

Schmelzpunkte der Aldimethone.

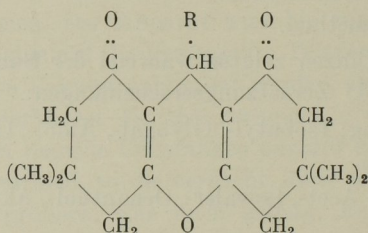
Zur Bestimmung der Schmelzpunkte nach G. KLEIN⁴⁾ wurden die Deckgläser mit den Sublimaten der Aldimethone abgenommen, auf Objektträger aufgelegt und unter weiterem Steigern der Temperatur beobachtet, bis sich die Ränder der Kristalle abzurunden und die kleineren Kristalle wegzuschmelzen begannen. Die 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