

# Über den Metaldehyd

von

Dr. Walther Burstyn.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1902.)

Während die Untersuchungen über die Moleculargröße des Paraldehydes übereinstimmend ergeben haben, dass derselbe aus drei Molecülen Acetaldehyd besteht, ist man bezüglich der Structur des Metaldehydes noch zu keinem sicheren Ergebnisse gelangt.

Am verbreitetsten scheint die Annahme zu sein, dass der Metaldehyd ebenso wie der Paraldehyd trimolecular und mit letzterem stereoisomer ist. Zu diesem Ergebnis kamen Hanriot und Oeconomides (Ch. C., 1881, 682) durch Dampfdichtenbestimmung und Orndorff und White (Ch. C., 1894, I, 491) sowohl mittels dieser als der kryoskopischen Methode. Hingegen erhielt Zecchini (Ch. C., 1892, II, 647) nach beiden Beckmann'schen Verfahren höhere Moleculargewichte.

Auf Anregung des Herrn Dr. C. Pomeranz, dem ich außerdem für viele Rathschläge, welche er mir während meiner Arbeit erteilt hat, zu Dank verpflichtet bin, beschäftigte ich mich mit dem Studium des Metaldehydes und untersuchte insbesondere die bisher angewendeten Bestimmungsmethoden auf ihre Richtigkeit und die Möglichkeit ihrer Anwendung.

## Darstellung des Metaldehydes.

Den zu den Versuchen benötigten Metaldehyd stellte ich nach Kekulé und Zincke (A., 162, 145) durch Einleiten

von wenig Salzsäuregas in stark abgekühlten Acetaldehyd dar; das durch Filtrieren gewonnene Product wurde mit reinem Aldehyd nachgewaschen und außerdem kurz vor der Verwendung nochmals durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol und Waschen mit kaltem trockenen Benzol gereinigt. Der so erhaltene Metaldehyd ist rein weiß, sehr leicht und flockig und zeigte, durch über ein Jahr im Exsiccator aufgehoben, weder eine Gewichtsabnahme, noch irgend eine Veränderung im Aussehen; Bildung von Paraldehyd war nie zu bemerken.

### Löslichkeit des Metaldehydes.

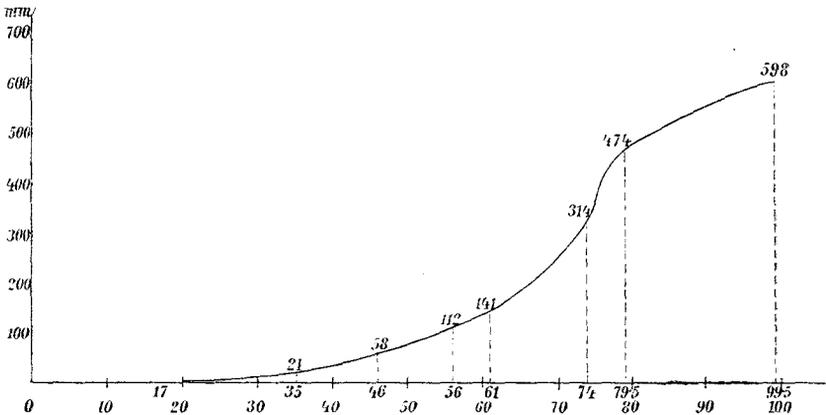
Metaldehyd ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Eine gesättigte Benzollösung zeigt z. B. eine Schmelzpunktserniedrigung von nur  $0.02^\circ$ , woraus sich eine Löslichkeit von weniger als  $\frac{1}{10}\%$  berechnet. Auch bei  $20^\circ$  ist die Löslichkeit noch gering und beträgt für Äthylenbromid circa  $\frac{1}{4}\%$ , ebenso für Eisessig, Aceton und Chloroform. Äther und Schwefelkohlenstoff lösen auch beim Siedepunkte fast gar nichts, Phenol und Thymol hingegen beim Schmelzpunkte über  $3\%$ . Siedendes Chloroform löst ungefähr ebensoviel, siedendes Aceton etwas weniger. Bei circa  $80^\circ$  lösen Eisessig, Alkohol, Benzol, Paraldehyd, Äthylenbromid, Phenol und Thymol in zunehmendem Grade; jedoch ist bei dieser Temperatur die Zersetzung schon merklich. In Wasser ist Metaldehyd selbst bei  $100^\circ$  unlöslich.

### Tension des gesättigten Metaldehyddampfes.

Die Tensionscurve des gesättigten Metaldehyddampfes oder vielmehr die Gleichgewichtsdruckcurve zwischen Metaldehyd und seinen Zersetzungsproducten wurde im Hofmannschen Apparate bestimmt. Die Herstellung eines unveränderten Standes der Quecksilbersäule erforderte jedesmal ein durch mehrere Stunden andauerndes Erhitzen des Apparates. Nachstehende Tabelle enthält auch die nach der Abkühlung abgelesenen Werte, aus welchen man ersieht, dass selbst bei verhältnismäßig niedriger Temperatur schon ein wenn auch geringer Zerfall des Metaldehydes eintritt.

Heiz- flüssigkeit	Ab- ge- se- ner Stand im Rohre  <i>mm</i>	Temperatur der		Länge der		Auf 0° reducierter Stand des		Ten- sion  <i>mm</i>
		warmen	kalten	warmen	kalten	Rohres	Baro- meters	
		Quecksilbersäule						
—	745·4	17	17	—	—	743·3	746·9	3·6
Äther . . . . .	724·7	35	19	545	180	721·3	742·3	21
—	732·0	15	15	—	—	730·2	738·5	8·3
Schwefel- kohlenstoff	681·9	46	18·5	502	180	677·9	735·8	58
—	725·0	13·5	13·5	—	—	723·4	738·6	15
Aceton . . . . .	620·8	56	16	451	170	616·3	728·5	112
—	712·3	20·5	20·5	—	—	709·9	736·1	26
Chloroform .	609·7	61	18	440	170	605·0	746·2	141
—	733·5	16·5	16·5	—	—	731·5	748·4	17
Essigäther ..	447·8	74	20	278	170	444·0	758·2	314
—	729·3	14	14	—	—	727·6	749·9	22
Benzol . . . . .	283·0	79·5	18·5	123	160	281·8	755·5	474
—	584	18	18	—	—	582·3	747·3	165
Wasser . . . . .	149	99·5	30	49	100	148·3	746·4	598
—	508	19·5	19·5	—	—	506·4	746·8	240

Die Tensionscurve hat also folgende Gestalt:



Der weitere Verlauf derselben war im Hofmann'schen Apparate nicht mehr bestimmbar. Ein mittels Compressionsmanometer ziemlich roh vorgenommener Versuch ergab, dass der Metaldehyd bei circa  $130^{\circ}$  die Tension einer Atmosphäre hat.

Wie man aus den am Hofmann'schen Apparate nach dem Erkalten abgelesenen Drucken ersieht, ist ein stärkerer Zerfall des Metaldehydes erst bei  $80^{\circ}$  und darüber bemerkbar; dieser Temperatur entspricht auch der Wendepunkt in der obigen Tensionscurve.

### Dampfdichtenbestimmungen.

Da die Kenntnis der Dampfdichtenisotherme unter gewissen Voraussetzungen die definitive Feststellung der Moleculargröße des Metaldehydes ermöglicht hätte, nahm ich Dampfdichtenbestimmungen nach Hofmann mit zunehmenden Substanzmengen vor.

Als Heizflüssigkeit benützte ich Anilin, nachdem bei Benzol und auch bei Toluol die erste aufgestiegene Pastille an einem Tage nicht zum Verdampfen zu bringen war. Die Pastillen wickelte ich, um sie beim Einbringen vor Abbröckeln zu schützen, in Silberfolie, die sich nach einigen Secunden in Quecksilber löste. Das Barometerrohr besaß oben eine Erweiterung von ungefähr  $125 \text{ cm}^3$ .

Die Ergebnisse zweier Reihen von Bestimmungen zeigen die nachstehenden zwei Tabellen.

## I.

Substanzgewicht		Abgelesener Stand im Röhre <i>mm</i>	Temperatur der kalten Quecksilbersäule	Auf 0° reduzierter Stand des		Tension <i>mm</i>	Reduzierte Tension <i>mm</i>	Dampfvolum <i>cm<sup>3</sup></i>	Dampfdichte
neu eingebracht	zusammen			Röhres	Barometers				
Heizflüssigkeit: Anilin.				Druckcorrectur = Hg-Tension + Fehler					
Heiztemperatur: 182°.				= 14·8—15·1 <i>mm</i> .					
				Länge der kalten Quecksilbersäule = 120 <i>mm</i> .					
nicht angeheizt		751·0	22	748·3	748·6	0·3	—	—	—
0	0	749·0	35	730·2	745·0	14·8	0	110	—
0·0153	0·0153	684·1	36	667·1	744·8	77·7	62·9	127·8	26·9
0·0153	0·0306	632·0	37	616·5	744·7	128·2	113·4	140·2	27·2
0·0222	0·0528	565·0	37	551·4	744·7	193·3	178·5	156·0	26·8
0·0117	0·0645	532·5	37	520·0	744·5	224·5	209·7	163·5	26·6
0·0158	0·0803	493·3	38	481·8	744·5	262·7	247·8	172·6	26·6
0·0162	0·0965	456·6	38	446·1	744·5	298·4	283·5	181·0	26·6
nicht angeheizt		544·2	23·5	442·1	745·4	303·3	302·7	161·6	—
0	0·0965	455·0	33	444·8	744·3	299·5	284·6	182·2	26·5
0·0301	0·1266	390·0	36	381·5	744·3	362·8	347·9	197·0	26·2
0·0291	0·1557	333·7	36	326·9	744·3	417·4	402·4	209·6	26·1
0·0265	0·1822	284·0	38	278·6	744·3	465·7	450·7	220·6	25·9
nicht angeheizt		418·5	24	417·0	747·0	330·0	329·3	190·5	—
0	0·1822	283·8	37	278·4	747·0	468·6	453·6	220·7	25·8
0·0095	0·1917	266·7	38	261·7	747·0	485·4	670·3	224·4	25·5
0·0231	0·2148	226·5	38	222·7	746·8	524·0	509·0	233·2	25·2
0·0192	0·2340	194·5	38	191·7	746·8	555·1	540·0	240·2	25·5
0·0089	0·2429	179·3	38	176·9	746·4	569·5	554·4	243·5	25·5
0·0123	0·2552	168·0	38	165·9	746·2	580·3	565·2	249·5	26·1

## II.

Substanzgewicht		Abgelesener Stand im Rohre mm	Temperatur der kalten Quecksilbersäule	Auf 0° reduzierter Stand des		Tension mm	Reducierte Tension mm	Dampfvolumen cm <sup>3</sup>	Dampfdichte
neu eingebracht	zusammen			Rohres	Barometers				
nicht angeheizt		746·5	26	743·4	743·5	0·1	—	—	—
0	0	753·0	32	733·9	744·1	10·2	0	—	—
0·0419	0·0419	592·0	34	577·4	744·4	167	156·8	149·4	25·3
0	0·0419	593·8	30	579·4	746·8	167·4	157·1	149·0	25·3
0·0424	0·0843	489·0	32	477·8	746·2	268·4	258·0	173·5	26·6
0	0·0843	488·0	30	476·8	744·7	267·9	257·4	173·3	26·7
0·0269	0·1112	425·0	32	415·5	744·7	329·2	318·6	187·7	26·3
0·0218	0·1330	380·0	34	371·8	744·3	372·5	361·8	198·0	26·3

Beim Erkalten condensierte sich nur ganz wenig Metaldehyd wieder zurück; das Zerfallsproduct bestand, wie beim Öffnen des Rohres auch durch den Geruch erkennbar war, nur aus Acetaldehyd.

Die so gefundenen Dampfdichten nähern sich so sehr der Dichte einfachen Acetaldehyddampfes, dass an eine rechnerische Verwertung derselben trotz ihrer relativen Genauigkeit nicht gedacht werden kann. Die von Hanriot und Oeconomides, sowie von Orndorff und White angewendete Methode, aus dem nach dem Erkalten abgelesenen Dampfvolumen durch Subtraction des berechneten Gewichtes die Menge reinen Metaldehyddampfes bei 182° und daraus dessen Dichte zu berechnen, muss also, abgesehen davon, dass sie theoretisch nicht einwandfrei ist, zu ungenauen Werten führen.

### Versuche im Einschmelzrohre.

Durch Versuche wurde festgestellt, dass Metaldehyd, auf circa 200° im geschlossenen Rohre erhitzt, sich vollständig in Aldehyd zurückverwandelt. Paraldehyd kann dabei primär nicht auftreten, denn durch Erhitzen von Paraldehyd allein auf dieselbe Temperatur konnte Aldehyd nicht erhalten werden.

Als bei einem Versuche eingeschmolzener Metaldehyd einer noch höheren Temperatur ausgesetzt worden war, zeigten sich nach dem Erkalten im Rohre zwei Flüssigkeitsschichten, deren eine farbloses Wasser war, während die zweite, leichtere, schwarzbraune Färbung besaß; der entstandene Gasdruck im Rohre war außerordentlich stark. Als ich zur Controle noch sechs Röhren, theils mit Aldehyd, theils mit Paraldehyd, theils mit Metaldehyd beschickt, auf 230 bis 250° erhitzte, explodierten alle bis auf eine, welche aus sehr starkwandigem englischen Wasserstandsrohrglase gefertigt war und Acetaldehyd enthalten hatte. Auf 100° erkalte, enthielt sie eine homogene gelbliche Flüssigkeit, die sich bei Zimmertemperatur in Wasser und eine rothgelbe dickflüssige Schichte theilte, welche letztere noch gelbe Flocken enthielt; die Volumscontraction der Flüssigkeit betrug gegen 20%; Überdruck war kaum vorhanden. Die Producte wurden nicht untersucht; nur Crotonaldehyd wurde durch den Geruch constatirt.

Metaldehyd, im Einschmelzrohre mit einem bedeutenden Überschusse von Zinkmethyl behandelt, wurde selbst bei 100° nicht angegriffen, was als Beweis für die Abwesenheit von Hydroxyl- und Carbonylgruppen im Molecül angesehen werden kann.

### Bestimmungen im Beckmann'schen Apparate.

#### I. Siedepunktmethode.

Als Lösungsmittel wurde Chloroform, Benzol und Paraldehyd versucht. In allen Fällen ergaben sich unregelmäßige Siedepunkterhöhungen, die sich wohl dadurch erklären lassen, dass der Metaldehyd einerseits in Aldehyd dissociirt, andererseits dieser im Kühler nicht ganz zurückgehalten wird. Paraldehyd erwies sich als Lösungsmittel überhaupt ungeeignet, weil trotz

sorgfältiger Reinigung durch wiederholtes Ausfrieren sein Siedepunkt um einige Hundertelgrade variiert. Als Constante desselben wurde 44 bis 45° durch mehrere Versuche bestimmt.

## II. Gefrierpunktmethode.

Benzol und Äthylbromid sind wegen des oben erwähnten geringen Lösungsvermögens unverwendbar, so dass Phenol und Thymol benutzt werden musste. Die nachfolgenden Zahlen sind die Mittelwerte von wenigstens je vier Bestimmungen, die bei verschiedenen Überkaltungsgraden ausgeführt wurden.

Substanzgewicht		Concentration in Procenten	Ab- gelesener Schmelz- punkt	Schmelz- punkts- erniedri- gung	Molecular- gewicht	Mol. Gew.
neu ein- gebracht	zu- sammen					44
(44 = C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O)						
<b>1. 15.99 g Phenol. Constante = 70°.</b>						
—	—	—	4.23	—	—	—
0.0904	0.0904	0.565	3.93	0.30	132	3.0
0.0902	0.1806	1.13	3.70	0.53	149	3.4
0.1360	0.3166	1.95	3.33	0.90	154	3.5
<b>2. 15.49 g Phenol. Constante = 70°.</b>						
—	—	—	4.18	—	—	—
0.0507	0.0507	0.325	4.005	0.175	131	2.95
0.0949	0.1456	0.94	3.74	0.44	149	3.4
0.1477	0.2933	1.89	3.32	0.86	154	3.5
0.0946	0.3879	2.50	3.065	1.115	157	3.55
<b>3. 12.37 g Phenol. Constante = 70°.</b>						
—	—	—	4.20	—	—	—
0.1940	0.1940	1.57	3.49	0.71	155	3.5
<b>4. 26.44 g Thymol. Constante = 92°.</b>						
—	—	—	5.74	—	—	—
0.1123	0.1123	0.425	5.48	0.26	150	3.4
0.1391	0.2514	0.95	5.19	0.55	159	3.6

Die erhaltenen Werte stimmen mit Zecchini's Angaben (Ch. C., 1892, II, 647) ungefähr überein; die gefundenen Moleculargewichte liegen zwischen dem drei- und vierfachen desjenigen des Acetaldehydes und nehmen mit steigender Concentration zu. Da aber infolge der partiellen Dissociation des gelösten Metaldehydes zu Acetaldehyd für das Moleculargewicht ein zu kleiner Wert gefunden werden muss, darf man aus den kryoskopischen Bestimmungen mit ziemlicher Sicherheit auf einen quadrimolecularen Bau des Metaldehydmolecöls schließen.

---