

Über Paraldol und zähflüssiges Acetaldol

von

Dr. Alexander Karl Nowak.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Juli 1901.)

Nach den bisherigen Erfahrungen unterschied man bis in die letzte Zeit drei Modificationen des Acetaldols: eine dünnflüssige, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, welche manchmal sofort, manchmal erst nach einiger Zeit sehr zähflüssig wird und wieder nach einiger Zeit zu schönen Krystallen eines Körpers erstarrt, den Wurtz Paraldol nannte. Beim Destillieren im Vacuum sollten beide, das zähflüssige Aldol und das krystallisierte Paraldol, in dünnflüssiges Aldol übergehen, das wieder die gleichen Eigenschaften zeigte, wie das aus Acetaldehyd bereitete dünnflüssige Aldol und sich ebenso veränderte. Chemisch sind die dickflüssige und die dünnflüssige Form mit der krystallisierten Form identisch. Man nahm nun an, dass der Übergang des dünnflüssigen Acetaldols in die anderen Formen einer Aneinanderlagerung der Molecüle zu zweien, beziehungsweise zu dreien zuzuschreiben sei.

Vom sogenannten Paraldol hat Magnanini eine Molekelgewichtsbestimmung ausgeführt und in Eisessig als Lösungsmittel in drei Versuchen die Zahlen 171, 174, 176 gefunden, die dem verdoppelten Molecül des monomolecularen Aldols nahekommen.

Dr. Leopold Kohn kam bei Dampfdichtebestimmungen zu dem Resultate, dass die Aldole im Dampfzustande in zwei Modificationen existieren, in einer monomolecularen und in einer

dimolecularen Form. Der dimoleculare Dampf des Paralдols und zähflüssigen Aldols geht bei höherer Temperatur in monomolecularen Dampf über. Insbesondere zeigte sich kein Unterschied in der Moleculargröße des Paralдols und des zähflüssigen Aldols, so dass er der von Lieben zuerst geäußerten Ansicht beipflichtete, krystallisiertes Paralдol und zähflüssiges Aldol stelle einen und denselben Körper dar. Paralдol ist ein krystallisiertes zähflüssiges Aldol und es hängt bloß vom Grade der Reinheit ab, wie rasch die zähflüssige Form in die krystallisierte übergeht.

Nach mehrfachen Versuchen erhält man besonders schönes Aldol in quantitativer Ausbeute dann, wenn man bei der Condensation des Acetaldehyds wenig Wasser und dafür Aceton in doppelter Menge als Wasser zusetzt. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, dass Aceton aus seiner Mischung mit Wasser durch Pottasche ausgesalzen wird, dass Aldol in Aceton wahrscheinlich leichter löslich ist als in Wasser, so dass infolgedessen das Aldol bei seiner Bildung in das Aceton geht und dort vor der weiter condensierenden Wirkung der Pottasche geschützt ist. So wie Aceton ist Alkohol verwendbar. Auf eine Lösung von 50 g Acetaldehyd in 200 g Alkohol wurde eine gesättigte wässrige Lösung von 20 g Pottasche durch 10 Stunden einwirken gelassen. Dann wurden 60 g der oberen Schicht abgehoben und destilliert. Es ergaben sich circa 10 g dickflüssiges Aldol, was einer guten Ausbeute entspricht. Man könnte demnach in vielen Fällen Aceton oder Alkohol als Schutzmittel bei Condensationen benutzen, wenn das Condensationsproduct in Aceton oder in Alkohol löslich ist und eine weitere Einwirkung von Pottasche schädlich wäre.

Aus meinen Versuchen ergibt sich, dass das Paralдol und das zähflüssige Aldol auch im gelösten Zustande dieselbe Moleculargröße besitzen, die in verdünnter Lösung sich dem monomolecularen, in concentrirter Lösung dem dimolecularen Aldol stark nähert.

Leider löste sich das Paralдol in einer Reihe wichtiger Lösungsmittel, wie in Nitrobenzol, Anilin, Anethol, Bromoform, Dimethylanilin nicht und nicht hinreichend in Äthylenbromid bei 9° und in Benzol bei 5°.

Chloroform: ebullioskopisch, (Paraldol: Schmelzpunkt 90°) Siedepunkt 61, Siedeconstante 36·6.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste		Procent der Substanz	Molecular- gewicht
	Substanz in Gramm	Beobachtete Siedepunkt- erhöhung		
34·2602	0·3072	0·230°	0·89	132·62
34·2602	0·4122	0·300	1·20	146·4
34·2602	0·5187	0·360	1·51	152·51

Phenol: kryoskopisch, (Paraldol Schmelzpunkt 90°), Gefrierconstante 75.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste		Procent der Substanz	Gefundenes Molecular- gewicht
	Substanz in Gramm	Gefrierpunkt- erniedrigung		
19·9410	0·1732	0·450°	0·87	142·76
19·9410	0·2210	0·550	1·11	150·96
19·9410	0·3383	0·780	1·69	162·91
19·9410	0·4475	0·980	2·24	173·36

Essigsäure kryoskopisch: Schmelzpunkt 17° , Gefrierconstante 38·80.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste		Procent der Substanz	Molecular- gewicht
	Substanz in Gramm	Gefrierpunkt- erniedrigung		
25·6700	0·3130	0·320°	1·21	146·41
27·0700	0·3750	0·360	1·38	148·63
27·0700	0·5920	0·550	2·18	153·69
27·0700	0·8750	0·790	3·23	158·59
32·4080	1·2543	0·910	3·87	164·09
32·4080	1·5527	1·100	4·79	168·61
32·4080	1·9711	1·350	6·08	174·50

Äther: Siedeconstante 21·2.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste		Procent der Substanz	Molecular- gewicht
	Substanz in Gramm	Siedepunkt- erhöhung		
20·6470	0·1600	0·109°	0·78	150·35
20·6470	0·3732	0·242	1·81	158·29
20·6470	0·5876	0·368	2·84	163·58

Aceton ebullioskopisch, Siedepunkt 57°, Siedeconstante 16·7.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Siedepunkt- erhöhung	Procent der Substanz	Molecular- gewicht
23·8440	0·1340	0·100°	0·56	93·687
17·7900	0·1750	0·165	0·983	99·283
23·8440	0·3040	0·210	1·27	100·97
17·7900	0·3652	0·320	2·05	106·90
23·8440	0·6550	0·410	2·75	111·93
17·7900	0·5470	0·455	3·07	112·82
17·7900	0·7490	0·580	4·21	121·25
23·8440	1·2472	0·695	5·23	125·52
17·7900	1·0920	0·785	6·14	130·56
23·8440	1·5434	0·815	6·47	131·99
17·7900	1·4350	0·965	8·06	139·44
17·7900	1·7510	1·130	9·84	144·65
17·7900	2·2430	1·370	12·60	152·46

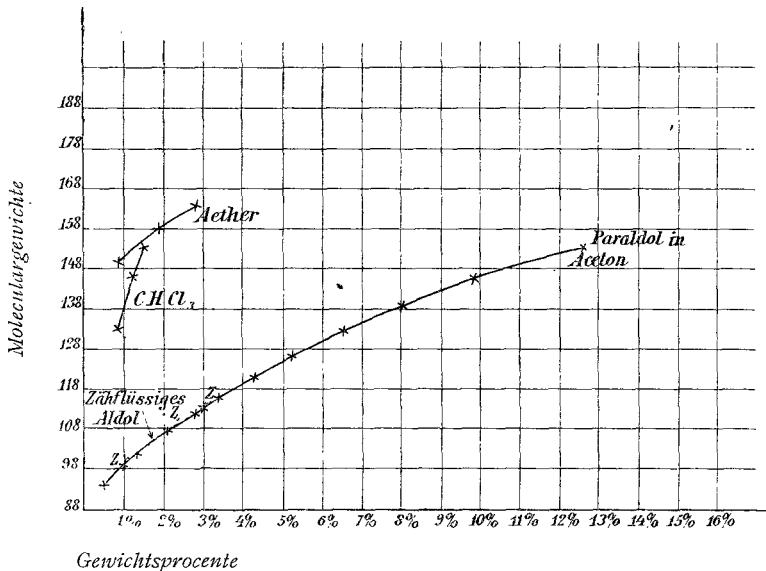


Fig. 1. Bestimmung des Moleculargewichtes von zähflüssigem Aldol in Aceton und von Paralldol in Aceton, Chloroform und Äther nach der ebullioskopischen Methode.

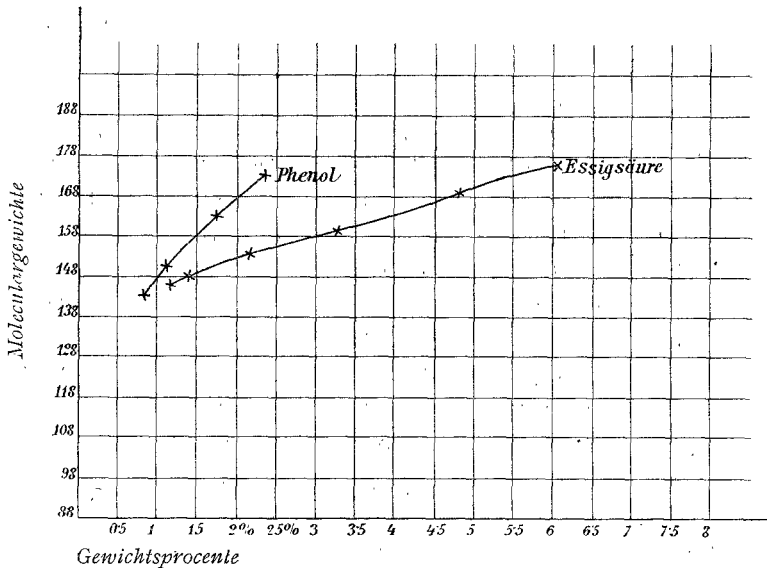


Fig. 2. Bestimmung des Molekulargewichtes von Paraldehyd in Phenol und Essigsäure nach der kryoskopischen Methode.

Aceton ebullioskopisch, (zähflüssiges Aldol): Siedecostante 16·7.

Lösungsmittel in Gramm	Gelöste Substanz in Gramm	Procent der gelösten Substanz	Siedepunkts- erhöhung	Molecular- gewicht
19·4290	0·2074	1·06	0·175°	101·12
19·4290	0·4596	2·37	0·360	109·97
19·4290	0·6726	3·46	0·500	115·56

Es zeigt sich also sowohl in dissociierenden, wie in Aceton, Phenol, Essigsäure und Äthyläther, als auch in associierenden Lösungsmitteln, wie Chloroform, dass dem krystallisierten Paraldehyd und wohl auch dem zähflüssigen Aldol im gelösten Zustande bei unendlicher Verdünnung die Moleculargröße des dünnflüssigen Aldols zukommt.

Es erschien ferner wünschenswert, zu wissen, ob bei der Destillation im Vacuum das krystallisierte Paraldehyd direct als krystallisiertes Paraldehyd übergehe; ferner ob es bei der Destillation des zähflüssigen Aldols im Vacuum gelingt, direct zu krystallisiertem oder zu zähflüssigem Aldol im Destillat zu

gelangen, ohne zuerst dünnflüssiges Aldol zu erhalten. Beide Fragen sind nach den Versuchsergebnissen bejahend zu beantworten.

Bei einem Vacuum von 1 bis 2 *mm* und einer Temperatur von ungefähr 73° sublimierte das Paralдол ohne zu schmelzen zum größten Theile und schlug sich in den kälteren Theilen des Apparates in schönen, langen Krystallen nieder. Dabei zeigte sich keine besondere Vacuumänderung. Nur beim Schwefelsäurerohre der Babo'schen Luftpumpe, mit der die Evacuation vorgenommen wurde, zeigte sich eine bräunliche Trübung, ein Zeichen, dass sich ein Theil der Paralдoldämpfe nicht condensiert habe. Die Wände der Vorlage belegten sich auch mit einem feinen Krystallhäutchen. Bei der Destillation des dickflüssigen Aldols gelang es, theilweise zu dickflüssigem Aldol im Destillat zu kommen, ohne zuerst im Destillat dünnflüssiges Aldol zu erhalten. Das zähflüssige Aldol destillirte bei einem Vacuum von 16 *mm* und einer Temperatur von 73° und gieng zum Theil im Kolbenhals, theils im Kühler und in der Vorlage in schönen Krystallen über, zu einem geringeren Theile gieng es in den zähflüssigen Zustand über, zu einem sehr geringen Theile gieng es in den dünnflüssigen Zustand über, erwärmte sich aber sofort und erstarrte. Ganz reines, zähflüssiges Aldol erstarrt immer sofort, ohne dass es nöthig wäre, Krystalle einzupfropfen. Zähflüssiges Aldol, das weniger rein ist, was man eben nur daran erkennt, dass es nicht sofort krystallisiert, erstarrt auch nach kürzerer oder längerer Zeit, ohne dass ein Einfluss hineingeworfener Krystalle sich bemerkbar machen würde. Vorsichtig geschmolzenes Paralдол erstarrt immer sofort. Es erstarrt theils von selbst sofort wieder, theils bildet sich um hineingeworfene Paralдолkrystalle sofort eine neue Krystallschichte. Die obigen Destillationsversuche wurden mehrmals wiederholt und gaben immer dasselbe Ergebnis.

Zum Schlusse obliegt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Hofrath Lieben für die Unterstützung und Antheilnahme an meiner Arbeit, wie dem Herrn Dr. Leopold Kohn meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.