

von Acet- und Aldolaldimethon (also eines ausfallenden und eines löslichen Anhydrides) enthielt die Fällung viel Acet-, daneben aber auch wenig Aldolaldimethonanhydrid, die lösliche Fraktion hingegen bestand aus viel Aldol- und weniger Acetaldimethonanhydrid.

Es läßt sich also hier wie bei allen anderen Löslichkeitstrennungen nur eine Verschiebung der Mengenverhältnisse der Komponenten, jedoch keine exakte Trennung erzielen.

d) Um eine einheitliche Methode zur Darstellung der Anhydride mit möglichst geringen Verlusten und als trockene Substanzen zu erlangen, wurde versucht, die großen Flüssigkeitsmengen auszuschalten und ohne sie zu arbeiten. Die Aldimethone wurden mit wenigen cem 40%iger Schwefelsäure im Mikroextraktionsapparat etwa 2 Stunden hindurch gekocht, bis alle Substanz in Lösung war. Dann wurde mit festem, fein gepulvertem Bariumhydroxyd die freie Schwefelsäure gefällt, um ihr großes Lösungsvermögen für die Aldimethonanhydride auszuschalten. Der so entstandene Brei wurde gut mit Petroläther verrührt und ausgeschüttelt. War der Brei etwas zu kompakt, so wurde noch wenig Wasser zugefügt. Das Filtrat wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt und der Petroläther im Vakuum eingedampft. Die Aldimethonanhydride blieben als Rückstand. Auf diesem Wege erhält man die Anhydride ohne nennenswerte Verluste und Umwege. Zum gleichen Erfolg wie Fällung der Schwefelsäure führt natürlich auch ihre Neutralisation durch Na_2CO_3 und dergleichen.

Löslichkeitsverhältnisse der Anhydride.

Trennungsversuche auf Grund verschiedener Löslichkeiten zeigten dieselben Nachteile, wie sie bei den Aldimethonen selbst bereits erörtert wurden. Trennungen mit organischen Lösungsmitteln waren hier wie dort nur beschränkt brauchbar. Jedoch zeigte sich 3%ige Sodalösung für brauchbare Trennungen gut geeignet. Eine derartige Trennung von Form- und Acetaldimethon haben ja auch bereits VOLKHOLZ⁶⁾ und KLEIN und WERNER³⁾ mit Erfolg angewendet.

a) Petroläther:

Formaldimethonanhydrid, löslich

Acetaldimethonanhydrid, löslich

Propionaldimethonanhydrid, löslich
Butylaldimethonanhydrid, leicht löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, schwer löslich
Oenantholdimethonanhydrid, löslich
Isovaleraldimethonanhydrid, löslich
Glyoxaldimethonanhydrid, (schwer) löslich
Glyoxylsäuredimethonanhydrid, (schwer) löslich
Aldolaldimethonanhydrid, löslich.

b) Tetrachlorkohlenstoff:

Formaldimethonanhydrid, leicht löslich
Acetaldimethonanhydrid, leicht löslich
Propionaldimethonanhydrid, leicht löslich
Butylaldimethonanhydrid, leicht löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, löslich
Isovaleraldimethonanhydrid, leicht löslich
Oenantholdimethonanhydrid, leicht löslich
Glyoxaldimethonanhydrid, schwer löslich
Glyoxylsäuredimethonanhydrid, schwer löslich
Aldolaldimethonanhydrid, (schwer) löslich.

c) 3% Natriumkarbonat:

Formaldimethonanhydrid, leicht löslich
Acetaldimethonanhydrid, schwer löslich
Propionaldimethonanhydrid, schwer löslich
Butylaldimethonanhydrid, schwer löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, schwer löslich
Isovaleraldimethonanhydrid, schwer löslich
Oenantholdimethonanhydrid, schwer löslich
Glyoxaldimethonanhydrid, schwer löslich
Glyoxylsäuredimethonanhydrid, löslich
Aldolaldimethonanhydrid, (leicht) löslich.

d) 96%iger Alkohol:

Formaldimethonanhydrid, löslich
Acetaldimethonanhydrid, leicht löslich
Propionaldimethonanhydrid, leicht löslich
Butylaldimethonanhydrid, leicht löslich
Isobutylaldimethonanhydrid, löslich.
Isovaleraldimethonanhydrid, löslich

Oenantholdimethonanhydrid, löslich
 Glyoxaldimethonanhydrid, sehr schwer löslich
 Glyoxylsäuredimethonanhydrid, sehr schwer löslich
 Dioxyacetonmethonanhydrid, löslich.

Sublimation der Anhydride.

Formaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 116° in Prismen und Kurzstäbchen. Keine Aggregate.

Acetaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 122° in großen, flachen Spießen. Aggregate häufig.

Propionaldimethonanhydrid:

Sublimiert um 120° in Tropfen, die sich bei etwa 125° in flache Platten von 4-, 6- oder 8seitiger Gestalt umlagern, die große Aggregate bilden. Daneben Nadeln.

Butylaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 117° in Tropfen. Beim Erkalten Prismenaggregate.

Isobutylaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 103° in dendritischen Aggregaten und Nadeln und Stäbchen. Daneben kleinste, spießartige Kriställchen.

Isovaleraldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 113° in kleinen Nadeln und Stäbchen.

Oenantholmethonanhydrid:

Sublimiert nicht, lagert sich jedoch bei 100 bis 105° in Büscheln von Spießen und Nadeln mit schiefer Endfläche um.

Akroleinaldimethonanhydrid:

Braune Substanz, die nicht sublimiert und von 170 bis 190° langsam abschmilzt.

Glyoxaldimethonanhydrid:

Sublimiert bei 106° in Tropfen und flachen, langen Prismen. Aggregate.

Glyoxylsäuredimethonanhydrid:

Sublimiert um 160° . Längliche Prismen und Platten. Keine Aggregate.