

kannten Farbstoffen bringen, nämlich den Indulinen und Safraninen. Auch in der Natur kommen Farbstoffe vor, die Abkömmlinge des Pyrrols sind, und zwar die wichtigsten Erzeugnisse der Natur, nämlich der Blutfarbstoff und das Chlorophyll<sup>1)</sup>, Thatsachen, die eine vielseitige Ausbaue dieser Körperklasse lohnend machen dürften.

Kersal, Manchester.

**503. Arthur Speier: Ueber die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwerthigen Alkoholen.**

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October.)

Nach den Beobachtungen von E. Fischer<sup>2)</sup> lassen sich die mehrwerthigen Alkohole durch sehr verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit dem Aceton verbinden. Das Glycerin nimmt dabei ein Molekül Aceton auf, der Mannit dagegen fixirt drei Moleküle desselben. Da bei den stereoisomeren Alkoholen die Anlagerung der Aldehyde nach früheren Versuchen von E. Fischer<sup>3)</sup> durch die Configuration stark beeinflusst wird, so durfte man erwarten, dass ähnliche Unterschiede bei der Fixirung des Acetons zu Tage treten würden. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer die leichter zugänglichen Polyalkohole mit dem Keton combinirt, hier aber einen viel gleichmässigeren Verlauf der Reaction beobachtet, als es bei dem Bittermandelöl der Fall ist; denn Erythrit, Arabit und Adonit nehmen zwei Moleküle Aceton auf, Sorbit und  $\alpha$ -Glucoseptit liefern ebenso wie der Mannit ein Triacetonderivat; nur der Dulcitol macht eine Ausnahme, weil hier eine Diacetonverbindung entsteht. Beim Trimethylenglycol endlich sind meine Bemühungen, ein Acetonderivat zu gewinnen, überhaupt erfolglos geblieben.

Diacetone - Erythrit,  $C_4H_6O_4(C_3H_5)_2$ .

Schüttelt man feingepulverten Erythrit mit der achtfachen Menge trockenem Aceton (Sdp. 56—58°), welches 1 pCt. gasförmige Salzsäure enthält, so löst er sich rasch auf, und nach zwölfstündigem Stehen ist die Reaction beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt, und das Filtrat verdampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Ausbeute ist quantitativ.

<sup>1)</sup> Siehe unsere dritte Abhandlung: »Zur Chemie des Chlorophylls«, Liebig's Annalen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1167.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1530.

Aus wenig 50 procentigem Alkohol krystallisirt das Product in feinen, farblosen Prismen, welche, über Schwefelsäure getrocknet, die Formel  $C_{10}H_{18}O_4$  haben.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}O_4$ .

Procente: C 59.4, H 8.9.  
Gef. » » 59.37, » 8.7.

Der Diaceton-Erythrit schmeckt bitter, schmilzt bei  $56^{\circ}$  und siedet unter dem Druck von 29 mm bei  $105-106^{\circ}$  ganz unzersetzt. Bei der Destillation unter Atmosphärendruck findet eine partielle Zersetzung statt. Die Verbindung ist in Wasser, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Benzol und Ligroin sehr leicht, in Aether dagegen schwer löslich, mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich sehr rasch. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird sie glatt in die Componenten gespalten.

#### Diaceton-Arabit, $C_3H_8O_5(C_3H_6)_2$ .

Fein gepulverter Arabit wird in eine Stöpselflasche gegeben und mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 pCt. Salzsäuregas enthält, bis zur Lösung geschüttelt. Man lässt das Gemenge zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann wird die Hauptmenge der Salzsäure mit gepulvertem Bleicarbonat, der Rest mit Silberoxyd entfernt. Nach dem Filtriren wird das Aceton im luftverdünnten Raume verdampft und der hinterbleibende Syrup der Destillation im Vacuum unterworfen, wobei er bei dem Druck von 23 mm bei  $145^{\circ}$  bis  $152^{\circ}$  siedet.

Die Ausbeute ist sehr gut. Der Diaceton-Arabit ist ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack und hat, über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt, die Zusammensetzung:  $C_{11}H_{20}O_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{20}O_5$ .

Procente: C 56.89, H 8.62.  
Gef. » » 56.55, » 8.63.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, Essigäther, Eisessig, Benzol, Ligroin und kaltem Wasser. Viel schwerer löst er sich in heissem Wasser; in Folge dessen trübt sich die kalte Lösung beim Erwärmen. Bei längerem Kochen der Verbindung mit Wasser tritt Zerfall in die Componenten ein.

#### Diaceton-Adonit, $C_3H_8O_5(C_3H_6)_2$ .

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man genau ebenso wie bei der Bereitung der vorhergehenden Verbindung. Der Diaceton-Adonit ist gleichfalls ein farbloser Syrup von bitterem Geschmack, siedet unter 17 mm Druck bei  $150-155^{\circ}$  und hat über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt die Zusammensetzung:  $C_{11}H_{20}O_5$ .

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{20}O_5$ .

Procente: C 56.89, H 8.62.

Gef. » » 56.69, » 8.75.

Er wird gleichfalls beim Kochen mit Wasser in die Componenten gespalten und zeigt ähnliche Löslichkeit wie das Arabitderivat.

Diaceton-Dulcitol,  $C_6H_{10}O_6(C_3H_5)_2$ .

Da der Dulcitol sich sehr schwer in Aceton löst, so ist bei der Bereitung der Acetonverbindung darauf zu achten, dass er in fein gebuteltem Zustande zur Anwendung gelangt; trotzdem ist zur vollständigen Lösung dreistündiges, heftiges Schütteln mit der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 pCt. gasförmige Salzsäure enthält, erforderlich; nach vierstündigem Stehen der Lösung ist die Reaction beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt, und das Filtrat verdampft. Der zurückbleibende gelbe Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch. — Die Ausbeute ist quantitativ. — Das Product krystallisirt aus wenig Benzol in kleinen, farblosen Säulen, die über Schwefelsäure getrocknet, die Formel  $C_{12}H_{22}O_6$  haben.

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{22}O_6$ .

Procente: C 54.96, H 8.39.

Gef. » » 54.69, » 8.6.

Der Diaceton-Dulcitol schmeckt bitter, schmilzt bei  $98^{\circ}$  und siedet unter dem Druck von 18 mm bei  $193-195^{\circ}$  ganz unzersetzt. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Aether, Chloroform und Eisessig; schwer löslich dagegen in Ligroin; mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wird der Diaceton-Dulcitol rasch in seine Componenten zerlegt.

Triaceton-Sorbit,  $C_6H_8O_6(C_3H_5)_3$ .

Während die Lösung des Mannits und Dulcitol in Aceton nur äusserst langsam erfolgt, löst sich gepulverter Sorbit in der zwanzigfachen Menge trockenem Aceton, das 1 pCt. Chlorwasserstoff enthält, beim Schütteln sehr rasch auf. Man lässt die Lösung zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen, entfernt die Hauptmenge der Salzsäure mit Bleicarbonat, den Rest mit Silberoxyd, und verdampft das Filtrat. Der zurückbleibende schwach gelbe Syrup wird sofort der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen; der Triaceton-Sorbit siedet bei 25 mm Druck bei  $170-175^{\circ}$ . Die Ausbeute ist gut.

Beim Abkühlen erstarrt der Syrup zu einer krystallinischen Masse, die, in sehr wenig absolutem Aether gelöst, über Potasche getrocknet und im Vacuum destillirt, die Zusammensetzung  $C_{15}H_{26}O_6$  hat.

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

Procente: C 59.6, H 8.6.

Gef. » » 59.3, » 8.88.

Der Triaceton-Sorbit ist eine farblose, strahlig-krySTALLINISCHE Masse, und besitzt einen bitteren Geschmack; bei  $36^{\circ}$  beginnt er zu sintern und ist bei  $45^{\circ}$  klar geschmolzen. Das Product ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Aceton, Essigäther, Eisessig, Ligroin, Petroläther, Benzol; unlöslich dagegen in Wasser. In kleinen Mengen ist es unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig, beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird es glatt in seine Componenten gespalten.

Triaceton- $\alpha$ -Glucoheptit,  $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$ .

Die Verbindung entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige; nur erfolgt die Lösung des  $\alpha$ -Glucoheptits in dem Aceton etwas langsamer.

Nach Entfernung der Salzsäure wird die Lösung verdampft und der zurückbleibende Syrup sofort der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen; er siedet bei 24 mm Druck bei  $200-201^{\circ}$ . Die Ausbeute ist gut.

Das Product wurde für die Analyse mit frisch geglühter Potasche versetzt, im zugeschmolzenen Röhrchen drei Stunden auf  $100^{\circ}$  erhitzt, dann von der Potasche abgossen und im Vacuum destillirt.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{28}O_7$ .

Procente: C 57.7, H 8.4.

Gef. » » 57.01, » 8.4.

Der Triaceton- $\alpha$ -Glucoheptit ist ein dicker, schwach gelber Syrup, der bitter schmeckt. In kaltem Wasser ist die Verbindung verhältnissmässig leicht löslich; leicht löslich ist sie in Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Aether, Essigäther, Chloroform, Eisessig, Benzol und heissem Ligroin, schwer löslich dagegen in heissem Wasser; in Folge dessen trübt sich eine kalte Lösung beim Erwärmen. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich das Product reichlich. Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, zerfällt es leicht in seine Componenten.