

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.

Akroleinalddimethon:

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.