

Über die Polymerisation einiger Aldehyde der Reihe $C_nH_{2n}O$

von

Adolf Franke und Hermann Wozelka.

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jänner 1912.)

Die Fähigkeit, durch katalytische Wirkung verschiedener Substanzen, wie H_2SO_4 , HCl , $ZnCl_2$, $CaCl_2$ u. a. in polymere Formen (Para- und Metaldehyde) überzugehen, gilt als allgemeine Eigenschaft der Fettaldehyde.

Bei Durchsicht der Literatur aber findet man, daß solche polymere Produkte nur beim Form-, Acet-, Propion-, *i*-Butyr- und Äthylmethylacetaldehyd beschrieben sind.

Über Polymere des *n*-Butyraldehydes von der Art der Paraldehyde und Metaldehyde finden sich überhaupt keine Angaben, bezüglich des *i*-Valeraldehydes und des Önanthols liegen Angaben vor, doch sind dieselben einander widersprechend und beziehen sich nicht auf polymere Produkte nach Art der Paraldehyde, sondern auf aldolartige Polymere.

So berichten Borodin¹ und Bruylants² von polymerem Valeral und Önanthol, welches sie durch Einwirkung von Kalilauge und Pottasche auf diese Aldehyde erhalten haben. Bezüglich des polymeren Valerals haben die Untersuchungen von L. Kohn³ gezeigt, daß es das dimere Kondensationsprodukt des Valeraldehydes, das Aldol, ist.

Das Gleiche gilt von dem polymeren Önanthol, welches Borodin selbst dem Würtz'schen Aldol an die Seite stellt.

¹ Berl. Ber., 5, 481 (1873); 6, 982 (1874).

² Berl. Ber., 8, 414 (1876).

³ Monatshefte für Chemie, 17, 126 (1896); 18, 189 (1897).

Bruylants¹ erhält beim Behandeln von Önanthol mit Pottasche eine Krystallmasse, »ein Polyönanthol $(C_7H_{14}O)_4$ (?) vom Schmelzpunkt 52 bis 53°«.

Bussy² erhält beim Behandeln von Önanthol mit trockener Pottasche ein polymeres Önanthol; »auch konzentrierte Salpetersäure wandelt bei 0° das Önanthol in eine polymere Form um, die krystallinisch ist, bei 230° siedet und wenig in kaltem Alkohol löslich ist.«

Wir haben daher zunächst den *n*-Butyraldehyd und das Önanthol in bezug auf ihre Polymerisationsfähigkeit untersucht und gefunden, daß sich diese beiden Aldehyde ganz analog den anderen Fettaldehyden verhalten; sie liefern Paraldehyde und Metaldehyde.

Aber auch den sogenannten *i*-Valeraldehyd, welcher durch Oxydation des käuflichen Amylalkohols gewonnen wird und aus einem Gemisch von *i*-Propylacetaldehyd und aktivem Methyläthylacetaldehyd besteht, haben wir in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen und gefunden, daß auch hier Polymerisation eintritt. In diesem Falle handelte es sich um nicht so sehr um die Darstellung des polymeren Aldehydes, sondern wir hofften das Gemisch der beiden Aldehyde in Form ihrer Polymeren trennen zu können und so zum reinen *i*-Propylacetaldehyd, beziehungsweise optisch aktiven Äthylmethylacetaldehyd zu gelangen. Unsere Versuche, diese Trennung durchzuführen, führten aber nicht zum Ziele.

Experimenteller Teil.

I. Polymerisation des *n*-Butyraldehydes.

Der *n*-Butyraldehyd wurde von der Firma Kahlbaum bezogen, frisch destilliert³ (Siedepunkt 73 bis 78°), über

¹ Berl. Ber., 8, 414 (1876).

² A. 60, 246.

³ Um den Aldehyd vor dem Sauerstoff der Luft zu schützen, wurde bei dieser und allen folgenden Destillationen von Aldehyd in einer Kohlensäureatmosphäre destilliert. Hierbei bedienten wir uns eines im Monatsheft 27, 885 (1906) beschriebenen Apparates.

Chlorcalcium getrocknet und auf folgende Weise polymerisiert:¹

Ein dünnwandiger Kolben mit 50 g Aldehyd wurde mit einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Durch die mittlere Öffnung des Stopfens reicht ein Thermometer bis fast zum Boden des Kolbens, während die beiden seitlichen Öffnungen zur Aufnahme des Gaszuleitungsrohres und einer Chlorcalciumröhre dienen. Nachdem der Aldehyd in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz auf -20° abgekühlt worden war, wurde gekühltes, sorgfältig getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet. Sowie sich der Aldehyd erwärmte, was nach 10 bis 15 Minuten der Fall war, wurde das Einleiten von Salzsäuregas unterbrochen und in der Kältemischung stehen gelassen. Der Aldehyd, der nach dem Einleiten von Salzsäuregas zunächst keine Veränderung zeigte, wurde nach einigem Stehen dicklich und trübte sich, indem sich feine Nadeln abschieden; auch trat der Geruch nach Paraldehyd auf.

Begünstigt wurde die Abscheidung der Nadeln durch öfteres Schütteln. Nach vierstündigem Stehen in der Kältemischung wurde das Öl (Paraldehyd) von den Krystallen (Met-aldehyd) abgesaugt.

Im Laufe der Arbeit wurden noch dreimal je 50 g *n*-Butyraldehyd auf diese Art polymerisiert, und zwar mit demselben Erfolge.

n-Parabutyraldehyd.

Das Öl wurde im Scheidetrichter mit kalter Natriumcarbonatlösung neutralisiert, mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen, vom Wasser getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck destilliert. Hierbei ging fast alles zwischen 105 bis 108° (12 mm) ohne Vorlauf über; als Rückstand verblieb etwas dunkelbraun gefärbtes Aldehydharz. Die Ausbeute an polymerem Aldehyd betrug 80% der berechneten.

Der polymere *n*-Butyraldehyd ist ein farbloses Öl von nicht unangenehmem, etwas stechendem Geruch; bei -20°

¹ Im wesentlichen nach Orndorff, Am. 12, 353.

erstarrte er noch nicht. Bei längerem Stehen tritt etwas Zersetzung ein, beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck zerfällt er in monomeren Aldehyd und Aldehydharz.

Bei der Verbrennung ergaben:

- I. 0·1944 g Substanz 0·4754 g CO₂ und 0·1865 g H₂O.
 II. 0·1807 g Substanz 0·4414 g CO₂ und 0·1756 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₄ H ₈ O) ₃
	I.	II.	
C	66·69	66·62	66·61
H	10·74	10·88	11·17

Das Molekulargewicht, durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmannapparate bestimmt, ergab:

Lösungsmittel: Benzol (K. = 5·100).

	Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	M.
I.	15·24 g	0·1564 g	0·27°	194
	15·24 g	0·3135 g	0·54°	194
	15·24 g	0·5260 g	0·87°	202
II.	21·96 g	0·2078 g	0·26°	186
	21·96 g	0·8199 g	0·92°	207

Berechnet für (C₄H₈O)₃ M. = 216.

Bei der Dampfdichte nach Bleier-Kohn ergaben 0·0245 g Substanz im Toluoldampf bei einem Anfangsdruck von 9 mm vergast zunächst¹ eine Druckerhöhung von 103 mm (Paraffinöl).

Daraus berechnetes Molekulargewicht (Konstante für Toluol = 910) = 216·4. Berechnet für (C₄H₈O)₃ M. = 216·2.

Um zu sehen, ob der Paraldehyd glatt in den monomeren Aldehyd zurückverwandelt wird, wurden 20 g mit sehr wenig konzentrierter Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Bei der Destillation im Kohlendioxidstrom ging zwischen 74 bis 76° der größte Teil über (monomere Aldehyd) und bei höherer

¹ Das Paraffinöl stieg zuerst rasch bis 103 mm, von da ab sehr langsam bis 118 mm und noch höher. Es ergibt sich daraus, daß auch beim Erhitzen auf 110° der polymere Aldehyd langsam in monomeren Aldehyd zerfällt.

Temperatur (166 bis 176°) eine kleinere Menge (ungefähr 5 g) eines gelb gefärbten, angenehm esterartig riechenden Öles. Im Kolben verblieb etwas Aldehydharz.

Das Öl dürfte mit dem von Gorghan¹ aus *n*-Butyraldehyd und verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Kondensationsprodukte identisch sein. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Bei der Dampfdichtebestimmung dieser Substanz nach Bleier-Kohn ergaben 0·0155 g Substanz im Xyloldampf (Konstante für Xylol = 970) bei einem Anfangsdruck von ungefähr 9 mm vergast, eine Druckerhöhung von 120 mm. Daraus berechnetes Molekulargewicht = 117. Berechnet auf C₈H₁₄O Molekulargewicht = 126·1.

Eine eingehendere Untersuchung der Substanz wurde nicht durchgeführt, da sie keinen einheitlichen Siedepunkt zeigte und beim Destillieren stets aufs neue verharzte.

Nach Zusatz von einer Spur Salzsäure entpolymerisierte sich der Paraldehyd beim Erhitzen glatt und gab nur wenig Aldehydharz.

n-Metabutyraldehyd.

Die Krystalle wurden mit verdünnter Sodalösung und Wasser gut gewaschen, auf einer Tonplatte vom anhaftenden Öl befreit, in Äther gelöst und nach dem Auskrystallisieren mehrmals aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war gering (2% des angewandten Aldehydes). Der *n*-Metabutyraldehyd schmilzt bei 173°. Aus Äther krystallisiert er beim langsamen Abdunsten in prächtigen, seidenglänzenden, langen Nadeln (bis 6 cm). In Alkohol ist er in der Kälte wenig, in der Hitze leicht löslich, er löst sich ferner in Benzol, Ligroin, Chloroform, wenig in Methylalkohol, in Wasser ist er unlöslich. Beim Erhitzen sublimiert er (bei 150°). Bei gewöhnlicher Temperatur ist er recht beständig; selbst nach einmonatlichem Stehen an der Luft blieben die Krystalle fast unverändert und zeigten nur schwachen Geruch nach Buttersäure.

¹ Monatshefte für Chemie, 26, 76 (1905).

Analyse:

- I. 0·2100 g Substanz gaben 0·5139 g CO₂ und 0·2084 g H₂O.
 II. 0·1949 g Substanz gaben 0·4767 g CO₂ und 0·1922 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	(C ₄ H ₈ O) ₃
C	66·74	66·71	66·61
H	11·11	11·04	11·19

Das Molekulargewicht wurde durch Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann-Apparate zu bestimmen versucht.

Lösungsmittel: Benzol (K. = 5·100).

	Lösungsmittel	Substanz	Erniedrigung	M.
I.	16·41 g	0·1286 g	0·17°	235
	16·41 g	0·2442 g	0·31°	245
	16·41 g	0·3542 g	0·42°	262
II.	18·18 g	0·1317 g	0·15°	246
	18·18 g	0·3294 g	0·35°	264
	18·18 g	0·4789 g	0·51°	263

Berechnet für (C₄H₈O)₃ M. = 216.

Berechnet für (C₄H₈O)₄ M. = 288.

Die gefundenen Werte liegen zwischen dem für den trimolekularen und dem für den tetramolekularen Butyraldehyd berechneten. Es scheinen demnach bei der Molekulargewichtsbestimmung des Metabutyraldehydes ähnliche Schwierigkeiten sich zu ergeben, wie beim Metacetaldehyd und den polymeren Formen des Formaldehydes. Auch hier dürfte, wie beim Formaldehyd¹ und Acetaldehyd² durch eingehende physikochemische Studien nachgewiesen ist, ein Gleichgewichtszustand zwischen monomeren und polymeren Formen vorliegen, welcher von der Temperatur, vom Lösungsmittel und anderen Umständen abhängt.

¹ Auerbach, Studien über den Formaldehyd (Arbeiten aus dem Kais. Gesundheitsamte, Bd. XXII, H. 3, Berlin 1906).

² Hollmann, Ph. Ch., 43, 131 (1903).

Werden die Krystalle über 200° im geschlossenen Röhrchen erhitzt, so tritt Entpolymerisation ein, wobei neben monomeren Aldehyd auch Kondensationsprodukte desselben sich bilden. Nach Zusatz einer Spur Säure tritt Entpolymerisation schon bei Temperaturen unter 200° ein.

Auch durch konzentrierte Schwefelsäure läßt sich der *n*-Butyraldehyd, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, polymerisieren. Es ist jedoch vorteilhafter, so wie wir es beschrieben haben, Salzsäuregas zu verwenden, da bei der Polymerisation mit Schwefelsäure sich mehr Aldehydharz bildet.

II. Polymerisation des Önanthols.

Önanthol »Kahlbaum« wurde im Kohlensäurestrom frisch destilliert (Siedepunkt 44° bei 10 *mm*), mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknet und 100 *g* in der schon beschriebenen Weise bei -20° mit trockenem Salzsäuregas behandelt. Die Flüssigkeit erwärmte sich rasch, trübte sich unter Abscheidung von feinen Nadeln und erstarrte nach längerem Stehen in der Kältemischung. Bei Zimmertemperatur wurde die Substanz zum großen Teile wieder ölig, doch ließen sich seidenglänzende Nadeln vom Öl durch Absaugen trennen.

Paraönanthol.

Das Öl wurde sorgfältigst durch Schütteln mit kalter Sodalösung neutralisiert, mit Eiswasser gewaschen, im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation im Kohlensäurestrom ging bei 12 *mm* Druck bis 50° unverändertes Önanthol über, von 50 bis 200° Produkte ohne einheitlichen Siedepunkt und bei 200 bis 203° die Hauptmenge, das Paraönanthol.

Im Kolben blieb braunes Aldehydharz. Die Ausbeute an polymerem Önanthol betrug ungefähr 75% der angewandten Aldehydmenge. Das Aldehydharz sowohl wie die Fraktion 50 bis 200° gaben mit ammoniakalischer Silberlösung Aldehydreaktion, das polymere Önanthol nicht. Letzteres ist eine dickölige, farblose Flüssigkeit, welche nur schwach nach Önanthol riecht. Es zersetzt sich leicht, sowohl bei längerem Stehen als auch

beim Destillieren, in monomeres Önanthol, Kondensationsprodukte desselben und Aldehydharz. In der Kälte erstarrt es zu einer fettähnlichen Masse, die bei $+20^\circ$ schmilzt. In Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol ist es leicht löslich.

- I. $0\cdot1242\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot3348\text{ g CO}_2$ und $0\cdot1365\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. $0\cdot1932\text{ g}$ Substanz ergaben $0\cdot5218\text{ g CO}_2$.¹

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_3$
C	73·52	73·66	73·61
H	12·30		12·36

Das Molekulargewicht wurde im Beckmann-Apparat mittelst Gefrierpunkterniedrigung ermittelt. Lösungsmittel Benzol. Konstante für Benzol $K = 5\cdot100$.

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gefunden M.
$16\cdot97\text{ g}$	$0\cdot1535\text{ g}$	$0\cdot16^\circ$	288
$16\cdot97\text{ g}$	$0\cdot3050\text{ g}$	$0\cdot30^\circ$	305
$16\cdot97\text{ g}$	$0\cdot4496\text{ g}$	$0\cdot42^\circ$	322
$16\cdot97\text{ g}$	$0\cdot5554\text{ g}$	$0\cdot50^\circ$	334

Berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_3$ M. = $342\cdot34$.

50 g des polymeren Önanthols wurden mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt und im Vakuum im Kohlensäurestrom destilliert, wobei das monomere Önanthol bei 46° (10 mm) vollständig überging.

Metönanthol.

Die Krystalle wurden nach dem Trennen vom Parönanthol auf Tonplatten abgepreßt, in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst, nach dem Auskrystallisieren in der Kälte abgesaugt, mit in einer Kältemischung abgekühltem Alkohol gewaschen und im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

¹ Infolge Zerbrechens der Chlorcalciumröhre konnte der Wassergehalt nicht bestimmt werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 140°; die Ausbeute an Metönanthol ist gering, ungefähr 1% der angewendeten Aldehydmenge. Aus der ätherischen Lösung krystallisiert das Metönanthol in langen, seidenglänzenden Nadeln. Es ist in kaltem Alkohol ziemlich wenig löslich, reichlich hingegen in heißem Alkohol, in Benzol, Ligroin und Chloroform, unlöslich in Wasser.

I. 0·1484 g Substanz ergaben 0·4004 g CO₂ und 0·1637 g H₂O.

II. 0·1543 g Substanz ergaben 0·4160 g CO₂ und 0·1698 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₂₁ H ₄₂ O ₃
C	73·59	73·53	73·61
H	12·34	12·31	12·36

Das Molekulargewicht wurde mittelst Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann-Apparat zu ermitteln versucht.

Lösungsmittel Benzol; Konstante für Benzol K. = 5·100.

	Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gefunden M.
I.	16·53 g	0·0309 g	0·025°	381
	16·53 g	0·1036 g	0·08°	400
	16·53 g	0·1836 g	0·15°	378
II.	14·57 g	0·0618 g	0·065°	333
	14·57 g	0·1276 g	0·125°	357
	14·57 g	0·2422 g	0·21°	406

Berechnet für (C₇H₁₄O)₃ M. = 342.

Berechnet für (C₇H₁₄O)₄ M. = 456.

Die gefundenen Werte liegen also auch hier zwischen den für das Dreifache und für das Vierfache des monomeren Aldehydes berechneten.

Ungefähr 0·2 g der Krystalle wurden mit einer Spur Salzsäure im Röhrchen eingeschmolzen und im Ölbad eine Stunde lang auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit waren die Krystalle in eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit umgewandelt, welche den typischen Geruch des Önanthols zeigte und Silberlösung reduzierte.

III. Die Polymerisation des *i*-Valeraldehydes.

Neustädter¹ hat bereits den synthetisch dargestellten Methyläthylacetaldehyd polymerisiert. Die Polymerisation des *i*-Valeraldehydes, eines Gemisches von *i*-Propyl- und optisch aktivem Methyläthylacetaldehyd, welches durch Oxydation des optisch aktiven Amylalkohols erhalten wird, ist noch nicht versucht worden.

Zur Darstellung des Isovaleraldehydes wurde vom optisch aktiven Isoamylalkohol ausgegangen. Der in der Preisliste von Kahlbaum angeführte pyridinfreie Isoamylalkohol wurde frisch destilliert, Siedepunkt 129 bis 132°, und auf sein Drehungsvermögen im Halbschattenapparat von Laurent untersucht. $\alpha = -4.33^\circ$ ($l = 500$). Da nach Markwald² das Drehungsvermögen bei Mischungen von aktivem und inaktivem Amylalkohol völlig proportional dem Gehalte an aktivem Alkohol ist, enthält der Alkohol ungefähr 20% optisch aktives Methyläthylcarbincarbinol.

Die Oxydation des Amylalkohols zu Aldehyd wurde nach den Angaben von Lieben und Zeisel, L. Kohn³ und Neustädter¹ auf folgende Weise ausgeführt: Je 400 g Isoamylalkohol vom Siedepunkt 129 bis 132° wurden zum beginnenden Sieden erhitzt, dann in dem mit absteigendem Kühler verbundenen Kolben ein heißes Oxydationsgemisch, das für die Hälfte Alkohol berechnet war, und zwar 226 g Natriumbichromat, 297 g konzentrierte Schwefelsäure und zirka 600 g Wasser in feinem Strahl zufließen gelassen. Nach dem Eintragen wurde solange erhitzt, bis mit dem Destillat, das aus Wasser, unverändertem Alkohol, Aldehyd und Ester bestand, kein Öl mehr überging. Das Wasser wurde vom Öl im Scheidetrichter getrennt, die Destillate mehrerer Operationen vereinigt, mit Chlorcalcium getrocknet und mit

¹ Monatshefte für Chemie, 27, 887 (1906).

² Berl. Ber., 34, 1901, 490.

³ Monatshefte für Chemie, 17, 1896.

¹ Ebenda, 27, 1906.

dem Dephlegmator von Glynski im Kohlensäurestrom einer wiederholten fraktionierten Destillation unterzogen. Auf diese Weise wurde der Isovaleraldehyd vom Siedepunkt 90 bis 94° vom Isoamylalkohol, Siedepunkt 129 bis 132°, getrennt. Der Isovaleraldehyd zeigte das Drehungsvermögen $\alpha = +3.73^\circ$ ($l = 100$), der zurückgewonnene Isoamylalkohol $\alpha = -3.6^\circ$ ($l = 500$). Letzterer wurde neuerdings in der angegebenen Weise zu Aldehyd oxydiert. Der daraus gewonnene Aldehyd zeigte das Drehungsvermögen $\alpha = +3.50^\circ$ ($l = 100$). Die Aldehyde wurden daher vereinigt und so aus 2 kg Isoamylalkohol zirka 300 g Aldehyd erhalten, der im Mittel ein Drehungsvermögen von $\alpha = +3.60^\circ$ ($l = 100$) zeigte.

Die Polymerisation des Isovaleraldehyds wurde in der schon erwähnten Weise durchgeführt, daß in 100 g trockenem, auf -20° abgekühlten Aldehyd trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. Das Einleiten wurde solange fortgesetzt, bis Erwärmung eintrat, was nach zirka 6 Minuten der Fall war. Eine Veränderung des Aldehydes zeigte sich vorerst nicht. Nach einigem Stehen in der Kältemischung wurde die Flüssigkeit ölig. Doch wurde keine Bildung von Krystallen — Metaldehyd — beobachtet,¹ wie sie beim *n*-Butyraldehyd sich zeigte. Nach sorgfältigem Neutralisieren und Waschen mit Wasser wurde das Produkt mit Chlorcalcium getrocknet, am Wasserbad der unveränderte Aldehyd abdestilliert und der Rückstand im Vakuum im Kohlensäurestrom fraktioniert. Im Vorlauf waren etwas unveränderter Aldehyd und Produkte ohne einheitlichem Siedepunkt. Bei 122 bis 124° (10 mm) ging der Hauptanteil, der Paraldehyd, konstant über, während etwas Aldehydharze als Rückstand verblieben. Ausbeute 60%.

Der polymere Isovaleraldehyd ist eine farblose ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und starkem Lichtbrechungsvermögen. Er erstarrt unter -5° zu einer krystallinischen, fettähnlichen Masse. Neustädter² berichtet, daß sein

¹ Auch aus *i*-Butyraldehyd, der schon oft und in großer Menge der Polymerisation unterworfen wurde, erhält man nur Paraldehyd. Das Auftreten von Metaldehyd ist nie beobachtet worden (Franke).

² Monatshefte für Chemie, 27, 1906, 898.

reiner polymerer Methyläthylacetaldehyd nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur zu einem Krystallbrei erstarrt; dies wurde beim Isovaleraldehyd nicht beobachtet. Bei längerem Stehen zersetzt sich der Paraldehyd teilweise unter Bildung von monomerem Aldehyd und Produkten, von deren näherer Untersuchung abgesehen wurde. Das polymere Produkt reduzierte ammoniakalische Silbernitratlösung nicht.

I. 0·2054 g Substanz gaben 0·5253 g CO₂ und 0·2151 g H₂O.

II. 0·1372 g Substanz gaben 0·3510 g CO₂ und 0·1438 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₃ H ₁₀ O) _x
	I	II	
C	69·75	69·77	69·70
H	11·72	11·73	11·71

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergab:

Konstante für Benzol K. = 5·100.

Lösungsmittel	Substanz	Depression	Gefunden M.
17·00 g	0·1010 g	0·13°	233
17·00 g	0·2893 g	0·355°	244
17·00 g	0·4453 g	0·53°	252

Berechnet für C₁₅H₃₀O₃ M. = 258.

50 g polymerer Aldehyd wurden im Kolben mit aufsteigendem Kühlrohr mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure erhitzt und dann abdestilliert. Der Paraldehyd wandelte sich, abgesehen von einer geringen Verharzung, glatt in monomeren Aldehyd um, der bei 90 bis 91·5° konstant überging.

In der Absicht, die beiden Aldehyde, die durch Oxydation des Amylalkohols entstanden waren, zu trennen, wurde nun eine Reihe von Versuchen unternommen. Zuerst wurde untersucht, ob sich beim Einleiten von HCl-Gas nicht der eine von den beiden Aldehyden rascher polymerisiert als der andere. Dies bezweckten die folgenden Versuche.

1. 50 g Aldehyd vom Drehungsvermögen $\alpha = +3 \cdot 60^\circ$ ($l = 100$) wurden in der beschriebenen Weise durch Einleiten von Salzsäuregas durch 15 Minuten in der Kälte polymerisiert und hierauf 72 Stunden in der Kältemischung stehen gelassen. Der Aldehyd wurde in der angegebenen Weise gereinigt und der der Polymerisation entgangene Aldehyd am Wasserbad vom polymeren Produkt getrennt. Das Drehungsvermögen des der Polymerisation entgangenen Aldehydes betrug $\alpha = +1 \cdot 23^\circ$ ($l = 100$), er war also bedeutend weniger optisch aktiv als das Ausgangsmaterial.

2. Zu 45 g des auf -20° abgekühlten Aldehydes ($\alpha = +3 \cdot 60^\circ$, $l = 100$) wurde durch 30 Minuten trockenes Salzsäuregas eingeleitet, hierauf 4 Stunden in der Kältemischung stehen gelassen. Der der Polymerisation entgangene Aldehyd zeigte dasselbe Drehungsvermögen wie bei dem ersten Versuche: $\alpha = +1 \cdot 25^\circ$ ($l = 100$).

Wir erwarteten daher, daß der optisch aktive Aldehyd in dem polymerisierten Anteil angereichert sei. Der letztere erwies sich aber als optisch inaktiv. Dieses auffällige Ergebnis wäre verständlich, wenn gleichzeitig mit der Polymerisation Razemisierung eintreten würde. Um dies festzustellen, führten wir eine größere Menge des polymeren Aldehydes durch Erhitzen mit einer Spur Salzsäure in monomeren Aldehyd über.

Die Erwartung, daß der so gewonnene Aldehyd inaktiv sei, traf nicht zu. Er war wieder optisch aktiv, wenn auch bedeutend schwächer als das Ausgangsmaterial, nämlich $\alpha = +1 \cdot 78^\circ$ ($l = 100$).

Der Rest des polymeren Aldehydes (50 g) und der entpolymerisierte Aldehyd wurden nun 6 Wochen lang im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Nach dieser Zeit wurde der monomere Aldehyd frisch destilliert und wieder auf sein Drehungsvermögen untersucht. Er war optisch inaktiv geworden. Auch der polymere Aldehyd wurde frisch destilliert und sein optisches Verhalten untersucht; er war optisch inaktiv geblieben. Auch dieser Aldehyd wurde entpolymerisiert; er zeigte ein ganz geringes Drehungsvermögen von $\alpha = -0 \cdot 66^\circ$ ($l = 100$), das im Verlaufe von 14 Tagen vollständig verschwand.

Eine Probe von Paraldehyd, welche 8 Monate lang aufbewahrt war, zeigte ein ganz analoges Verhalten. Er war nach dieser Zeit zum Teil in monomeren Aldehyd verwandelt. Beide Körper, der polymere und der monomere Aldehyd, erwiesen sich als optisch inaktiv. Der aus dem polymeren, durch Erhitzen mit einer Spur Schwefelsäure gewonnene Aldehyd zeigte aber Rechtsdrehung. Dieselbe war sehr gering 0.1° ($l = 100$).

Da wir auf diesem Wege — gleichsam durch fraktionierte Polymerisation — unsere Absicht, eine Trennung der beiden Aldehyde zu bewirken, nicht erreichten, versuchten wir die polymeren Aldehyde durch fraktionierte Krystallisation zu trennen, aber auch ohne Erfolg. Zu diesem Zwecke wurden gleiche Mengen des Paraldehydgemenges in Äther, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol gelöst. Beim Abkühlen auf -15° trat aber in allen Proben nur sehr geringe Abscheidung fester Substanz auf, welche bei Zimmertemperatur sofort schmolz. Etwa ausgedehnter Paraäthylmethylacetaldehyd wäre bei Zimmertemperatur fest geblieben.¹

Zum Schlusse weisen wir nochmals auf die unaufgeklärte Tatsache hin, daß das Gemisch der polymeren Aldehyde optisch inaktiv ist, während sowohl das Gemisch der Aldehyde vor der Polymerisation als auch nach der Entpolymerisation optisch aktiv ist, wenn auch im letzteren Falle bedeutend weniger als im ersteren.

Wir hoffen, diese auffällige Beobachtung durch Wiederholung der Versuche mit möglichst reinem, optisch aktivem Valeraldehyd aufklären zu können.

¹ Neustädter, l. c.
