

355. **M. Schulz und B. Tollens: Ueber Verbindungen des Formaldehydes mit mehrwerthigen Alkoholen (Mannit etc.)**

(Eingegangen am 5. Juli, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Die Abhandlung von E. Fischer¹⁾ in dem letzten Hefte dieser Berichte über die Acetale der mehrwerthigen Alkohole mit Benzaldehyd veranlasst uns, die Resultate einer Untersuchung über die Einwirkung von Formaldehyd auf mehrwerthige Alkohole mitzuthemen, über welche wir schon vor einiger Zeit der chemischen Gesellschaft in Göttingen berichtet haben.

Der Formaldehyd, CH_2O , ist bekanntlich ein sehr reactionsfähiger Körper, und er wird, seitdem er durch die Arbeiten von Loew und Anderen sowie dem Einen von uns leicht in grösseren Mengen zu gewinnen ist, und besonders, seitdem er ein Handelsproduct ist, vielfach zu Synthesen verwandt.

Die Reactionen des Formaldehydes mit Wasserstoff haltenden Körpern sind besonders von zweierlei Art: in verdünnter Lösung und bei Gegenwart von Kalk oder Baryt verhält er sich wie Methylenglycol, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, dessen eine Hydroxylgruppe mit Wasserstoff der betreffenden beigemengten Stoffe unter Wasserbildung reagirt, so dass CH_2OH resultirt, welches seinerseits die Stelle des genannten Wasserstoffs einnimmt (s. Apel und Tollens²⁾); in zahlreichen anderen Fällen, reagirt dagegen der Formaldehyd wie andere Aldehyde, indem der Sauerstoff desselben mit 2 H der beigemengten Körper H_2O bildet und Methylen, CH_2 , statt des Wasserstoffs eintritt (s. z. B. Wellington und Tollens³⁾). Zu den letztgenannten Reactionen gehören die jetzt von uns bearbeiteten.

Erwärmt man Mannit, Sorbit, Glycerin u. s. w. mit concentrirter Formaldehydlösung und concentrirter Salzsäure, so verbindet sich der Sauerstoff des Formaldehydes mit je 2 Hydroxylwasserstoffatomen jener Alkohole, und Methylen tritt an deren Stelle, so dass sich Acetale des Formaldehydes bilden. Die Reaction ist somit ganz analog der bei Bildung der Benzacetale nach Meunier⁴⁾ und nach Fischer⁵⁾ eintretenden.

Mit den 6werthigen Alkoholen Mannit und Sorbit entstehen auf diese Weise Tri-Formacetale, mit dem 5werthigen Alkohol Adonit⁶⁾ entsteht ein Di-Formacetal, indem eine Hydroxylgruppe intact und reactionsfähig bleibt, mit dem 4werthigen Pentaerythrit entsteht ein Di-Formacetal, und mit dem 3werthigen Glycerin

1) Diese Berichte 27, 1524.

2) Diese Berichte 27, 1087.

3) Diese Berichte 17, 657, 18, 3309.

4) Meunier, Ann. chim. phys. [6] 22, 412.

5) l. c.

6) E. Fischer, diese Berichte 26, 633.

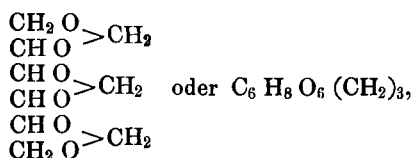
bildet sich ein Mono-Formacetal, in welchem das dritte Hydroxyl des Glycerins noch vorhanden ist. Das 2werthige Glycol wird ein Mono-Formacetal liefern, und von einigen einwerthigen Alkoholen sind die gewöhnlichen Formacetale (Methylal etc.) bekannt.

Wir haben Mannit u. s. w. mit gleichen Gewichten oder etwas mehr an 40procentiger Formaldehydlösung (von Mercklin und Lösekann) und gleichen Gewichten an concentrirter Salzsäure 1 bis 1½ Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheiden sich bei Mannit, Sorbit, Adonit schneller oder langsamer die gebildeten Acetale ab, welche nach einem Tage oder auch nach einer Woche durch Absaugen und Umkrystallisiren rein gewonnen werden.

Beim Penta-Erythrit scheidet sich nichts ab, das Formacetal lässt sich jedoch durch Ausschütteln mit Aether, in welchem dies Acetal leicht löslich ist, gewinnen.

Das Formacetal des Glycerins lässt sich nach dem Abscheiden mit kohlenurem Kali und Aether durch fractionirte Destillation oder aber, wengleich weniger gut, durch directe fractionirte Destillation der ursprünglichen Mischung gewinnen.

Mannit-Tri-Formacetal,



bildet bei 227° schmelzende Nadelchen, welche in Wasser, Alkohol und Aether ziemlich schwer, in Chloroform aber leicht löslich sind, und welche aus 50procentigem Alkohol sich umkrystallisiren lassen. Es ist optisch activ und dreht stark links.

Sorbit-Tri-Formacetal, $\text{C}_6 \text{ H}_8 \text{ O}_6 (\text{CH}_2)_3$,

ist analog der Mannitverbindung. Es scheidet sich langsamer als das Mannitderivat ab, hat aber ähnliche Eigenschaften. Schmp. 206°. Es dreht stark links.

Adonit-Di-Formacetal, $\text{C}_5 \text{ H}_7 \text{ O}_4 (\text{CH}_2)_2 \text{ OH}$,

scheidet sich erst im Laufe mehrerer Tage aus der Mischung von Adonit, Formaldehyd und Salzsäure ab und ist leichter löslich als die Mannit- und Sorbit-Formacetale.

Es schmilzt bei 145° und lässt sich leicht im Vacuum sublimiren.

Nach den Analysen sind 2 Methylengruppen und 1 OH darin, und dies ist durch die Analysen eines nach Baumann's Verfahren

mit Benzoylchlorid und Natronlauge hergestellten Benzoates, $C_5 H_7 O_4 (CH_2)_2 O \cdot C_7 H_5 O$, bestätigt worden.

Das Benzoat bildet Nadelchen von 104° Schmp.

Penta-Erythrit-Di-Formacetal, $C_5 H_8 O_4 (CH_2)_2$.

Schüttelt man die erwärmt gewesene Mischung von Penta-Erythrit, Formaldehyd und Salzsäure mit Aether aus, so erhält man beim Verdunsten des letzteren grosse Krystalle des Formacetales, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und die obige Zusammensetzung besitzen. Schmp. 50° (bei 45° beginnt geringes Erweichen).

Auch der Erythrit scheint eine ähnliche Verbindung zu liefern, denn wir erhielten auf analoge Weise lange Nadeln, doch haben wir diese noch nicht näher untersucht.

Glycerin-Formacetal, $C_3 H_5 O_2 (CH_2) OH$.

Auf die oben beschriebene Weise, besonders mittels kohlen-saurem Kalium und Aether, erhält man eine constant bei $191-193^{\circ}$ siedende Flüssigkeit, welche nach den Analysen noch ein OH enthält, und welche mit Benzoylchlorid und Natronlauge das

Benzoat, $C_3 H_5 O_2 (CH_2) O \cdot C_7 H_5 O$,

in bei ca. 70° schmelzenden Krystallen, welche in Wasser schwer, in Aether leicht löslich sind, liefert.

Wie es scheint, existirt auch ein isomeres Glycerin-Formacetal, welches ein flüssiges Benzoat giebt.

Wir sind beschäftigt, diese und noch andere Formacetale weiter zu untersuchen, und werden das Genauere in den Annalen der Chemie mittheilen.

356. Georg W. A. Kahlbaum und C. G. von Wirkner: Zur Prüfung von Hrn. Dühring's Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen.

(Eingegangen am 7. Juli.)

Auf Seite 1386 dieses Jahrgangs dieser Berichte hat Georg W. A. Kahlbaum eine von ihm construirte, selbstthätige, stetig wirkende Quecksilberpumpe für chemische Zwecke beschrieben und zum Schlusse eine Tabelle der mit Hülfe dieser Pumpe von uns bestimmten Siedepunkte des Benzols und einer Reihe von Benzolderivaten gegeben und Folgendes hinzugefügt: »Ich enthalte mich auch hier jeder theoretischen Folgerung, wie nahe eine solche auch be-