

Über das Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem Acetaldol in wässriger Lösung.

(XV. Mitteilung über Derivate des Acetaldols und des Crotonaldehyds.)

Von

E. Späth, w. M. d. Akad. d. Wiss., **R. Lorenz** und **E. Freund**.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Nov. 1945. Vorgelegt in der Sitzung am 10. Jan. 1946.)

Vor einigen Jahren haben wir¹ festgestellt, daß alle Formen des Acetaldols, das monomere, das Paralldol und das zähflüssige dimere Aldol, in wässrigen Lösungen bei ähnlichen Konzentrationen einem Gleichgewicht zustreben, das nach Überprüfung mit der Gefriermethode durch das Auftreten von gleich großen Durchschnitts-Molekulargewichten charakterisiert ist. Das monomere Acetaldol unterliegt demnach in wässriger Lösung einer teilweisen Dimerisation, das Paralldol und das zähflüssige dimere Aldol werden hingegen zum Teil entpolymerisiert, so daß man zum Schluß beim Vorliegen der gleichen Konzentration zum gleichen Endzustand gelangt.

*L. N. Owen*² hat sich vor einiger Zeit über die Polymerisation des Acetaldols in wässriger Lösung in der folgenden Weise geäußert: „In diesen beiden Lösungsmitteln (Wasser und Dioxan) war bei keiner Probe eine Änderung im Molekulargewicht über einen Zeitraum von einigen Stunden zu beobachten, woraus folgt, daß die weitere Dimerisation verhindert wird, sobald das Aldol sich in Lösung befindet. In einem einzigen Fall, als eine wässrige Lösung von zähem Aldol einige Wochen aufgehoben wurde, war ein allmähliches Absinken im Molekulargewicht festzustellen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von *E. Späth*,

¹ *E. Späth*, *R. Lorenz* und *E. Freund*, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 1029 (1942).

² J. chem. Soc. London **1943**, 445.

R. Lorenz und *E. Freund*,¹ wenn auch die mögliche Erreichung eines Gleichgewichtes nicht beobachtet wurde.“

Diese Befunde sind nicht völlig zutreffend. Herr *Owen* unterlag wahrscheinlich deshalb einem Irrtum, weil die Einstellung des Gleichgewichtes in wässrigen Aldollösungen sehr viel langsamer erfolgt, als die Dimerisation des wasserfreien, reinen, monomeren Aldols vor sich geht. Tatsächlich konnten wir in Übereinstimmung mit *Owen* beim Stehenlassen wässriger Aldollösungen nach „einigen Stunden“ noch keinen wesentlichen Einfluß auf das Molekulargewicht feststellen. Aus einer solchen Beobachtung darf man aber nicht den Schluß ziehen, daß die Dimerisation verhindert wird, sobald sich das monomere Aldol in Lösung befindet. Man muß eben die Molekulargewichtsbestimmungen durch so viele Stunden fortsetzen, bis eine verlässliche Konstanz der Molekulargewichtswerte erreicht wird. Nach unseren früheren Versuchen war dies nach 30 bis 50 Stunden der Fall, dauerte aber manchmal etwas länger.

Zur Überprüfung der strittigen Frage haben wir die seinerzeitigen Bestimmungen noch einmal durchgeführt und konnten sie in vollem Umfang bestätigen. Die Abweichungen der Gleichgewichtswerte sind unbedeutend und liegen innerhalb der Fehlergrenzen.

Im folgenden geben wir zwei neue Versuchsreihen aus einer Anzahl von Messungen bekannt:

0,3689 g frisch destilliertes, monomeres Aldol, das durch Entpolymerisation von Paraldol erhalten worden war, wurden möglichst rasch in 14,974 g Wasser, dessen Gefrierpunkt vorher im *Beckmannschen* Apparat bestimmt worden war, gelöst. Es wurden von Zeit zu Zeit Molekulargewichtsbestimmungen nach der Gefriermethode vorgenommen. Die Lösung war 2,40%ig, die Temperatur der Lösung zwischen den einzelnen Bestimmungen betrug 20°.

ΔT in Graden	Molekulargewicht	Stunden vom Zeitpunkt des Auflöses des Aldols
0,550	83	0,7
0,487	95	19
0,462	99	43
0,445	103	67
0,431	106	91
0,423	108	139

Vom letzten Wert ab erfolgte keine Erhöhung des Molekulargewichtes mehr.

0,3075 g reinstes Paraldol wurden in 14,974 g Wasser gelöst. Zwischen den einzelnen Bestimmungen wurde die Lösung, die 2,01% Paraldol enthielt, bei 20° stehengelassen. Es wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

ΔT in Graden	Molekular- gewicht	Stunden vom Zeit- punkt des Auflörens des Paraldots
0,225	169	1,3
0,256	149	17
0,268	142	25
0,335	114	40
0,348	109	65
0,355	107	89
0,343	111	113

Die Geschwindigkeit, mit der die Gleichgewichtseinstellung erfolgte, schwankte etwas und dürfte durch katalytische Einflüsse und durch verschieden langes Belassen der Lösung bei 20° zwischen den einzelnen Bestimmungen hervorgerufen werden.