

abgekühlt hat, und nun noch zwei Stunden unter Rückfluss kocht; die Isolirung des Ecgoninmethylesters erfolgt genau so wie bei der Anwendung von Schwefelsäure. Der Ester wurde in annähernd theoretischer Ausbeute erhalten und durch das salzsaure Salz gereinigt, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, den von Einhorn und Klein¹⁾ angegebenen Schmelzpunkt 212° zeigte. Im Vacuum lässt sich der Ecgoninmethylester in der Hauptmenge unzersetzt destilliren, er siedet bei einem Druck von 15 mm bei 177°.

Wendet man statt des Methylalkohols bei dem beschriebenen Verfahren für die Spaltung der Nebenalkaloide Aethylalkohol an, so erhält man in Folge einer Massenwirkung statt des Ecgoninmethylesters den Ecgoninäthylester. Eine ähnliche Beobachtung haben Einhorn und Konek de Norwall²⁾ schon gemacht, als sie R-Ecgoninmethylester mit äthylalkoholischem Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzen, wobei derselbe ebenfalls in R-Ecgoninäthylester übergeht. Wir können dem noch hinzufügen, dass auch das Cocaïn quantitativ in sein höheres Homologes, das Cocäthylin, übergeführt wird, wenn man eine mit Salzsäuregas gesättigte äthylalkoholische Cocaïnlösung etwa zwei Stunden lang zum Sieden erhitzt.

289. Emil Fischer: Ueber zwei neue Hexite und die Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit dem Bittermandelöl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vom Hexit sind zur Zeit 5 selbstständige stereoisomere Formen bekannt, die beiden optisch entgegengesetzten Mannite, die beiden Sorbite und der Dulcit. Da die Theorie 10 derartige Verbindungen voraussehen lässt, und die Kenntniss der fehlenden Glieder nicht allein für gewisse stereochemische Fragen, sondern auch für pflanzenchemische Studien nützlich zu sein scheint, so habe ich mich bemüht, noch einige derselben zu finden. Das ist zunächst für 2 Verbindungen der Dulcitgruppe gelungen. Die eine entsteht durch Reduction der *d*-Talose und ist dementsprechend *d*-Talit zu nennen; sie bildet selbst einen farblosen Syrup, liefert aber mit Bittermandelöl eine sehr charakteristische Tribenzalverbindung. Die zweite wird aus dem Dulcit erhalten. Bekanntlich entsteht bei der Oxydation des Mannits neben anderen Producten Fructose und diese liefert, wie ich gezeigt habe, bei der Reduction neben Mannit auch Sorbit. Man ist also

¹⁾ Diese Berichte 21, 3336.

²⁾ Diese Berichte 26, 969.

durch diese Reaction in Stand gesetzt, Mannit in Sorbit zu verwandeln. Auf die gleiche Art müsste es möglich sein, an jedem asymmetrischen Kohlenstoffatom eine räumliche Verschiebung von Hydroxyl und Wasserstoff zu bewirken, und ich hatte gehofft, durch Ausbildung des Verfahrens bei den mehrwerthigen Alkoholen und bei den Säuren der Zuckergruppe eine allgemeine Methode für die Gewinnung von Stereoisomeren zu finden. Das schien mir um so wichtiger, weil ich vermüthe, dass auf dem Wege im Pflanzen- und Thierleibe die Verwandlung des Traubenzuckers in Galactose, der Maltose in Milchsücker, oder allgemein gesprochen die Bildung stereoisomerer Zucker aus den ersten Producten der Assimilation stattfindet. Die Versuche sind aber in der Mehrzahl der Fälle an der Schwierigkeit gescheitert, die Reactionsproducte zu isoliren. Nur beim Dulcitol war das Resultat positiv; wenn man denselben mit Bleisuperoxyd und Salzsäure oxydirt und die hierbei gebildete Ketose alsbald wieder mit Natriumamalgam reducirt, so entsteht ein neuer Hexit, welcher durch die Benzalverbindung isolirt werden kann.

Ich halte diese Verbindung, welche optisch inactiv ist, wegen der grossen Aehnlichkeit der Benzalverbindungen und wegen der Abstammung vom Dulcitol für die racemische Form des Talits und werde sie deshalb *i*-Talitol¹⁾ nennen. Ihre Bildung würde genau der Umwand-

¹⁾ Zur Unterscheidung der optischen Isomeren habe ich die Zeichen *d*, *l*, *i* eingeführt. Dieselben sind vielfach angenommen, aber leider auch von einigen Fachgenossen willkürlich abgeändert worden. So hat Hr. Hantzsch (Grundriss der Stereochemie 1893) den Buchstaben *d* durch *r* (vom deutschen rechts) ersetzt. Ich bemerke dazu, dass es bisher allgemein für unzulässig gehalten wurde, wissenschaftliche Zeichen, welche für den internationalen Gebrauch bestimmt sind, einer lebenden Sprache zu entleihen.

Ferner hat Hr. Ladenburg (diese Berichte 27, 353) an Stelle von *i* dasselbe Zeichen *r*, welches aber bei ihm racemisch bedeutet, angewandt. Diesen Vorschlag würde ich selbst längst gemacht haben, wenn nicht folgendes Bedenken dagegen bestände. Sehr häufig lässt sich nicht entscheiden, ob eine optisch inactive Substanz eine wirkliche racemische Verbindung oder nur ein mechanisches Gemenge ist (vergl. diese Berichte 25, 1025). Durch das Zeichen *r* würde dann mehr ausgedrückt sein, als durch die Beobachtung festgestellt ist. Das trifft z. B. gerade für den Fall zu, wo Hr. Ladenburg das »*r*« anwendet; denn sein inactives Coniin ist flüssig und auf keine Weise als eine wirkliche Verbindung der beiden optischen Antipoden, welches der Traubensäure zu vergleichen wäre, charakterisirt.

Man könnte nun zu Gunsten des Ladenburg'schen Vorschlags noch anführen, dass bei Einführung von *r* das frei werdende *i* für die Bezeichnung der nicht spaltbaren inactiven Formen benutzt werden könnte, so dass also die 4 Arten der Weinsäure durch die Zeichen *d*, *l*, *r* und *i* unterschieden würden. Aber auch dieser Vortheil ist in Wirklichkeit viel geringer, als er auf den ersten Blick erscheint; denn in complicirteren Fällen reicht das

lung des Mannits in Sorbit entsprechen. Der endgültige Beweis für diese Auffassung wäre allerdings noch durch die Bereitung der Substanz aus den beiden optisch activen Formen des Talits zu erbringen. Das setzt aber die jedenfalls sehr mühsame Bereitung des *l*-Talits aus der schwer zugänglichen *l*-Galactonsäure voraus, wozu ich bisher nicht die Zeit gefunden habe.

Bildung der Oxymethylbrenzschleimsäure aus Galactonsäure.

Die als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Talits dienende Talonsäure wurde auf die früher beschriebene Weise aus der Galactonsäure durch Umlagerung mit Pyridin gewonnen¹⁾. Bei dieser Operation entsteht als Nebenproduct in geringer Menge eine andere Säure von der Formel $C_6H_6O_4$, welche früher der Beobachtung entgangen ist und welche als identisch mit der von Hill und Jennings²⁾ beschriebenen Oxymethylbrenzschleimsäure erkannt wurde. Dieselbe ist der rohen Talonsäure beigemischt, welche nach Abscheidung der Galactonsäure durch das Cadmiumsalz als basisches Bleisalz gefällt und aus dem letzteren durch Schwefelwasserstoff zurückgewonnen wird. Verdampft man diese saure Lösung zum Syrup, so scheidet sich beim Erkalten die Oxymethylbrenzschleimsäure in feinen Blättchen aus. Dieselben werden auf der Pumpe filtrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und die braune Masse mit heissem Aceton ausgelaugt. Aus dem mit Thierkohle behandelten Filtrat fällt bei guter Kühlung die Säure in wenig gefärbten Kryställchen aus, welche zur völligen Reinigung nochmals aus der 5fachen Menge Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt wurden. Für die Analyse diente ein farbloses Präparat, welches im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet war.

Analyse: Ber. für $C_6H_6O_4$.

Procente: C 50.70, H 4.22.

Gef. » » 50.48, » 4.30.

Beim raschen Erhitzen färbt sich die Substanz gegen 160° braun und schmilzt unter Gasentwicklung zwischen 165 und 170° . Hill und Jennings geben zwar als Schmelzpunkt ihres Productes 162 bis 163° an, aber diese Differenz ist bedeutungslos, da bei zersetzlichen Substanzen bekanntlich der Schmelzpunkt mit der Art des Erhitzens

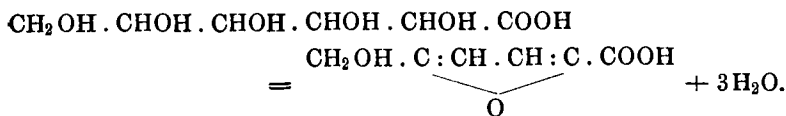
Zeichen *i* in dem Sinne nicht mehr aus, da z. B. schon bei den Trioxylglutarsäuren 2 und bei den Pentoxypimelinsäuren sogar 4 solcher inactiven Isomeren existiren. Nach alledem scheint es mir richtig zu sein, wenn man überhaupt derartige Zeichen verwenden will, vorläufig die einmal eingeführten Buchstaben *d*, *l*, *i* beizubehalten.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3622.

²⁾ Proceedings of the American Academy 1892, 209.

erheblich schwankt. In der That ergab der directe Vergleich der beiden Säuren, wofür mir Hr. Hill in freundlichster Weise eine Probe seines Präparats zur Verfügung stellte, sowohl im Schmelzpunkte wie in den übrigen äusseren Eigenschaften volle Uebereinstimmung.

Die Bildung der Oxymethylbrenzschleimsäure aus der Galactonsäure erfolgt nach dem Schema



und entspricht der Entstehung der Dehydroschleimsäure aus der Schleimsäure oder der Verwandlung der Aldopentosen in Furfurol. Am meisten aber erinnert sie an die früher¹⁾ kurz erwähnte Verwandlung der Arabonsäure in Brenzschleimsäure, welche unter denselben Bedingungen erfolgt.

d - T a l i t .

Die aus dem Brucinsalz regenerirte Talonsäure verwandelt sich beim Abdampfen ihrer wässrigen Lösung fast vollständig ins Lacton, welches schliesslich als fast farbloser Syrup übrig bleibt. Um daraus den Talit zu gewinnen, löst man in der 10fachen Menge eiskalten Wassers und reducirt mit Natriumamalgam zunächst in schwach schwefelsaurer Lösung, bis wenig Wasserstoff mehr fixirt wird. Dabei entsteht zuerst der Zucker, welcher aber weiter in den sechswertigen Alkohol übergeht. Schliesslich führt man die Reduction in schwach alkalischer Lösung zu Ende, d. h. bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr verändert. Die gesammte Menge des hierzu erforderlichen 2½ procentigen Natriumamalgams beträgt ungefähr das 50fache der angewandten Talonsäure. Die mit Schwefelsäure genau neutralisirte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft und in die 16fache Menge heissen absoluten Alkohol eingegossen. Das Filtrat hinterlässt beim Verdampfen einen Syrup, welcher mit wenig absolutem Alkohol ausgekocht wird. Dabei bleibt talonsaures Natrium zurück und das Filtrat giebt beim Verdampfen den Talit wieder als farblosen, schwach süss schmeckenden Syrup, dessen Menge ungefähr 40 pCt. der angewandten Talonsäure beträgt. Derselbe ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich. Charakteristisch für ihn ist die Benzalverbindung. Um dieselbe zu bereiten, löst man 1 Theil Syrup in 2 Theilen 50 procentiger Schwefelsäure, fügt 2 Theile Benzaldehyd zu und mischt durch kräftiges Schütteln. Nach einigen Stunden beginnt die Kry-

¹⁾ E. Fischer und Piloty, diese Berichte 24, 4216.

stallisation der Benzalverbindung. Dieselbe wird nach 2 Tagen filtrirt und erst mit Wasser, dann mit Aether und schliesslich wieder mit Aether gewaschen. Ihre Menge beträgt etwa das Doppelte des angewandten syrupförmigen Talits. Zur Reinigung wird sie in etwa 400 Theilen kochendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sie sich daraus in feinen farblosen Nadeln ab, welche die Zusammensetzung eines Tribenzalhexits, $C_6H_8O_6(CH \cdot C_6H_5)_3$, haben.

Analyse: Ber. Procente: C 72.64, H 5.83.
Gef. » » 72.32, » 5.74.

Der durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol gereinigte Tribenzalalit beginnt bei 200° zu sintern und schmilzt vollständig bis 206° (corr. 210°). In Wasser ist er unlöslich und selbst von siedendem Alkohol verlangt er mehr als die 500fache Menge. In allen diesen Eigenschaften gleicht er auffallend dem ebenso zusammengesetzten Tribenzalmanнит, so dass beide Verbindungen leicht verwechselt werden können. Das beste Mittel sie zu unterscheiden, ist ihre Rückverwandlung in Hexit.

Zu dem Zweck wird die Tribenzalverbindung mit der 50fachen Menge 5procentiger Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Alkohol bis zur völligen Lösung am Rückflusskühler erhitzt, dann der Alkohol und der Benzaldehyd weggekocht, die Schwefelsäure zuerst mit Baryumhydroxyd und zuletzt der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt. Der beim Verdampfen bleibende Syrup wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung abermals eingedampft. Der so gewonnene *d*-Talıt bildet einen farblosen zähen Syrup, welcher in Wasser und Alkohol leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich ist und auch bei monatelangem Stehen nicht krystallisirte. Sein Drehungsvermögen ist gering. Die ungefähr 10procentige wässrige Lösung drehte im 1 dcm-Rohr 0.23° nach rechts. Durch Zusatz von Borax und Alkali wird die Drehung umgekehrt. So gab eine annähernd 10procentige Lösung, welche bei Zimmertemperatur mit Borax gesättigt und mit Natronlauge alkalisch gemacht war, im 1 dcm-Rohr eine Drehung von 0.55° nach links. Diese Zahlen können zur Orientirung dienen, dürfen aber nicht als genau betrachtet werden, da das exacte Abwägen des syrupösen Talits nicht möglich war.

Oxydation des Dulcits.

Für die Versuche diente ein reines Präparat, welches aus dem käuflichen Product durch wiederholtes Umkrystallisiren aus der vierfachen Menge heissem Wasser dargestellt war. Eine Lösung von 5 g in 100 ccm warmem Wasser wurde durch Eis rasch abgekühlt und ehe Krystallisation erfolgte, mit 20 g gefälltem Bleisuperoxyd versetzt. Zu dem Gemenge, welches zweckmässig in einer verschliessbaren Flasche bereitet wird, gab man sofort eine Mischung aus 9 ccm

Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 und der gleichen Menge Wasser in mehreren Portionen und im Laufe von 30—40 Minuten. Durch häufiges Umschütteln wurde die Reaction unterstützt und gleichzeitig die Temperatur durch Eintauchen in Eiswasser zwischen 10—20° gehalten. Schliesslich liess man das Ganze mehrere Stunden stehen, bis der anfänglich auftretende Geruch nach Chlor verschwunden war. Die filtrirte Flüssigkeit reducirte jetzt so stark, als wenn sie 2.2 g Traubenzucker enthielt. Nachdem die kleine Menge des in Lösung gebliebenen Bleis durch Schwefelsäure entfernt war, wurde das Filtrat mit Natronlauge nahezu neutralisirt und nun mit 2½ procentigem Natriumamalgam in der üblichen Weise unter fortwährendem Schütteln reducirt. Dabei ist es vortheilhaft, anfangs die Lösung durch häufigen Zusatz von Schwefelsäure stets schwach sauer zu halten. Nachdem auf diese Weise 100 g Amalgam verbraucht und die Reduction grösstentheils schon bewerkstelligt war, setzte man die Behandlung mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung fort, bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung beim Kochen kaum mehr veränderte. Wie bei allen Ketosen geht die Reduction auch hier rasch von Statten. Sie beansprucht bei starkem Schütteln kaum mehr als ½ Stunde. Die vom Quecksilber getrennte Lösung wurde neutralisirt, mit Thierkohle geklärt, das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, bis eine reichliche Krystallisation stattgefunden hatte und dann in etwa 200 ccm siedenden absoluten Alkohol eingetragen. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten ziemlich viel Dulcitol ab. Der Rest desselben krystallisirte beim Verdampfen der Mutterlauge. Als der hierbei resultirende Krystallbrei mit wenig heissem absolutem Alkohol ausgelaut und das Filtrat verdampft wurde, blieb ein klarer schwach gelber Syrup, welcher in Alkohol leicht löslich war und Fehling'sche Flüssigkeit kaum reducirte. Seine Menge betrug bei verschiedenen Versuchen etwa 1 g. Aus demselben lässt sich der vorhererwähnte Hexit durch die Benzalverbindung isoliren. Zu dem Zweck wurde der Syrup in der doppelten Menge 50 procentiger Schwefelsäure gelöst, dann die gleiche Menge Bittermandelöl zugefügt und durch häufiges kräftiges Schütteln mit der wässrigen Flüssigkeit möglichst gemischt. Nach einigen Stunden beginnt in der Regel die Krystallisation der Benzalverbindung, zuweilen erfolgt dieselbe viel langsamer. Das Product wird nach 1—2 Tagen filtrirt, mit Wasser und Aether gewaschen und aus ziemlich viel heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt nur 2—3 pCt. des angewandten Dulcits.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_6(CHC_6H_5)_3$.

Procente: C 72.64, H 5.83.

Gef. » » 72.42, » 6.23.

Die Verbindung schmilzt bei 205—206° (corr. 210°). Sie ist in Wasser und Aether fast unlöslich. Am besten wird sie, wie schon erwähnt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worin sie auch noch recht schwer löslich ist und aus welchem sie beim Erkalten in feinen farblosen Nadeln ausfällt.

Zur Gewinnung des Hexits wurde die Benzalverbindung mit der 50 fachen Menge 5 proc. Schwefelsäure und der 5 fachen Menge Alkohol zur Beschleunigung des Processes am Rückflusskühler gekocht, bis klare Lösung erfolgte. Bei 1 g Substanz dauerte die Operation ungefähr 1 Stunde. Aus der Lösung wurde zunächst die Schwefelsäure durch Barythydrat und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure gefällt, dann das Filtrat verdampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen.

Beim abermaligen Verdampfen blieb der reine Hexit als farbloser süß schmeckender Syrup, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether dagegen sehr schwer löslich ist. Nach zweimonatlichem Stehen über Schwefelsäure begann derselbe Krystalle abzuscheiden und erstarrte dann beim Umrühren in kurzer Zeit fast vollkommen. Löst man dieses Präparat in heissem Essigäther, wovon ziemlich viel nöthig ist und trägt in die abgekühlte Flüssigkeit ein Kryställchen ein, so scheidet sich der grössere Theil sehr rasch in Krystallen aus. Durch Wiederholung der Operation wurde der *i*-Talit in feinen vielfach concentrisch zusammengelagerten Nadeln erhalten, welche bei 66—67° schmelzen und sowohl in Wasser wie in warmem Alkohol sehr leicht löslich sind.

Da der Tribenzaltalit dem entsprechenden Derivat des gewöhnlichen Mannits zum Verwechseln ähnlich ist, so hielt ich ihn anfangs für die inactive Form desselben und stellte deshalb zum Vergleich die Benzalverbindung des *i*-Mannits dar. Dieselbe entsteht sehr leicht unter denselben Bedingungen, wie die *d*-Verbindung, wenn man die Lösung von *i*-Mannit in der dreifachen Menge Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzaldehyd kräftig schüttelt. Aus viel heissem Alkohol mehrmals umkrystallisirt schmilzt sie bei 190—192°, also erheblich niedriger, wie die *d*-Verbindung. Durch mehrstündiges Kochen mit 20 Th. 5 proc. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Bittermandelöl und etwas Alkohol wird sie langsam in *i*-Mannit zurückverwandelt, welcher leicht rein darzustellen ist. Die Bestimmung seines Schmelzpunktes ist dann das beste Mittel, um ihn vom *i*-Talit zu unterscheiden.

Benzalverbindungen der mehrwertigen Alkohole.

Das erste acetalartige Derivat eines mehrwerthigen Alkohols ist von Wurtz¹⁾ aus Aethylenglycol und Acetaldehyd durch langes Er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 120, 328.

hitzen auf 100° dargestellt worden. Nach demselben Verfahren haben Harnitzky und Menshutkin¹⁾ die Verbindungen des Glycerins mit dem Acet-, Valer- und Benzaldehyd bereitet, von welchen allerdings die letztere, wie später gezeigt wird, sehr unrein gewesen sein muss. Alle diese Verbindungen sind überaus leicht spaltbar und für die betreffenden Alkohole keineswegs charakteristisch. Ungleich interessanter und praktisch wichtiger sind die vor einigen Jahren von Meunier entdeckten Verbindungen des Bittermandelöls mit dem Mannit und Sorbit.

Sie entstehen leicht aus den Componenten bei Gegenwart von starker Salz- oder Schwefelsäure und scheiden sich, da sie in Wasser fast unlöslich sind, aus dem Reaktionsgemisch aus. Da sie ferner nach Meunier leicht in die Alkohole zurückverwandelt werden können, so bilden sie ein vorzügliches Mittel, um jene zu erkennen und von anderen Producten zu scheiden. Meunier hat selbst sein Verfahren benutzt, um Mannit und Sorbit in einigen Pflanzensäften nachzuweisen und den Sorbit als das Reductionsproduct des Traubenzuckers zu charakterisiren. Die Methode ist bald auch von anderer Seite benutzt worden und ich selbst habe wiederholt und zum letzten Mal bei den zuvor beschriebenen Versuchen Gelegenheit gehabt, ihre Vorzüge schätzen zu lernen. Infolgedessen ist das Verfahren auch noch auf andere hochwerthige Alkohole übertragen worden. So kennt man bis jetzt folgende Verbindungen mit Bittermandelöl:²⁾

Tribenzal-Mannit³⁾, Tribenzal-Talit, Monobenzal- und Dibenzal-Sorbit⁴⁾, Dibenzal-Persëit⁵⁾, Monobenzal- α -Glucoheptit⁶⁾, Dibenzal-Xylit⁷⁾, Dibenzal-Adonit⁸⁾.

Dazu kommt noch eine nur qualitativ beschriebene Benzalverbindung des α -Glucooctits⁹⁾ und endlich das oben erwähnte Monobenzalglycerin.

Mit Ausnahme des Monobenzal-Sorbit und des Benzal-Glycerins entstehen alle zuvor genannten Producte unter den gleichen Bedingungen. Um so auffälliger ist, dass ihre Zusammensetzung so sehr

¹⁾ Ann. d. Chem. 136, 126.

²⁾ Die ebenfalls von Meunier beschriebenen Verbindungen anderer Aldehyde mit dem Mannit sind im Folgenden nicht berücksichtigt.

³⁾ J. Meunier, Compt. rend. 106, 1425 u. 1732; 107, 910; 108, 408.

⁴⁾ J. Meunier, Compt. rend. 108, 148; 110, 577.

⁵⁾ Maquenne, Ann. chim. phys. [6] 19, 12.

⁶⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 270, 82.

⁷⁾ E. Fischer und Stahel, diese Berichte 24, 538 und Bertrand, Bull. Soc. Chem. [3], 5, 556.

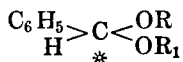
⁸⁾ E. Fischer, diese Berichte 26, 637.

⁹⁾ E. Fischer, Ann. d. Chem. 270, 99.

variirt, dass z. B. der Mannit 3, der Sorbit 2 und der ihm so nahe verwandte α -Glucoheptit nur eine Benzalgruppe fixirt. Da endlich Dulcit und Arabit unter denselben Umständen überhaupt kein krystallisirtes Product geben, so konnte man auf den Gedanken kommen, dass die Bildung acetalartiger Producte von der Configuration des Moleküls abhängig sei. Von diesem Gesichtspunkte aus schien es mir interessant, den Vorgang allgemeiner und eingehender zu untersuchen. Dabei hat sich nun ergeben, dass alle mehrwerthigen Alkohole von dem Glycerin an unter den richtigen Bedingungen durch Salzsäure mit dem Bittermandelöl verkuppelt werden können; aber der Unterschied in der Zusammensetzung der Producte bleibt bestehen, und dasselbe gilt von ihrer Beständigkeit gegen Säuren. So sind die Monobenzalverbindungen des Glycerins und Trimethylenglycols schon gegen verdünnte Salzsäure von Zimmertemperatur empfindlich, während der Tribenzalmannit damit längere Zeit gekocht werden muss, um in seine Componenten zu zerfallen; so liefert ferner der fünfwerthige Arabit nur eine Monobenzalverbindung, während der vierwerthige Erythrit und der Dulcit 2 Benzale aufnehmen. Für die Bildung der Acetalgruppe scheint es aber von keinem entscheidenden Einfluss zu sein, ob die Alkoholgruppen benachbart sind oder sich in β -Stellung befinden. Wie später gezeigt wird, liefert das Trimethylenglycol ebenso leicht wie Glycerin eine schöne, beständige Benzalverbindung und wenn auch beim Aethylen- und Propylenglycol die Reaction unter Mitwirkung von Salzsäure so wenig glatt verläuft, dass die Isolirung eines reinen Productes nicht gelang, so beweist doch der Versuch von Würtz, das auch hier unter etwas anderen Bedingungen ein Acetal entstehen kann.

Infolgedessen wird bei den Derivaten der höherwerthigen Alkohole schon die Structurfrage so complicirt, dass Betrachtungen über den Einfluss der Configuration auf die Bildung der Benzalverbindungen verfrüht erscheinen müssen.

Eine Beobachtung von speciellerem Interesse wurde bei dem Monobenzal- α -Glucoheptit gemacht. Statt der früher beschriebenen, bei 214° (corr. 218°) schmelzenden Form entsteht unter gewissen Bedingungen ein isomeres Product vom Schmelzpunkt 153 — 154° . Da dasselbe ausserordentlich leicht in die höher schmelzende Modification übergeht, liegt hier wahrscheinlich eine neue Art von Stereoisomerie vor, welche theoretisch auf folgende Art zu erklären ist. Da die 7 Hydroxyle des α -Glucoheptits ungleichartig sind, so wird das in der Benzalgruppe befindliche und mit Sternchen markirte Kohlenstoffatom



asymmetrisch und das System muss also in 2 Formen existiren.

Monobenzal- α -Glucoheptit, $C_7H_{14}O_7 : CH \cdot C_6H_5$.

Die stabilere, bei 214° schmelzende Form ist früher beschrieben¹⁾. Sie wurde aus dem Heptit mit Benzaldehyd und 50procentiger Schwefelsäure dargestellt. Bei diesem Verfahren entsteht nun, wie neuere Versuche ergeben haben, in der Regel zuerst die isomere Form; da dieselbe aber ausserordentlich leicht, z. B. schon beim Umkrystallisiren aus Alkohol in die andere übergeht, so ist sie früher der Beobachtung entgangen. Zur Bereitung dieser labilen Modification dient folgendes Verfahren: 3 g reiner gepulverter α -Glucoheptit werden in 6 ccm 50procentiger Schwefelsäure kalt gelöst und dann mit 3 g reinem Benzaldehyd unter Ausschluss des Tageslichtes und zeitweisem Kühlen mit Wasser stark geschüttelt. Nach 10 bis 15 Minuten wird die Masse durch Ausscheidung der Benzalverbindung fest; so lange muss das Schütteln fortgesetzt werden. Nach 12stündigem Stehen im Dunkeln wird das feste Product durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge möglichst getrennt, dann durch Verreiben mit wenig fünfprocentiger Natronlauge und Absaugen von der Schwefelsäure und durch dieselbe Behandlung mit Aether vom Bittermandelöl befreit. Schliesslich löst man durch kräftiges Schütteln in möglichst wenig Wasser von 50° und bringt das Product durch starke Abkühlung oder durch Verdunsten zur Krystallisation; alle diese Operationen werden am besten bei künstlicher Beleuchtung ausgeführt. Aber selbst bei dieser Vorsichtsmaassregel misslingt zuweilen aus Gründen, die nicht sicher ermittelt werden konnten, der Versuch und liefert den hochschmelzenden Körper.

Die labile Modification des Benzal- α -Glucoheptits schmilzt bei 153 — 154° (corr. 155 — 156°); für die Analyse wurde sie über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Bar. für $C_{14}H_{20}O_7$.

Procente: C 56.00, H 6.67.

Gef. » » 55.83, » 6.86.

Sie löst sich in ungefähr 4 Theilen kochendem Wasser, in kaltem Wasser ist sie viel schwerer, aber doch in merklicher Menge löslich. Im trocknen Zustande hält sie sich auch am Lichte wochenlang unverändert, mit Wasser befeuchtet verwandelt sie sich dagegen am Lichte im Laufe eines Tages zum grösseren Theil in die hochschmelzende Modification. Dieselbe Veränderung erfährt sie momentan beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Durch Kochen mit verdünnten Säuren werden beide Benzalverbindungen leicht in die Componenten gespalten. Verwendet man bei der Darstellung aus Heptit und Benzaldehyd statt der Schwefelsäure rauchende Salzsäure, so findet die Reaction ebenso rasch statt, lieferte aber bisher nur die hochschmelzende

¹⁾ a. a. O.

Form. Bei dieser Gelegenheit will ich eine Ungenauigkeit in den früheren Angaben über den hochschmelzenden Benzal- α -Glucoheptit berichtigen; derselbe ist zwar in kaltem Wasser ziemlich schwer, in kochendem aber ungefähr ebenso leicht löslich, wie die isomere Form, während er früher als in Wasser nahezu unlöslich bezeichnet wurde.

Dibenzal-Dulcit, $C_6H_{10}O_6(CH \cdot C_6H_5)_2$.

Während der Mannit und Sorbit aus der Lösung in rauchender Salzsäure oder 50 procentiger Schwefelsäure durch Schütteln mit Benzaldehyd ziemlich schnell als Benzalverbindungen gefällt werden und dadurch leicht aus Gemischen mit anderen organischen Substanzen isolirt werden können, liefert der Dulcit unter diesen Bedingungen kein unlösliches Product. Nichts destoweniger lässt sich auf diesem Wege eine Dibenzalverbindung in folgender Art bereiten. 4 g Dulcit werden in 15 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 gelöst und nach Zusatz von 7 g Benzaldehyd auf 0° abgekühlt; dabei löst sich der letztere, wodurch die Reaction sehr erleichtert wird. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte lässt man die salzsaure Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk bei niedriger Temperatur verdunsten; dabei scheidet sich der Dibenzal-Dulcit in Krystallen ab. Dieselben werden durch sorgfältiges Waschen mit kaltem Wasser zunächst von der Salzsäure, dann durch Aether vom anhaftenden Bittermandelöl und endlich durch Auslaugen mit warmem Wasser vom Dulcit befreit. Schliesslich wird das Product mehrmals aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Bequemer und in grösserer Menge erhält man dieselbe Substanz, wenn man das Wasser ganz vermeidet und trockne Salzsäure als wasserentziehendes Mittel benutzt. Zu dem Zwecke erhitzt man 4 g sehr fein gepulverten Dulcit mit 7 g Benzaldehyd auf dem Wasserbade, bis der grössere Theil gelöst ist und leitet dann unter allmählicher Abkühlung gasförmige Salzsäure ein, bis klare Lösung erfolgt und völlige Sättigung bei Zimmertemperatur eingetreten ist. Nach mehrstündigem Stehen wird die Salzsäure im Vacuum über Aetznatron oder Aetzkalk verdunstet, wobei die Masse durch Abscheidung des Dibenzal-Dulcits erstarrt. Nach dem Waschen mit Aether kann dieses Product direct aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{22}O_6$.

Procents: C 67.04, H 6.14.

Gef. » » 66.73, » 6.14.

Die Substanz schmilzt nicht ganz constant zwischen 215 und 220° (uncorr.) und färbt sich dabei schwach braun. Sie ist in heissem Wasser sehr wenig löslich, von heissem Alkohol verlangt sie ungefähr 60—70 Theile zur Lösung und krystallisirt daraus beim Erkalten in

feinen Nadeln. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie ziemlich rasch in die Componenten gespalten.

Monobenzal-Arabit, $C_5H_{10}O_5 : CH \cdot C_6H_5$.

Die Verbindung entsteht unter den gleichen Bedingungen, wie die vorhergehende. Für ihre Bereitung werden 5 g Arabit in 10 ccm starker Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit nach Zusatz von 4 g Benzaldehyd bei 0^0 mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Das klare schwach röthliche Gemisch bleibt einige Stunden bei 0^0 stehen und wird dann im abgekühlten Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk verdunstet. Nach 1—2 Tagen erstarrt der Rückstand krystallinisch. Das Product wird zunächst zur Entfernung der Salzsäure mehrmals mit wenig kaltem Wasser verrieben und abgesaugt, dann im Vacuum-Exsiccator getrocknet und schliesslich aus heissem Chloroform umkrystallisirt.

Man kann die Verbindung auch, wie es zuvor beim Dulcit beschrieben wurde, mit trockenem Benzaldehyd und gasförmiger Salzsäure darstellen; aber das Verfahren hat hier keine Vortheile vor der ersten Methode.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_5$.

Procente: C 60.0, H 6.67.

Gef. » » 59.63, » 6.73.

Der Benzal-Arabit schmilzt bei 150^0 (corr. 152^0); er ist in kaltem Wasser und Aether schwer, in heissem Wasser und Chloroform ziemlich leicht und in heissem Alkohol sehr leicht löslich. Von warmen verdünnten Mineralsäuren wird er alsbald zerlegt.

Dibenzal-Erythrit, $C_4H_6O_4 : (CH \cdot C_6H_5)_2$.

Die Verbindung entsteht überaus leicht, wenn man 1 Th. Erythrit in 3 Th. Salzsäure vom spec. Gew. 1.19 oder 50 procentiger Schwefelsäure löst und mit 2 Th. Benzaldehyd kräftig durchschüttelt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch durch Ausscheidung der krystallinischen Benzalverbindung. Das Product wird nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, filtrirt, dann sorgfältig mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist sehr gut.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{18}O_4$.

Procente: C 72.50, H 6.04.

Gef. » » 72.25, » 6.07.

Die Verbindung schmilzt bei $197-198^0$ (corr. $201-202^0$), sie ist selbst in heissem Wasser fast unlöslich und verlangt auch von siedendem Alkohol ungefähr 200 Th. zur Lösung. Beim Erkalten krystallisirt sie daraus in feinen Nadelchen. Sie entsteht so leicht und hat so charakteristische Eigenschaften, dass sie zur Erkennung und Abscheidung des Erythrits benutzt werden kann.

Benzal-Glycerin, $C_3H_6O_3 : CH.C_6H_5$.

Ein Product von obiger Formel ist unter dem Namen Benzo-Glyceral vor 30 Jahren von Harnitzky und Menschutkin¹⁾ beschrieben worden. Sie stellten dasselbe durch Erhitzen von Glycerin und Benzaldehyd auf 200° dar und isolirten es durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck. Da aber die Analyse ein erhebliches Deficit an Kohlenstoff ergab, so erklären die Autoren selbst ihr Präparat für unrein. In der That besitzt dasselbe wenig Aehnlichkeit mit dem reinen Benzal-Glycerin, welches schön krystallisirt und auf folgende Art gewonnen wird:

5 Th. Glycerin, welches durch Erhitzen auf 160° von Wasser befreit ist, werden mit 8 Th. reinem Benzaldehyd übergossen und dann bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Dabei erfolgt klare Mischung der vorher getrennten Flüssigkeiten und schwache Rothfärbung. Man lässt das Gemisch 3—4 Stunden bei 0° stehen und bringt es dann zum Verdunsten in den Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk. Abkühlung des Gefässes ist hier überflüssig. Nach einigen Tagen beginnt die Krystallisation, bis schliesslich der grösste Theil der Masse erstarrt. Die Krystalle werden durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem anhaftenden Oel befreit, dann in wenig warmem Aether gelöst und durch Zusatz von Petroläther unter Abkühlung wieder krystallinisch abgeschieden. Die so gewonnenen farblosen spiessigen Krystalle bestehen der Hauptmenge nach aus Benzal-Glycerin, enthalten aber in geringer Quantität ein höherschmelzendes und kohlenstoffärmeres Product, dessen Entfernung, allerdings mit erheblichem Verlust an Material, auf folgende Art gelingt: Man löst in der doppelten Menge reinem warmem Aether und lässt in einer Mischung aus Salz und Eis krystallisiren. Dabei fällt der höher schmelzende Körper mit einem grossen Theil des Benzalglycerins aus. Die Mutterlauge wird verdunstet und der Rückstand aus warmem Petroläther umkrystallisirt. Dieses Präparat schmolz bei 66° und besass genau die Zusammensetzung des Monobenzalglycerins.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$.

Procente: C 66.67, H 6.67.

Gef. » » 66.42, » 6.80.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether ausserordentlich leicht und auch in warmem Wasser ziemlich leicht löslich. Aus der gesättigten wässrigen Lösung scheidet sie sich in der Kälte sehr langsam in farblosen, meist sternförmig vereinigten Nadeln ab; durch starke Alkalien wird sie sofort gefällt. In reinem Zustande kann sie mit Wasser gekocht werden; sind aber nur Spuren von Säuren zugegen,

¹⁾ a. a. O.

so wird sie alsbald in die Componenten gespalten. Im Vacuum destillirt sie unzersetzt. Sie besitzt einen beissenden und schwach bitteren Geschmack. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass aus dem Producte, welches nach den Angaben von Harnitzky und Menschutkin dargestellt war, das feste Benzalglycerin auch durch Einimpfen von Krystallen nicht abgeschieden werden konnte. Es scheint deshalb wohl möglich, dass die beiden Präparate isomere Substanzen sind.

Benzal-Trimethylenglycol, $C_3H_6O_2 : CH \cdot C_6H_5$.

2 Th. Trimethylenglycol, welches nach den Angaben von Niederist¹⁾ leicht zu gewinnen ist, werden mit 4 Th. reinem Benzaldehyd übergossen und bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, bis klare Mischung erfolgt ist. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° lässt man im abgekühlten Vacuumexsiccator die Salzsäure verdunsten. Dabei trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von welchen die untere im Wesentlichen eine wässrige Lösung von Salzsäure und Glycol ist. Die obere Schicht wurde im Vacuum bei 14 mm Druck fractionirt; zuerst ging Wasser, dann bis 100° ziemlich viel Benzaldehyd über, und schliesslich destillirte gegen 125° ein Oel, welches bald erstarrte. Einmaliges Umkrystallisiren aus Petroläther genügt, um reines Benzal-Trimethylenglycol zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$.

Procente: C 73.17, H 7.32.

Gef. » » 72.92, » 7.44.

Die Substanz schmilzt bei 49—51° und krystallisirt aus Petroläther beim Abkühlen in farblosen Spiessen. Sie ist in Aether und Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser etwas leichter, in concentrirtem Alkali dagegen ausserordentlich schwer löslich. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig und riecht eigenthümlich und beissend. Mit Alkali und Phenylhydrazin kann sie in wässriger Lösung ohne Veränderung gekocht werden; dagegen wird sie durch warme, verdünnte Säuren wiederum ausserordentlich leicht gespalten.

Ihre Structur entspricht der Formel $CH_2 < \begin{matrix} CH_2O \\ CH_2O \end{matrix} > CH \cdot C_6H_5$.

Bei den vorstehenden Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. L. Ach und Dr. P. Rehländer unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

1) Monatshefte für Chemie 3, 838.