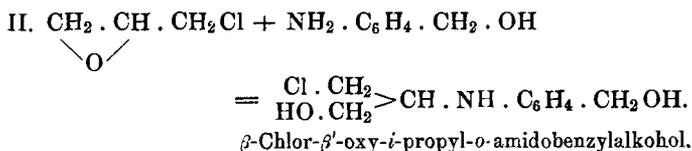
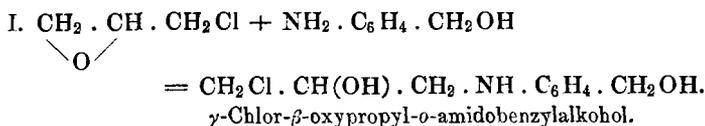


Die neue Substanz ist jedoch kein Chlorhydrat, da sie durch Behandlung mit Alkalien in der Kälte nicht verändert wird. Das Chlor ist vielmehr ziemlich fest gebunden und kann nur durch Behandlung mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat eliminiert werden. Die Reaction muss somit zwischen dem Aminrest der Base und der Aethylenoxydgruppe des Epichlorhydrins nach einer der beiden folgenden Gleichungen stattgefunden haben:



Zur Darstellung der Verbindung wird *o*-Amidobenzylalkohol mit der 2—3fachen Menge Epichlorhydrin ganz kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Additionsproduct langsam in aus Nadeln bestehenden, kleinen Kugeln oder Warzen aus, welche schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Erhitzt man längere Zeit, so resultiren syrupöse Producte, die nicht zum Krystallisiren zu bringen sind. Die Krystalle werden durch Waschen mit Lignoïn vom unangegriffenen Epichlorhydrin befreit und aus Benzol-Lignoïn umkrystallisirt. Es wurden so weisse, flache, bei 95° schmelzende Nadeln erhalten, welche nicht unzersetzt verflüchtigt werden können und sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{ClNO}_2$.

Procente: C 55.68, H 6.49, Cl 16.47.

Gef. » » 55.63, » 6.72, » 16.24.

203. M. Apel und B. Tollens: Ueber mittels Formaldehyd aus Aldehyden und Ketonen synthetisch gewonnene mehrwerthige Alkohole.

(Eingegangen am 14. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns (T.) in Gemeinschaft mit Wigand¹⁾ über einen bei Gegenwart von Kalk und viel Wasser aus Acetaldehyd mit Formaldehyd entstehenden vier-

¹⁾ Tollens u. Wigand, Ann. d. Chem. 265, 316; s. a. Rave, ebendas. 276, 58.

werthigen Alkohol mit 5 Atomen Kohlenstoff, den Penta-Erythrit, berichtet und später mit Rave¹⁾ über eine Alkoholsäure aus Formaldehyd und Lävulinsäure. Aehnliche mehrwerthige Alkohole hat Hosaeus²⁾ aus Formaldehyd und Propionaldehyd und aus Formaldehyd und Brenztraubensäure erhalten; mit Propionaldehyd entsteht ein dreiwertiger Alkohol mit 5 Atomen Kohlenstoff, das Penta-Glycerin, und mit Brenztraubensäure entsteht das Lacton einer einbasischen fünfwerthigen Säure.

Wie (Ann. d. Chem. 276, 82) von Tollens erläutert wurde, ist in allen diesen Fällen die Reaction die gleiche gewesen, stets sind mehrere Gruppen CH_2OH statt je eines Wasserstoffatoms eingetreten, und zwar ist immer der Wasserstoff des mit Formaldehyd in Reaction getretenen Aldehydes oder Ketones theilweise durch CH_2OH ersetzt worden.

Die Gruppe CH_2OH stammt aus dem zuerst entstandenen oder vorhanden gewesenem Formaldehyd-Hydrat, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, und letzteres hat Hydroxyl zur Verbindung mit dem obigen Wasserstoff abgegeben.

Es hat sich in allen Fällen gezeigt, dass statt Wasserstoff so viele CH_2OH -Gruppen eingetreten sind, wie die der Aldehydgruppe, COH , oder Ketongruppe, CO , benachbarten nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatome an Wasserstoffatomen besessen haben. So sind in den Acetaldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{COH}$, drei CH_2OH eingetreten, in den Propionaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ dagegen nur zwei CH_2OH , in die Brenztraubensäure, $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$, dagegen wieder drei CH_2OH , und in die Lävulinsäure, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ fünf CH_2OH .

Zugleich wird die Alkoholgruppe zu CH_2OH und die Ketongruppe zu CHOH hydrogenisirt.

Um diese Gesetzmässigkeit weiter zu prüfen, haben wir Formaldehyd auf zwei weitere zu den Aldehyden oder Ketonen der Fettsäure-Reihe gehörende Stoffe, den Isobutyraldehyd und das Aceton, wirken lassen, und die obige Regel ist, wie wir es erwarteten, völlig bestätigt worden, denn der Isobutyraldehyd, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{COH}$, ist in $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ oder das Pentaglycol, und das Aceton, CH_3COCH_3 , ist in das Anhydrid von $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$,

also von einem siebenwerthigen Alkohol mit neun Kohlenstoffatomen (Anhydro-Ennea-Heptit) umgewandelt worden.

a) Penta-Glycol.

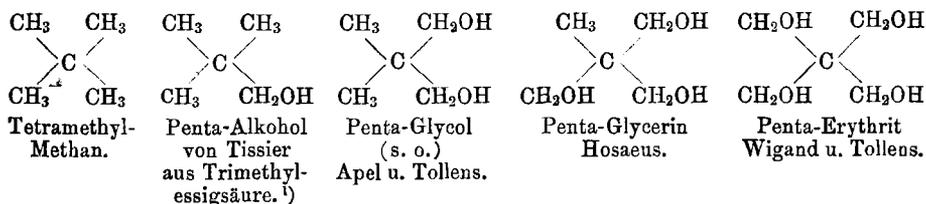
Beim Zusammenstellen und schliesslichen Erwärmen von Isobutyraldehyd (von Kahlbaum), Formaldehyd, Wasser und

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 69.

²⁾ Ann. d. Chem. 276, 75, 79.

Kalk erhielten wir Flüssigkeiten, welche nach dem Entfernen des Kalkes durch Oxalsäure, Eindampfen und Destilliren im Vacuum eine bald erstarrende Flüssigkeit lieferten.

Die durch neue Destillation, durch Krystallisiren und Pressen gereinigten Krystalle sind $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot (\text{CH}_2\text{OH})_2$, also das Glycol des Kohlenwasserstoffs $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ und der Schlussstein einer Reihe, welche von $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ zu $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ führt.



Das Penta-Glycol schmilzt bei 120° und siedet im Vacuum bei circa 110° .

Sein Diacetat ist flüssig und siedet im Vacuum bei circa 85° .

Sein Dibenzoat bildet bei 53° schmelzende Krystalle.

b) Anhydro-Ennea-Heptit.

Die schon vor langer Zeit von Dr. F. Mayer²⁾ untersuchte, beim Zusammenstellen von Formaldehyd, Aceton, Kalk und Wasser entstandene, von Kalk befreite, eingedampfte, dicke Flüssigkeit hatte nach $1\frac{1}{2}$ Jahren dem Einen von uns einige Krystalle geliefert.

Als wir den Versuch wiederholten, erhielten wir nach Einimpfung von etwas jener Krystalle in die von uns erhaltenen Syrupe schneller mehr oder weniger von krystallinischen Abscheidungen, welche durch Abpressen oder auf porösem Thon reiner gewonnen wurden und durch Umkrystallisiren hübsche Krystalle von 156° Schmp. und der Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_6$ lieferten.

Diese Substanz ist ein Anhydrid des siebenwertigen Alkohols,
 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$
 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_7$, oder CHOH , und sie muss, da bei der Anhydrisirung
 $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$

zwei Hydroxylgruppen unwirksam gemacht werden, fünfwerthig sein.

In der That bestätigt dies die Zusammensetzung des krystallisirten Penta-Acetates, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_5$, Schmp. 84° .

Mit Benzoylchlorid und Natron entsteht das Tetrabenzoat, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_4$, Schmp. $153 - 154^\circ$.

Es sind also die Resultate auch dieser Versuche in völligem Einklange mit den oben entwickelten Regeln.

Wir sind jetzt beschäftigt, die Einwirkung von Formaldehyd auf noch andere aldehydische oder ketonartige Stoffe bei Gegenwart

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] 29, p. 321.

²⁾ Ann. d. Chem. 265, 340.

