

welcher bitter ist, der überraschend leichten Sublimirbarkeit, welche zur Reinigung der Verbindung benutzt werden kann, und der leichten Spaltbarkeit durch Säuren; denn auch hier genügte 1stündiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge Salzsäure von 0.1 pCt. auf 100°, um völlige Spaltung in Glucose und Aceton zu bewirken.

Optische Bestimmung: Eine wässrige Lösung von 4.932 pCt. Gehalt, welche das spec. Gew. 1.008 besass, drehte im Zweidecimeter-Rohr 1.84 nach links, woraus sich die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -18.5^\circ$  berechnet.

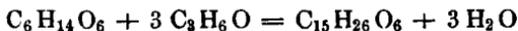
Von Hefeninfus und Emulsin wird das Glucosediaceton ebenso wenig wie die Acetonderivate der Fructose, Arabinose und Rhamnose gespalten.

Bei der Ausführung obiger Versuche bin ich von Hrn. Dr. P. Rehländer und zum Schluss auch von Hrn. Dr. G. Pinkus unterstützt worden. Ich sage beiden Herren für die eifrige und geschickte Hilfe besten Dank.

#### 234. Emil Fischer: Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit den Ketonen.

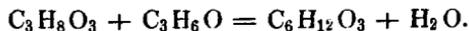
(Vorgetragen in der Sitzung vom 29. April vom Verfasser.)

Verbindungen der mehrwerthigen Alkohole mit den Aldehyden sind in grosser Zahl bekannt<sup>1)</sup>. Einige derselben entstehen beim blossen Erhitzen der Componenten, die übrigen wurden mit Hilfe von starken Säuren bereitet. Beide Methoden lassen sich, wie es scheint, bei den Ketonen nicht anwenden; dagegen gestattet die Benutzung der sehr verdünnten Salzsäure, deren starke, wasserentziehende Wirkung in der vorigen Mittheilung dargelegt ist, auch hier die Combination mit den mehrwerthigen Alkoholen. So nimmt der Mannit drei Moleküle Aceton auf und verwandelt sich nach der Gleichung:



in eine Verbindung, welche ich Triaceton-Mannit nennen will.

Unter denselben Bedingungen vereinigen sich Glycerin und Aceton nach der Gleichung:



Das Aceton ist in diesen Substanzen sehr locker gebunden, denn dieselben werden von verdünnten Säuren leichter als die entsprechenden Verbindungen der Aldehyde in die Componenten ge-

<sup>1)</sup> Die einschlägige Literatur ist in diesen Berichten 27, 1530 angegeben.

spalten. Bemerkenswerth ist auch die grosse Flüchtigkeit dieser neuen Acetonderivate. Die Reaction scheint für die meisten mehrwerthigen Alkohole gültig zu sein. Die Acetonderivate des Dulcits und Erythrits krystallisiren wie die Mannitverbindungen und werden von Hrn. Speier genauer untersucht. Nur beim Aethylenglycol konnte bisher ein derartiges Product nicht isolirt werden.

Aehnlich dem Aceton scheinen auch die kohlenstoffreicheren Ketone zu wirken, nur wird hier die Reaction durch die geringe Löslichkeit der mehrwerthigen Alkohole erschwert. Um feingepulverten Mannit z. B. in der 25fachen Menge Methyläthylketon, das 1 pCt. Salzsäure enthält, aufzulösen, war hundertstündiges Schütteln nöthig. Rascher geht die Combination desselben mit dem Acetessigäther, wobei eine in Alkali unlösliche, ölige Verbindung entsteht, welche beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure Mannit regenerirt.

#### Triaceton-Mannit.

Schüttelt man 1 Theil feingepulverten Mannit mit 10 Theilen käuflichem, aber getrocknetem Aceton, welches 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, bei gewöhnlicher Temperatur, so geht derselbe im Laufe von einigen Stunden in Lösung und nach weiteren 12 Stunden ist die Triacetonverbindung in reichlicher Menge entstanden. Man kann dieselbe durch Ausfällen mit Wasser direct isoliren, aber die Ausbeute wird besser, wenn man erst die Salzsäure mit gepulvertem Bleicarbonat neutralisirt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft. Dabei bleibt der Triacetonmannit als schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches beim Erkalten bald erstarrt. Zur Reinigung wird das Product in Alkohol gelöst und durch Wasserzusatz wieder abgeschieden. Es krystallisirt in feinen farblosen Prismen, die manchmal zu eigenthümlich gezackten Gebilden vereinigt sind und, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}O_6$  haben:

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{26}O_6$ .

|      |             |       |       |      |      |
|------|-------------|-------|-------|------|------|
|      | Procente: C | 59.6, | H     | 8.6. |      |
| Gef. | »           | »     | 59.6, | »    | 8.7. |

Die Verbindung schmeckt sehr bitter und schmilzt bei  $68-70^{\circ}$ ; in kleinerer Menge destillirt sie unzersetzt und verflüchtigt sich auch in reichlichem Maasse mit Wasserdämpfen. Sie löst sich selbst in heissem Wasser recht schwer, dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Essigester.

Eine Lösung in absolutem Alkohol von 9.582 pCt. Gehalt, welche das specifische Gewicht 0.811 besass, drehte bei  $20^{\circ}$  im 2 dm-Rohr  $1.95^{\circ}$  nach rechts, woraus sich die specifische Drehung  $[\alpha]_D^{20} = +12.5^{\circ}$  berechnet. Eine zweite Bestimmung ergab  $12.4^{\circ}$ .

Erwärmt man den Triacetonmannit mit der 20fachen Menge Salzsäure von 0.5 pCt. auf dem Wasserbad, so löst er sich beim öfteren

Umschütteln in 5 Minuten völlig auf und wird glatt in die Componenten gespalten; die von der Salzsäure befreite Flüssigkeit hinterlässt den entstandenen Mannit beim Verdampfen sofort als farblose Krystallmasse.

Acetonglycerin,  $C_3H_6O_3 : C(CH_3)_2$ .

1 Theil bei  $160^\circ$  entwässertes Glycerin wird mit 5 Theilen gewöhnlichem trockenem Aceton, welches 1 pCt. Salzsäure enthält, vermischt und das Gemenge 20 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Dann entfernt man die Salzsäure durch Schütteln mit feingepulvertem Bleicarbonat, verdampft das Filtrat auf dem Wasserbade und destillirt den Rückstand am besten im luftverdünnten Raum. Bei dem Druck von 31 mm kocht es ungefähr bei  $104\text{--}106^\circ$  und bei  $10\text{--}11$  mm bei  $82\text{--}83^\circ$ . Die Ausbeute beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten Glycerins; das unveränderte Glycerin bleibt bei der Destillation als Rückstand, der erst bei erheblich höherer Temperatur übergeht. Das destillierte Acetonglycerin gab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_3$ .

Procente: C 54.55, H 9.1.

Gef. » » 54.2, 54.3, » 9.2, 9.3.

In diesem Zustande ist die Substanz aber noch nicht ganz rein, wie der Geruch beweist, der von einer geringen Menge eines Acetoncondensationsproductes herrührt. Will man dasselbe entfernen, so löst man das Präparat in 3 Theilen Wasser, kocht es, bis der Geruch verschwunden ist, scheidet das Acetonglycerin durch Zusatz von festem Kaliumcarbonat ab und nimmt mit Aether auf. Die Lösung wird sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknet, dann der Aether verdunstet und der Rückstand wieder im Vacuum destillirt. Das so gewonnene Präparat zeigte denselben Siedepunkt und die gleiche Zusammensetzung wie das obige Product.

Analyse: Ber. für  $C_6H_{12}O_3$ .

Procente: C 54.55, H 9.1.

Gef. » » 54.2, » 9.2.

Dagegen war es geruchlos. Die Verbindung mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in jedem Verhältniss, nur in Petroläther ist sie etwas schwerer löslich. Ferner wird sie aus der concentrirten wässrigen Lösung durch starkes Alkali gefällt. Sie besitzt keinen sehr ausgesprochenen, aber unangenehmen Geschmack. Sie hat bei  $20^\circ$  das specifische Gewicht 1.064, bezogen auf Wasser von  $4^\circ$ .

Von warmen verdünnten Mineralsäuren wird sie ebenfalls sehr leicht in die Componenten gespalten. Aehnlich verläuft die Wirkung des Benzoylchlorids bei Gegenwart von Alkali. Denn wenn eine Lösung von 1 Theil Acetonglycerin in 5 Theilen Wasser mit überschüssiger Natronlauge versetzt und dann mit allmählich zugegebenem

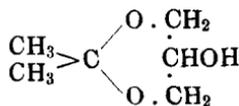
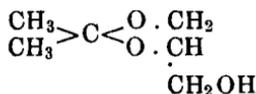
Benzoylchlorid (3 Theile) kräftig geschüttelt wird, ohne dass die alkalische Reaction der Lösung verschwindet, so entsteht ein Oel, welches sich in Aether leicht löst und nach dem Verdunsten desselben bald krystallinisch erstarrt. Das feste Product ist aber nichts anderes als Tribenzoylglycerin.

Analyse: Ber. für  $C_{24}H_{20}O_6$ .

Procente: C 71.3, H 4.95.

Gef. » » 71.0, » 5.1.

Die vorliegenden Acetonderivate sind den Verbindungen der Aldehyde mit den mehrwerthigen Alkoholen so ähnlich, dass man ihnen auch eine ähnliche Structur zuschreiben darf. Ich nehme deshalb an, dass sie alle die Atomgruppe  $\begin{matrix} CH_3 \\ >C \\ CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} O \\ < \\ O \end{matrix}$  führen. Dann bleibt aber für das Glycerinaceton noch die Wahl zwischen den beiden folgenden Formeln:



Welche davon zu bevorzugen ist, wird man vielleicht durch die vergleichende Untersuchung des Aethylenglycols und des Trimethylenglycols entscheiden können.

Auch bei diesen Versuchen bin ich von den HHrn. Dr. P. Rehlaender und Dr. G. Pinkus unterstützt worden, wofür ich denselben bestens danke.

### 235. A. Ladenburg: Ueber die Spaltung der Pyroweinsäure in ihre optischen Componenten.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Spiegel.)

Aus Gründen, über die ich später zu berichten hoffe, war es mir erwünscht, die Pyroweinsäure (Methylbutandisäure) zu spalten.

Die zu diesem Zwecke benutzte Säure schmolz bei  $117-118^\circ$ , also etwas höher als gewöhnlich angegeben wird.

Sie wurde in saures Strychninsalz verwandelt, indem die Base in gleicher Molekülzahl Brenzweinsäure gelöst wurde, und das Salz auskrystallisirt. Zunächst wurde ein bei  $186^\circ$  schmelzendes Salz erhalten, dessen Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren bis auf  $205^\circ$  erhöhte, dann aber wieder herunterging. Schliesslich, nach 5 maligem Umkrystallisiren, wurden gut ausgebildete, durchsichtige, bei  $186^\circ$  schmelzende Krystalle gewonnen. Die aus dem Salz regenerirte Säure schmolz bei  $115^\circ$  und zeigte in 18.66 procentiger Lösung im Decimeter-