparat geleitete Luft-

strom zu regulieren war. Die Stärke dieses Stromes wurde durch die Zahl der Luftblasen, die die Schwefelsäureflasche passierten, schätzbar gemacht. Mit diesem Apparat konnte die Steighöhe von Acetaldimethon mit Luftstrom gegenüber jener ohne Luftstrom je nach dessen Stärke verdoppelt, verdreifacht und vervierfacht werden. Die zur quantitativen Sublimation von etwa 15 mg Acetaldimethon nötige Zeit betrug (im Luftstrom) etwa 20 Minuten. Die Substanzen, die sublimiert werden sollten, wurden in geeigneten, flüchtigen Lösungsmitteln gelöst, in das Gefäß a des Apparats gebracht, der Apparat montiert und das Lösungsmittel nun im Vakuum (wie bei Vakuumsublimation) bei niedrigerer Temperatur eingedampft, so daß die Substanz in dünner Schicht zurückblieb. Dann wurde die Temperatur erhöht, bis der Sublimationspunkt erreicht war und dort etwa 20 Minuten konstant gehalten, während ein leichter Luftstrom durch den Apparat geleitet wurde. Nach dem Erkalten konnte das Sublimat aus dem Kugelrohr herausgelöst werden. Die Sublimation ging bei allen Substanzen, bei denen keine Zersetzung (infolge der hochliegenden Sublimationstemperatur) eintrat, vollkommen quantitativ. Ebenso verliefen Trennungen von Acet- und Aldolaldimethon und ähnlichen Gemischen.

In obigem Apparat sublimierten bei Temperaturen bis:

100° Oenanthol-, Acetaldimethon, Methon, Akroleinaldimethon und schwach Isovaleraldimethon.

120° Form-, Propion-, Butyl-, Isovaleraldimethon.

130° Crotonaldimethon, Isobutylaldimethon.

150° Aldolaldimethon.

160° Glyoxylsäuredimethon.

170° Glyoxaldimethon.

Folgende Substanzen zeigten während der Sublimation (immer nur im Rückstand) Zersetzungserscheinungen:

a) Braunfärbung: Isobutyl-, Glyoxal-, Aldol-, Glyoxylsäure- und Crotonaldimethon.

b) Rotfärbung: Acet-, Isovaler-, Oenanthol-, Akroleinaldimethon, Methon.

Geringe Steighöhe der Sublimate zeigten: Form-, Propion-, Glyoxylsäure- und Crotonaldimethon.

Als Ergebnis der Sublimationsversuche läßt sich sagen, daß Trennungen von Aldimethonen mittels fraktionierter Sublimation in besonderen, günstigen Mischungen möglich sind.

Schmelzpunkte der Aldimethone.

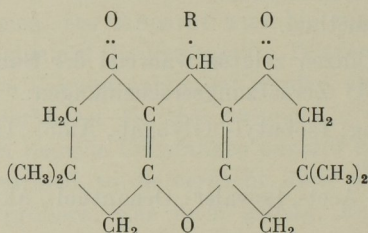
Zur Bestimmung der Schmelzpunkte nach G. KLEIN⁴⁾ wurden die Deckgläser mit den Sublimaten der Aldimethone abgenommen, auf Objektträger aufgelegt und unter weiterem Steigern der Temperatur beobachtet, bis sich die Ränder der Kristalle abzurunden und die kleineren Kristalle wegzuschmelzen begannen. Die in diesem Moment abgelesene Temperatur stellt den Mikroschmelzpunkt dar. Kleinere Kristalle sublimierten oft schon unter dem Schmelzpunkt weg und wurden so unsichtbar, eine Erscheinung, die mit dem Schmelzpunkt nicht zu verwechseln ist.

Schmelzpunkte:

Formaldimethon 187°, scharf	Aldolaldimethon 184 bis 186° (langsam)
Acetaldimethon 139°, scharf	Glyoxylsäuredimethon 239° (unter Gelbfärbung)
Propionaldimethon 155°, scharf	Crotonaldimethon (nicht genau erhalten) um 180°, unter Gelbfärbung
Butylaldimethon 142°	Dioxyacetonmethon 186°
Isobutylaldimethon 154°	Methon 145 bis 148°
Isovaleraldimethon 137°	
Oenantholdimethon 135°	
Akroleinaldimethon 135°	
Glyoxaldimethon 228° (teil- weise Gelbfärbung)	

Darstellung der Anhydride.

Die Aldimethone gehen bei Behandlung mit Säuren, bezw. wasserentziehenden Mitteln mehr oder weniger leicht in ihre Anhydride über:



Zur Darstellung der Anhydride wurden mehrere Methoden verwendet:

a) Methode nach VOLKHOLZ⁶⁾, modifiziert³⁾:

Die Aldimethone werden mit 40% iger Schwefelsäure durch zwölf Stunden am Wasserbad erhitzt. Die Aldimethone lösten sich nur

sehr schwer (mit Ausnahmen, siehe Seite 7) und blieben selbst nach dem Kochen noch teilweise zurück. Die Lösung wurde durch Glaswolle filtriert und dann mit Wasser auf das zehnfache Volumen, also auf etwa 200 ccm (bei etwa 0,05 bis 0,1 g Aldimethon) verdünnt. Die Anhydride von Form-, Acetaldimethon und einigen anderen fielen aus, jedoch blieb immer ein großer Teil in Lösung; andere, wie z. B. Aldol- und Crotonaldimethon, blieben überhaupt in Lösung und waren nur durch Ausschüttelung mit Petroläther zu gewinnen.

b) Eisessig-Schwefelsäure-Gemisch:

Um die Aldimethone schon vor der Anhydrisierung in Lösung zu bringen, wurde ein Gemisch von 40% Schwefelsäure in 60% konzentrierter Essigsäure verwendet und damit 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Verdünnen mit Wasser auf das zehnfache Volumen fielen die Anhydride mancher Aldimethone teilweise aus, andere blieben in Lösung.

c) Eisessig:

Die Aldimethone wurden in Eisessig gelöst und 10 bis 15 Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdünnen fielen die Anhydride von Form-, Acet-, Oenanthol-, Butyl-, Isobutylaldimethon aus, während die von Propion-, Aldol-, Glyoxal-, Croton-, Dioxyaceton- und Glyoxylsäuredimethon in Lösung blieben.

Bei allen diesen Anhydrisierungsversuchen hat sich die im Verhältnis zu den Substanzmengen ungeheuer große Flüssigkeitsmenge, mit der, besonders nach dem Verdünnen, gearbeitet werden mußte, insofern als störend erwiesen, als die Löslichkeit der Produkte trotz ihrer absoluten Kleinheit bereits eine große Rolle spielte. Die Fällungen waren nie quantitativ, immer blieb ein kleinerer oder größerer Teil des Produktes in Lösung und waren, eben infolge der großen Flüssigkeitsmengen, auch durch Ausschütteln mit Petroläther nicht quantitativ zu gewinnen. Am besten fiel Form- und Acetaldimethonanhydrid aus. Alle anderen zeigten bereits große Löslichkeit. Aus diesem Grunde läßt sich auch durch das Ausfallen, bezw. In-Lösung-Bleiben der Anhydride beim Verdünnen der Muttersubstanz keine Trennung der Aldimethone erreichen. Denn es wurde nicht nur die gelöste Fraktion durch die nur zum Teil ausgefällte verunreinigt, sondern auch umgekehrt die Fällung durch das (im Gemisch nur zum Großteil) in Lösung bleibende Produkt. Bei Anhydrisierung eines Gemisches

von Acet- und Aldolaldimethon (also eines ausfallenden und eines löslichen Anhydrides) enthielt die Fällung viel Acet-, daneben aber auch wenig Aldolaldimethonanhydrid, die lösliche Fraktion hingegen bestand aus viel Aldol- und weniger Acetaldimethonanhydrid.

Es läßt sich also hier wie bei allen anderen Löslichkeitstrennungen nur eine Verschiebung der Mengenverhältnisse der Komponenten, jedoch keine exakte Trennung erzielen.

d) Um eine einheitliche Methode zur Darstellung der Anhydride mit möglichst geringen Verlusten und als trockene Substanzen zu erlangen, wurde versucht, die großen Flüssigkeitsmengen auszuschalten und ohne sie zu arbeiten. Die Aldimethone wurden mit wenigen cem 40%iger Schwefelsäure im Mikroextraktionsapparat etwa 2 Stunden hindurch gekocht, bis alle Substanz in Lösung war. Dann wurde mit festem, fein gepulvertem Bariumhydroxyd die freie Schwefelsäure gefällt, um ihr großes Lösungsvermögen für die Aldimethonanhydride auszuschalten. Der so entstandene Brei wurde gut mit Petroläther verrührt und ausgeschüttelt. War der Brei etwas zu kompakt, so wurde noch wenig Wasser zugefügt. Das Filtrat wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Petroläther im Vakuum eingedampft. Die Aldimethonanhydride blieben als Rückstand. Auf diesem Wege erhält man die Anhydride ohne nennenswerte Verluste und Umwege. Zum gleichen Erfolg wie Fällung der Schwefelsäure führt natürlich auch ihre Neutralisation durch Na_2CO_3 und dergleichen.

Löslichkeitsverhältnisse der Anhydride.

Trennungsversuche auf Grund verschiedener Löslichkeiten zeigten dieselben Nachteile, wie sie bei den Aldimethonen selbst bereits erörtert wurden. Trennungen mit organischen Lösungsmitteln waren hier wie dort nur beschränkt brauchbar. Jedoch zeigte sich 3%ige Sodalösung für brauchbare Trennungen gut geeignet. Eine derartige Trennung von Form- und Acetaldimethon haben ja auch bereits VOLKHOLZ⁶⁾ und KLEIN und WERNER³⁾ mit Erfolg angewendet.

a) Petroläther:

Formaldimethonanhydrid, löslich

Acetaldimethonanhydrid, löslich

Propionaldimethonanhydrid, löslich
Butylaldimethonanhydrid, leicht löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, schwer löslich
Oenantholdimethonanhydrid, löslich
Isovaleraldimethonanhydrid, löslich
Glyoxaldimethonanhydrid, (schwer) löslich
Glyoxylsäuredimethonanhydrid, (schwer) löslich
Aldolaldimethonanhydrid, löslich.

b) Tetrachlorkohlenstoff:

Formaldimethonanhydrid, leicht löslich
Acetaldimethonanhydrid, leicht löslich
Propionaldimethonanhydrid, leicht löslich
Butylaldimethonanhydrid, leicht löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, löslich
Isovaleraldimethonanhydrid, leicht löslich
Oenantholdimethonanhydrid, leicht löslich
Glyoxaldimethonanhydrid, schwer löslich
Glyoxylsäuredimethonanhydrid, schwer löslich
Aldolaldimethonanhydrid, (schwer) löslich.

c) 3% Natriumkarbonat:

Formaldimethonanhydrid, leicht löslich
Acetaldimethonanhydrid, schwer löslich
Propionaldimethonanhydrid, schwer löslich
Butylaldimethonanhydrid, schwer löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, schwer löslich
Isovaleraldimethonanhydrid, schwer löslich
Oenantholdimethonanhydrid, schwer löslich
Glyoxaldimethonanhydrid, schwer löslich
Glyoxylsäuredimethonanhydrid, löslich
Aldolaldimethonanhydrid, (leicht) löslich.

d) 96%iger Alkohol:

Formaldimethonanhydrid, löslich
Acetaldimethonanhydrid, leicht löslich
Propionaldimethonanhydrid, leicht löslich
Butylaldimethonanhydrid, leicht löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, löslich.
Isovaleraldimethonanhydrid, löslich

Oenantholdimethonanhydrid, löslich
 Glyoxaldimethonanhydrid, sehr schwer löslich
 Glyoxylsäuredimethonanhydrid, sehr schwer löslich
 Dioxyacetonmethonanhydrid, löslich.

Sublimation der Anhydride.

Formaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 116° in Prismen und Kurzstäbchen. Keine Aggregate.

Acetaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 122° in großen, flachen Spießen. Aggregate häufig.

Propionaldimethonanhydrid:

Sublimiert um 120° in Tropfen, die sich bei etwa 125° in flache Platten von 4-, 6- oder 8seitiger Gestalt umlagern, die große Aggregate bilden. Daneben Nadeln.

Butylaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 117° in Tropfen. Beim Erkalten Prismenaggregate.

Isobutylaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 103° in dendritischen Aggregaten und Nadeln und Stäbchen. Daneben kleinste, spießartige Kriställchen.

Isovaleraldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 113° in kleinen Nadeln und Stäbchen.

Oenantholmethonanhydrid:

Sublimiert nicht, lagert sich jedoch bei 100 bis 105° in Büscheln von Spießen und Nadeln mit schiefer Endfläche um.

Akroleinaldimethonanhydrid:

Braune Substanz, die nicht sublimiert und von 170 bis 190° langsam abschmilzt.

Glyoxaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 106° in Tropfen und flachen, langen Prismen. Aggregate.

Glyoxylsäuredimethonanhydrid:

Sublimiert um 160° . Längliche Prismen und Platten. Keine Aggregate.

Aldolaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 85° in kleinen, einzelnen Doppelpyramiden. (Sehr charakteristisch!)

Crotonaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 112° in Tropfen, die beim Erkalten schiefwinkelige Nadeln und Platten bilden. (Daneben auch rechtwinkelige Platten.)

Die Aldimethonanhydride zeigen sich für Trennungen durch fraktionierte Sublimation bestens geeignet. Auch sind sie durch ihre oft charakteristischen Kristallformen (Acet-, Aldol-) leicht und eindeutig zu identifizieren.

Schmelzpunkte der Aldimethonanhydride.

Formaldimethonanhydrid 171°

Acetaldimethonanhydrid 173°

Propionaldimethonanhydrid 148°

Butylaldimethonanhydrid 141°

Isobutylaldimethonanhydrid 144°

Isovaleraldimethonanhydrid 168°

Oenantholdimethonanhydrid 110°

Akroleinaldimethonanhydrid 170 bis 188°

Glyoxaldimethonanhydrid 170°

Glyoxylsäuredimethonanhydrid 245°

Aldolaldimethonanhydrid 126°

Crotonaldimethonanhydrid 120°.

Mikrodestillationen der Aldimethone und ihrer Anhydride.

Zur Spaltung, bezw. Reinigung von Aldimethonen und zur Gewinnung der Aldimethone aus ihren Anhydriden wurden diese nach dem Verfahren von KLEIN und WERNER³⁾ in Mikrodestillationskolben mit 3 bis 4 Tropfen Phosphorsäure und etwas Wasser versetzt und destilliert. Als Vorlage wurde eine schwach alkalische, 1%ige Lösung von Methon verwendet. Die Temperaturen, bei denen destilliert wurde, lagen zwischen 100 und 200°. Bereits während der Destillation traten in der Vorlage Fällungen von Aldimethon auf, die dann nach längerem Stehen abzentrifugiert werden konnten. Nicht alle Aldimethone ließen sich auf diese Weise gleich gut destillieren.

Glyoxylsäuredimethon ließ keine Glyoxylsäure destillieren, in der Vorlage trat kein Aldimethon auf.

Glyoxylsäuredethonanhydrid, sehr schwach
 Aldolaldimethon, sehr schwach
 Formaldimethon, mäßig
 Formaldimethonanhydrid, leicht
 Acetaldimethon, leicht
 Acetaldimethonanhydrid, leicht
 Propionaldimethon, leicht
 Propionaldimethonanhydrid, leicht
 Butylaldimethon, schwach
 Butylaldimethonanhydrid, schwach
 Isobutylaldimethon, leicht
 Isobutylaldimethonanhydrid, schwach
 Isovaleraldimethon, leicht
 Akroleinaldimethon, leicht
 Oenantholdimethon, leicht
 Oenantholdimethonanhydrid, leicht
 Glyoxaldimethon, (sehr) leicht
 Glyoxaldimethonanhydrid, (sehr) leicht.

Die Destillation geht nicht quantitativ; die Rückstände an nichtdestillierter Substanz sind verkohlt und unbrauchbar.

Zum Zweck der Reinigung können also nur Gemische jener Aldimethone ohne große Substanzverluste gespalten und überdestilliert werden, deren Komponenten leicht destillierbar sind. Für den Fall, daß der Aldol- oder der Glyoxylsäuredimethon störend wirken sollte, lassen sich diese, falls man auf sie weiterhin verzichten kann, durch Destillation namentlich dann gut von den anderen als Rückstand abtrennen, wenn man bei nicht allzu hoher Temperatur und ohne Wasser destilliert.

Zusammenfassung der Trennungsmöglichkeiten.

Aus obigen Untersuchungen geht hervor, daß exakte, quantitative Trennungen von Aldimethonen nur in einzelnen Fällen, je nach der Zusammensetzung der Gemische, möglich sind.

An diesem Umstand scheiterte der Versuch, einen allgemeinen Trennungsgang für alle dargestellten Aldimethone zu finden. Es hat sich keine Möglichkeit ergeben, exakte Gruppentrennungen vorzunehmen.

Dagegen ergaben sich Trennungsmethoden für Gemische nur

weniger Aldimethone, die mit großer Sicherheit arbeiten. Es war möglich, vielerlei Gemische von je zwei oder drei Aldimethonen qualitativ und manchmal auch quantitativ eindeutig zu bestimmen, ein Ergebnis, das im allgemeinen für die Zwecke der physiologischen Chemie ausreichen dürfte, da ja Gemische von mehr als zwei oder drei Aldehyden nie oder nur selten in einem Aufarbeitungsgang aus einem Versuch vorliegen werden.

Der Gang der Trennungen war folgender: Die zu untersuchende Substanz wurde im Mikroschmelzpunktapparat sublimiert und geschmolzen*), wobei sich bereits Anhaltspunkte über die Zusammensetzung ergaben. Auf Grund der Schmelz- und Sublimationspunkte sowie besonders der Kristallformen der Aldimethone sowohl als auch ihrer Anhydride, die immer parallel dazu hergestellt wurden, ließ sich feststellen, welche Aldimethone überhaupt in Betracht kamen, und für diese wurde dann auf Grund der in dieser Arbeit beobachteten Eigenschaften ein für den besonderen Fall angepaßter Trennungsgang konstruiert.

Beispiele für Trennungen.

a) Trennung von Acet- und Aldolaldimethon.

Die Substanz wurde anhydriert (wobei schon beim Lösen in 40% iger Schwefelsäure viel Acetalaldimethon [Löslichkeitstabelle!] abfiltriert werden konnte) und dann fraktioniert sublimiert. Das charakteristisch sublimierende Aldolaldimethonanhydrid wurde so schön (bei etwa 90°) quantitativ vom Acetalaldimethonanhydrid getrennt.

b) Trennung von Glyoxylsäure-, Croton- und Acetalaldimethon.

Die Substanz wurde mit Phosphorsäure versetzt und wie angegeben mikrodestilliert. Der in der Vorlage entstandene Aldimethonniederschlag wurde abzentrifugiert und langsam sublimiert. Um den beim Schmelzen störenden (weil früher schmelzenden) Acetalaldimethon zu entfernen, wurde das Deckglas mit dem Sublimat kurze Zeit in 75% igen Alkohol getaucht und dann trocken gelassen. Der noch daranhaftende Rückstand war frei von Acetalaldimethon und gab Sublimations- und Schmelzpunkt von Crotonaldimethon.

c) Durch fraktionierte Sublimation konnten folgende Gemische quantitativ getrennt werden:

*) Die Bildung von Mischkristallen wurde dabei durch vorsichtiges Sublimieren bei langsamer Steigerung der Temperatur möglichst zu verhindern versucht.

Acetaldimethonanhydrid / Aldolaldimethonanhydrid
 Acetaldimethon / Glyoxaldimethon
 Acetaldimethon / Glyoxylsäuredimethon
 Formaldimethon / Glyoxylsäuredimethon
 Formaldimethon / Glyoxaldimethon
 Propionaldimethon / Glyoxaldimethon
 Isovaleraldimethon / Glyoxylsäuredimethon
 Isovaleraldimethon / Aldolaldimethon
 Oenanthalaldimethon / Aldolaldimethon
 Oenanthalaldimethon / Crotonaldimethon.

Bei allen diesen fraktionierten Sublimationen ist darauf zu achten, daß niemals über der Schmelztemperatur der zu sublimierenden Substanz sublimiert wird, da sonst das geschmolzene Produkt die andere Komponente der Mischung in Lösung und zum Mitsublimieren bringen kann, so daß eine Fraktionierung nicht eintreten kann.

d) Auf Grund der verschiedenen Löslichkeiten gelangen folgende Trennungen gut:

Mit Tetrachlorkohlenstoff:

Glyoxaldimethon / Butylaldimethon
 Glyoxaldimethon / Isobutylaldimethon
 Glyoxaldimethon / Oenantholdimethon.

Mit 3% Natriumkarbonat:

Die Anhydride von:

Formaldimethon / Acetaldimethon
 Formaldimethon / Oenanthalaldimethon
 Formaldimethon / Glyoxaldimethon.

Mit 5% Natriumkarbonat:

Oenantholdimethon / Glyoxaldimethon
 Oenantholdimethon / Propionaldimethon.

Mit Butylalkohol:

Isobutylaldimethon / Isovaleraldimethon
 Isobutylaldimethon / Akrolëinaldimethon.

Die Gemische wurden kurz mit dem Lösungsmittel geschüttelt und die Lösung dann abgesaugt. Der Rückstand wurde dann nochmals mit dem Lösungsmittel geschüttelt und dann abermals abfiltriert. Das Produkt der ersten Lösungsfraktion und der letzte Rückstand wurde sublimations- und schmelzpunktmäßig identifiziert und waren beide frei von störenden Verunreinigungen der anderen Fraktion.

Die Glyoxylsäure.

Entsprechend den Eigenschaften der Glyoxylsäure als Aldehyd und als Säure ist eine Abtrennung von den übrigen Aldehyden wohl möglich. Die Glyoxylsäure gibt ein schönes Bleisalz, so daß es möglich ist, sie vor der Aldehydbindung durch Methon mit Blei abzubinden. Da dieses Bleisalz wenig charakteristisch ist, so führt man, wenn man sie gesondert identifizieren will, die Glyoxylsäure daraus am besten in das Methonprodukt über, indem man das Bleisalz in Salzsäure löst und in eine neutrale oder alkalische Lösung von Methon eingießt, worauf das Glyoxylsäuredimethon schön kristallinisch ausfällt.

Andererseits läßt sich die Glyoxylsäure aus ihrem Methonprodukt in ihr Bleisalz überführen, indem man seine wässrige Lösung oder Aufschwemmung mit Bleiacetat versetzt und einige Zeit hindurch kocht. Es entsteht eine Fällung des Bleisalzes der Glyoxylsäure. Dieses ist, im Gegensatz zu dem eventuell gleichzeitig entstehenden Bleikarbonat in verdünnter Essigsäure und zum Gegensatz der Methonprodukte in Azeton, unlöslich, so daß es leicht als reines Produkt erhalten und wie oben angegeben wieder in das Methonprodukt übergeführt werden kann. Hierdurch ist eine exakte Trennung von den übrigen Aldehyden möglich. Eine Trennung vom Glyoxaldimethon, bezw. vom freien Glyoxal ist auf diesem Wege, infolge der Eigenschaft des Glyoxal, leicht zu Glyoxylsäure oxidiert zu werden, nicht möglich.

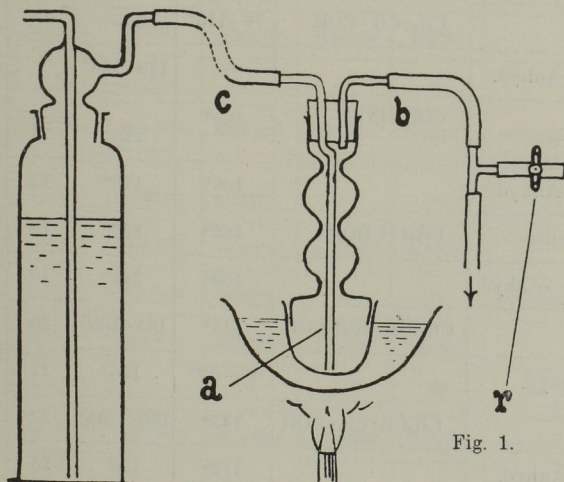


Fig. 1.

Tabelle 1.

Eigenschaften der

Aldimethon	Formel des Aldehydes	Sublim. Punkt	Fp.	Abbildungung	3% Soda
Form-	HCOH	103 ⁰	187 ⁰	1	—
„ -Anhyd.		116 ⁰	171 ⁰	2	leicht
Acet-	CH ₃ COH	96 ⁰	139 ⁰	3	—
„ -Anhyd.		122 ⁰	173 ⁰	4	schwer
Propion-	CH ₃ CH ₂ COH	109 ⁰	155 ⁰	5	—
„ -Anhyd.		120 ⁰	148 ⁰	6	schwer
Butyl-	CH ₃ (CH ₂) ₂ COH	114 ⁰	142 ⁰	7	—
„ -Anhyd.		120 ⁰	141 ⁰	8	schwer
Isobutyl-	(CH ₃) ₂ CH · COH	120 ⁰	154 ⁰	9	—
„ -Anhyd.		103 ⁰	144 ⁰	10	schwer
Isovaler-	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COH	110 ⁰	137 ⁰	11	—
„ -Anhyd.		113 ⁰	168 ⁰	12	schwer
Oenanthol-	CH ₃ (CH ₂) ₅ COH	88 ⁰	135 ⁰	13	—
„ -Anhyd.		—	110 ⁰	14	schwer
Akrolein-	CH ₂ :CH · COH	70 - 118 ⁰	135 ⁰	15	—
„ -Anhyd.		—	170 - 188 ⁰	—	—
Glyoxal-	COH · COH	165 ⁰	228 ⁰	16	—
„ -Anhyd.		106 ⁰	170 ⁰	17	schwer
Glyoxylsäure-	COH · COOH	162 ⁰	239 ⁰	18	—
„ -Anhyd.		160 ⁰	245 ⁰	19	löslich
Aldol-	CH ₃ CHOHCH ₂ COH	145 ⁰	184 - 186 ⁰	20	—
„ -Anhyd.		85 - 88 ⁰	126 ⁰	21	—
Croton-	CH ₃ CH:CH · COH	135 ⁰	180 - 183 ⁰	22	—
„ -Anhyd.		112 ⁰	120 ⁰	23	—
Methon		100 ⁰	145 - 148 ⁰	26	leichtlös.

Methonprodukte.

5% Soda	75% Alkohol	Petrol-äther	Tetrachlor-Kohlenstoff	70% Aceton	Butyl-alkohol	96% Alkohol	40% Schwefelsäure
schw.lösl.	löslich	löslich	löslich	schwer	schw.lösl.	—	schwer
—	—	löslich	leicht	—	—	löslich	—
löslich	leicht	leicht	löslich	schwer	löslich	—	schwer
—	—	löslich	leicht	—	—	leicht	—
leicht	löslich	löslich	löslich	schwer	löslich	—	schwer
—	—	löslich	leicht	—	—	leicht	—
schwer	löslich	leicht	leicht	löslich	löslich	—	schwer
—	—	leicht	leicht	—	—	leicht	—
löslich	löslich	löslich	leicht	schwer	fast unlöslich	—	schwer
—	—	schwer	löslich	—	—	löslich	—
löslich	löslich	löslich	schwer	löslich	leicht	—	schwer
—	—	löslich	leicht	—	—	löslich	—
fast unlöslich	löslich	leicht	leicht	löslich	löslich	—	schwer
—	—	löslich	leicht	—	—	löslich	—
löslich	löslich	leicht	schwer	löslich	leicht	—	leicht
—	—	—	—	—	—	—	—
leicht	löslich	schwer	fast unl.	löslich	löslich	schwer	schwer
—	—	löslich	schwer	—	—	—	—
löslich	löslich	schwer	schwer	schwer	schwer	—	schwer
—	—	löslich	schwer	—	—	schwer	—
leicht	löslich	schwer	schwer	löslich	leicht	—	leicht
—	—	—	—	—	—	—	—
schwer	schwer	schwer	schwer	schwer	schwer	schwer	schwer
—	—	—	—	—	—	—	—
leicht	leicht	schwer	schwer	löslich	löslich	leicht	leicht

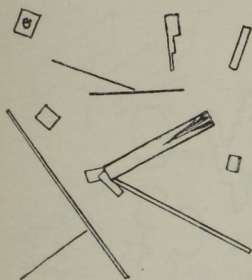
Literatur.

- 1) D. VORLÄNDER, Chem. Ber. 30. 1801 (1897); Liebigs Ann. 294. 252 (1897).
- 2) C. NEUBERG u. E. REINFURTH, Bioch. Zeitschr. 106. 281 (1920); C. NEUBERG u. A. GOTTSCHALK, Bioch. Zeitschr. 151. 167 (1924).
- 3) G. KLEIN u. O. WERNER, Bioch. Zeitschr. 168. 256 (1925).
- 4) G. KLEIN. Ein bewährter Mikroschmelzpunktsapparat, diese Festschrift. S. 192.
- 5) F. KALKOW, Über die Formaldehydverbindung des Hydroresorzins, Dissert. Halle a. S. 1897. c. f. Ann. 294.
- 6) H. VOLKHOLZ, Bestimmung von Aldehyden mit Dimethylhydroresorzin, Halle a. S. 1902.
- 7) G. KLEIN u. K. PIRSCHLE, Bioch. Zeitschr. 168. 340 (1926); G. KLEIN u. F. SVOLBA, Zeitschr. f. Bot. 19. 65 (1926).
- 8) O. STRAUSS, Hydrierte Derivate des Diphenyl- und Triphenylmethans, Dissert. Halle a. S. 1899. c. f. Ann. 252.
- 9) G. KLEIN, Bioch. Zeitschr. 168. 132 (1925).
- 10) G. KLEIN, Praktikum der Histochemie. Springer 1929.
- 11) Zeitschr. f. analyt. Chem. 62. 284 (1923).
- 12) G. KLEIN u. O. WERNER, Zeitschr. f. physiolog. Chem. 143. 141 (1925).
- 13) D. VORLÄNDER, Planta. 6. 684 (1928).
- 14) STEPP u. FEULGEN, Zeitschr. f. phys. Chem. 114, 301 (1921); Zeitschr. f. phys. Chem. 119. 72 (1922).
- 15) R. FRICKE, Zeitschr. f. phys. Chem. 116. 129 (1921).

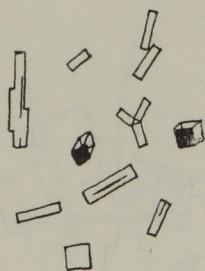
Kristallformen der Sublimate der Aldimethone.

Folgende Tafeln geben die charakteristischen Kristallformen der einzelnen Aldimethone und ihrer Anhydride als S u b l i m a t e am Deckglas wieder.

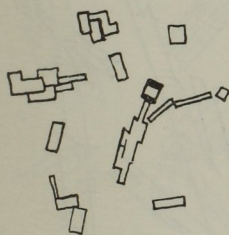
- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| 1. Formaldimethon | 15. Akroleinaldimethon |
| 2. Formaldimethonanhydrid | 16. Glyoxaldimethon |
| 3. Acetaldimethon | 17. Glyoxaldimethonanhydrid |
| 4. Acetaldimethonanhydrid | 18. Glyoxylsäuredimethon |
| 5. Propionaldimethon | 19. Glyoxylsäuredimethon- |
| 6. Propionaldimethonanhydrid | anhydrid |
| 7. Butylaldimethon | 20. Aldolaldimethon |
| 8. Butylaldimethonanhydrid | 21. Aldolaldimethonanhydrid |
| 9. Isobutylaldimethon | 22. Crotonaldimethon |
| 10. Isobutylaldimethen- | 23. Crotonaldimethonanhydrid |
| anhydrid | 24. Dioxyacetonmethon |
| 11. Isovaleraldimethon | 25. Dioxyacetonmethonanhy- |
| 12. Isovaleraldimethonanhydrid | drid |
| 13. Oenantholdimethon | 26. Dimethylhydroresozin |
| 14. Oenantholdimethon- | (Methon). |
| anhydrid | |



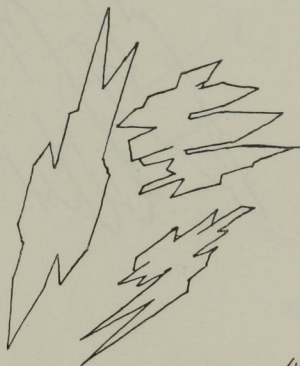
1



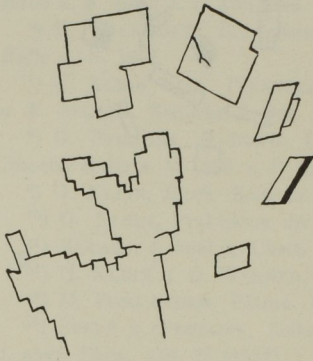
2



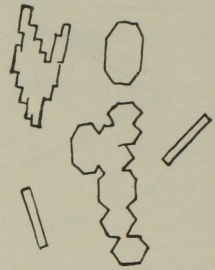
3



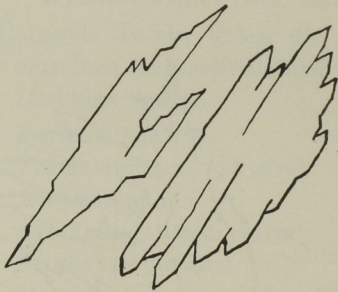
4



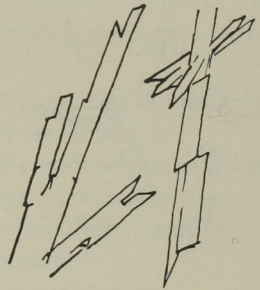
5



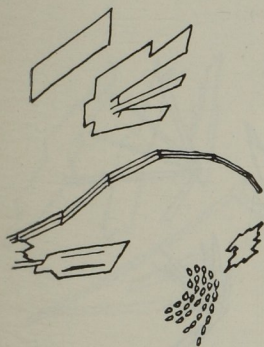
6



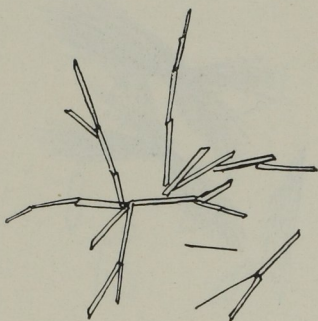
7



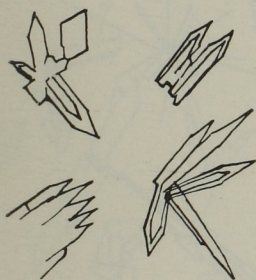
8



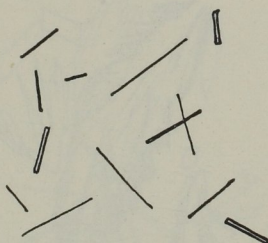
9



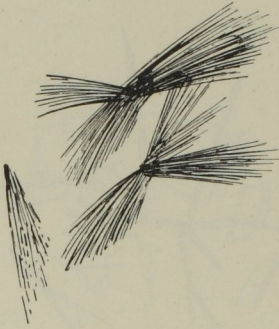
10



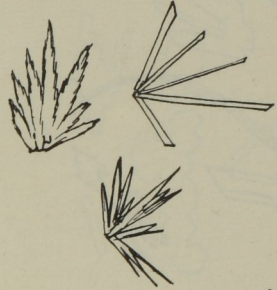
11



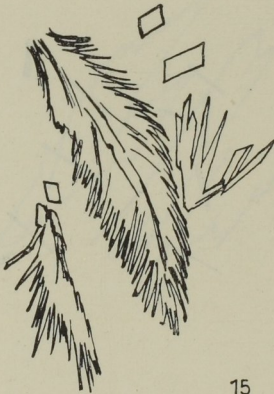
12



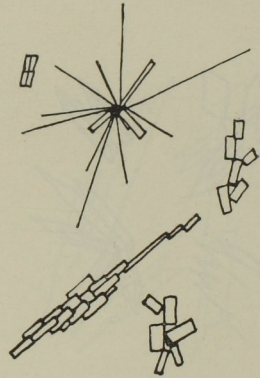
13



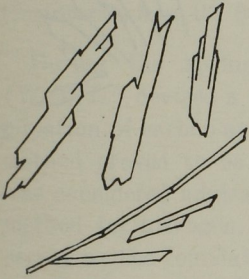
14



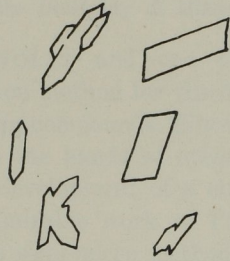
15



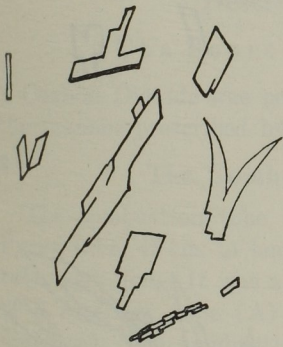
16



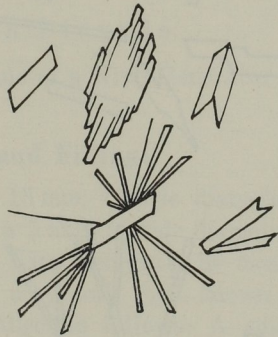
17



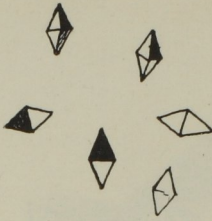
18



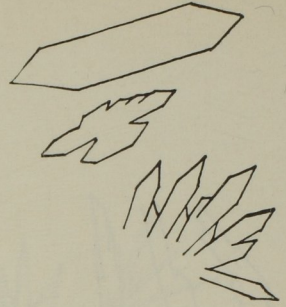
19



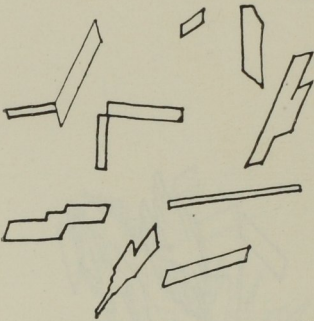
20



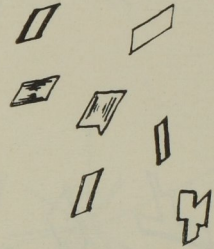
21



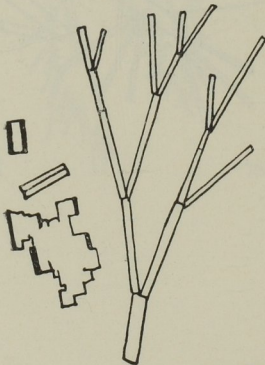
22



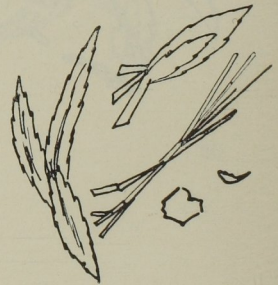
23



24



25



26