

621. A. Hantzsch und J. Oechslin: Über den Metacetaldehyd.

(Eingegangen am 15. Oktober 1907.)

Die bisherigen Untersuchungen über die Natur dieses längst bekannten Stoffes sind ziemlich widerspruchsvoll. Nach Friedel¹⁾ soll Metaldehyd gleich dem Paraldehyd trimolekular sein; da diese Ansicht von Hanriot und Oeconomides²⁾, sowie von F. Troeger³⁾ und schließlich von Orndorff und J. White⁴⁾ durch Molekulargewichtsbestimmungen in Phenol- und Thymollösung anscheinend bestätigt wurde, so werden Paraldehyd und Metaldehyd fast allgemein für Stereoisomere und zwar für die den Trithioaldehyden entsprechenden *cis*- und *trans*-Formen gehalten, obgleich die recht verschiedenen Eigenschaften und namentlich die Tatsache, daß Metaldehyd sich direkt gar nicht in Paraldehyd, sondern primär in monomolekularen Acetaldehyd zurückverwandelt, mit dieser Auffassung nicht recht übereinstimmen. Nur Zechini⁵⁾ hat andere und vor allem Burstyn⁶⁾ solche Werte des Molekulargewichts erhalten, die auf die tetramolekulare Formel hindeuteten; ähnliches haben Orndorff und J. White auch bei einem Präparat aus Paraldehyd beobachtet. Letztere glauben daher, dieses Polymere als Tetraldehyd vom gewöhnlichen trimolekularen Metaldehyd absondern, also die Existenz verschiedener polymerer Acetaldehyde vom Verhalten des Metaldehyds annehmen zu sollen.

Diese abweichenden Resultate sind zum Teil auf die Schwerlöslichkeit des Metaldehyds, zum Teil wohl auch auf seine Depolymerisation zu gewöhnlichem Aldehyd zurückzuführen, die durch Katalysatoren sehr beschleunigt werden kann.

Wir haben Folgendes festgestellt:

Metacetaldehyd existiert nur in einer einzigen Form, ist in reinem Zustande ganz stabil und auch in Phenollösungen unverändert, also ohne Rückbildung von Acetaldehyd, löslich. Alle Präparate verhalten sich auch kryoskopisch gleich. Metaldehyd ist in Phenollösung nicht trimolekular, sondern sicher tetramolekular $(C_2H_4O)_4$, und in Thymollösung höchst wahrscheinlich hexamolekular $(C_2H_4O)_6$.

Daraus geht hervor:

Metacetaldehyd ist sicher nicht ein Isomeres des Paraldehyds, sondern ein höher molekulares Polymeres. Da sein Molekulargewicht

¹⁾ Bull. soc. chim. 3, 9, 384.

²⁾ Ann. chim. phys. 5, 227.

³⁾ Diese Berichte 25, 3316 [1892]. ⁴⁾ Diese Berichte 27, Ref. 306 [1894].

⁵⁾ Gaz. chim. Ital. 22, 2, 586.

⁶⁾ Wien. Monatsh. 23, 732.

n Lösung je nach der Natur des als Lösungsmittel dienenden Phenols zwischen $(C_7H_4O)_4$ und $(C_7H_4O)_6$ wechselt, so ist zur Erklärung dieser auffallenden Erscheinung wohl anzunehmen, daß er im festen Zustande einen hoch polymeren bzw. stark assoziierten Diacetaldehyd, $(C_7H_4O)_n$, darstellt, der sich je nach der Natur des Mediums mehr oder minder weit — also entweder zu $(C_7H_4O)_6$ oder zu $(C_7H_4O)_4$ — depolymerisiert. Damit stimmt auch überein, daß Metaldehyd viel leichter total depolymerisiert, also in monomolekularen Aldehyd zurückverwandelt wird als Paraldehyd.

Experimentelles.

Metaldehyd wurde teils frisch dargestellt, teils als altes Sammlungspräparat verwandt; beide wurden ferner teils direkt, teils nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol kryoskopisch untersucht. Alle diese Präparate sind völlig geruchlos, auch im Vakuumexsiccator beliebig lange ohne Gewichtsverlust haltbar und beginnen bei etwa 150° zu sublimieren. Daß sie in Phenolen, den einzigen Lösungsmitteln, welche die zu genaueren Molekulargewichtsbestimmungen erforderliche Menge aufnehmen, unverändert gelöst sind, wurde dadurch nachgewiesen, daß die sehr empfindliche Aldehydprobe mit fuchsin-schwefeliger Säure unter allen Bedingungen negativ bzw. so schwach auftrat, daß die etwa gebildete Menge Acetaldehyd, wie colorimetrische Kontrollversuche mit sehr verdünnten Aldehydlösungen bestätigten, keinen Einfluß auf die Molekulargewichtsbestimmungen haben konnten. Eine erst nach längerer Zeit auftretende und langsam stärker werdende Rötung deutet nur eine langsame Spaltung des Metaldehyds in Aldehyd durch die Wirkung der überschüssigen schwefeligen Säure an.

Molekulargewichtsbestimmungen.

1. In Phenol. Dasselbe wurde in bekannter Weise sehr sorgfältig entwässert und direkt in das Gefriergefäß hineindestilliert; der wassersichere Abschluß wurde mittels des Beckmannschen Kugelapparates mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt und das äußere Bad mit einem zweiten Thermometer auf gleicher Temperatur erhalten. Mol.-Erniedrigung für Phenol = 75.

a) Frisch dargestelltes, nicht umkrystallisierter Metaldehyd.

| Lösungsmittel | Substanz | Δ | Mol.-Gew. |
|---------------|----------|----------|-----------|
| 16.38 g | 0.0693 g | 0.181° | 175 |
| | 0.1075 » | 0.300° | 164 |
| | 0.1655 » | 0.431° | 176 |
| | 0.2025 » | 0.530° | 175 |

b) Frisch dargestellter, umkrystallisierter Metaldehyd.

| | | | |
|---------|----------|--------|-----|
| 12.09 g | 0.0606 g | 0.224° | 168 |
| | 0.1192 » | 0.435° | 170 |
| 12.50 » | 0.0680 » | 0.243° | 168 |
| | 0.1275 » | 0.453° | 169 |
| | 0.1904 » | 0.649° | 176 |

c) Altes Sammlungspräparat.

| | | | |
|---------|----------|--------|-----|
| 14.01 g | 0.0693 g | 0.216° | 172 |
| | 0.1526 » | 0.488° | 169 |
| | 0.2188 » | 0.654° | 179 |

(C₂H₄O)₄. Mol.-Gew. Ber. 176. Gef. im Mittel 173.

Alle Bestimmungen lassen also mit vorzüglicher Übereinstimmung den Metaldehyd in Phenollösung als Tetracetaldehyd erscheinen; die etwas niedrigeren Werte von Burstyn (l. c.) beruhen danach auf konstanten kleinen Versuchsfehlern.

2. In Thymollösung fielen die analogen kryoskopischen Versuche unregelmäßiger aus, was allerdings wohl im wesentlichen davon herrührt, daß sich Thymol leicht viel stärker als Phenol unterkühlt, so daß der Gefrierpunkt schwerer konstant zu erhalten ist. Die folgende Tabelle vereinigt verschiedene gesonderte Versuchsreihen mit Präparaten verschiedener Herkunft; alle Lösungen verhielten sich auch hier, trotz der stärker schwankenden Molekulargewichte gleich; sie reagierten nicht mit fuchsinschwelliger Säure, waren also nie zu monomolekularem Acetaldehyd depolymerisiert.

Mol.-Erniedrigung für Thymol = 92.

| Versuch | Lösungsmittel | Substanz | Δ | Mol.-Gew. |
|-----------|---------------|----------|----------|-----------|
| Versuch 1 | 10.33 g | 0.0673 g | 0.222° | 270 |
| » 2 | 11.01 » | 0.0559 » | 0.182° | 257 |
| | 11.01 » | 0.0927 » | 0.289° | 268 |
| » 3 | 11.00 » | 0.0556 » | 0.181° | 257 |
| » 4 | 12.13 » | 0.0504 » | 0.158° | 242 |
| » 5 | 12.70 » | 0.0631 » | 0.201° | 228 |
| | 12.70 » | 0.1214 » | 0.366° | 240 |
| » 6 | 12.04 » | 0.0621 » | 0.203° | 254 |

(C₂H₄O)₆. Mol.-Gew. Ber. 264. Gef. im Mittel 252.

Metacetaldehyd ist also in Thymollösung stärker assoziiert, als in Phenollösung. Daß homologe Stoffe als Lösungsmittel verschieden stark depolymerisierend wirken können, ist übrigens bereits beobachtet worden; so ist Indigo nach E. Beckmann und Gabel¹⁾ in Anilin monomolekular, aber in *p*-Toluidin dimolekular gelöst.

¹⁾ Diese Berichte 39, 2611 [1906].

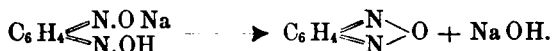
Da das *Meta*chloral und auch die kaum löslichen polymeren Formaldehyde in ihrem Verhalten dem *Meta*acetaldehyd viel mehr ähneln, als dem *Para*acetaldehyd, so werden sie wohl auch analog konstituiert sein, also nicht den Formeln $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO})_3$ und $(\text{CH}_2\text{O})_3$, sondern den Formeln $(\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO})_{2n}$ und $(\text{CH}_2\text{O})_{2n}$ entsprechen.

622. A. Hantzsch und W. H. Glover: Zur Konstitution und Körperfarbe von Derivaten der Dioxime des *o*-Benzochinons und Naphthochinons.

(Eingegangen am 15. Oktober 1907.)

Die kürzlich erschienene Arbeit von Julius Schmidt und Julius Söll¹⁾ über »Konstitution und Körperfarbe bei Phenanthrenchinon-Abkömmlingen« veranlaßt uns, die bereits in der 1905 erschienenen Dissertation von H. Glover enthaltenen, ganz ähnlichen Resultate im Auszuge zu veröffentlichen.

o-Benzochinondioxim ist bekanntlich schwach farbig, es bildet aber einerseits dunkelrote Alkali- (und Säure-) Salze, andererseits ein farbloses Anhydrid²⁾. Ob seine Alkyl- und Acylderivate $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{N. OR(1)} \\ \text{N. OR(2)} \end{smallmatrix}$ auch farblos sind, konnte nicht festgestellt werden, da die schon an sich sehr zersetzlichen Salze bei Alkylierungs- und Acylierungsversuchen sehr leicht in das Anhydrid übergehen:



Dafür wurden vom β -Naphthochinondioxim analoge Derivate, $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{N. OR(1)} \\ \text{N. OR(2)} \end{smallmatrix}$ dargestellt. Dieselben sind trotz der Farblosigkeit des Anhydrids $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{O}$ gelb; jedoch wechselt bei all diesen Stoffen die Intensität der Farbe je nach der Natur des Lösungsmittels sehr stark. Auffallend ist ferner, daß die Körperfarbe dieser Verbindungen bei den Benzolderivaten am stärksten hervortritt, bei den Naphthalinkörpern schwächer wird und nach den Ergebnissen der Arbeit von Schmidt und Söll bei den entsprechenden Phenanthrenkörpern am schwächsten ausgeprägt ist. So sind die Dioximsalze in der Benzolreihe rot, in der Phenanthrenreihe gelb; so sind die Alkyl-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2454 [1907].

²⁾ Th. Zincke und Schwartz, Ann. d. Chem. 307, 84 [1899].