

Bildung des Stoffs ist durch Umsetzung primär entstandenen Isopropyliden-acetessigester-hydrochlorids mit Natriumäthylat ohne weiteres verständlich.

Der nichtflüchtige asphalt-ähnliche Stoff ist nicht weiter untersucht.

Kombinationen von Chloracetol mit Natrium-malonester und -cyanessigester verliefen resultatlos.

### 35. Emil Fischer: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1915.)

Die gebräuchlichen Methoden der Acylierung führen bei den mehrwertigen Alkoholen vom Erythrit aufwärts und bei den Zuckern verhältnismäßig leicht zu den Endprodukten, sie sind aber weniger geeignet, die Zwischenprodukte zu gewinnen, weil in der Regel Gemische entstehen, deren Trennung nicht leicht ist. Zwar gelang es Einhorn und Hollandt<sup>1)</sup>, bei der Benzoylierung des Erythrits mit Pyridin und Benzoylchlorid nicht weniger als drei Körper (Di-, Tri- und Tetrabenzoyl-Derivat) zu isolieren und beim Mannit eine Dibenzoylverbindung zu gewinnen. Auch in anderen Fällen sind einzelne schön krystallisierende Produkte der partiellen Acylierung isoliert worden. Aber der Erfolg hängt doch immer mehr oder weniger vom Zufall ab. Besonders schwierig gestaltet sich die Aufgabe bei den Zuckern, wo bisher nur eine Methode, d. h. die Zersetzung der Acylbromglucosen<sup>2)</sup> mit Silberoxyd sicher zu einheitlichen Stoffen von bekannter Struktur führt. Es schien mir deshalb nützlich zu sein, weitere Verfahren für diesen Zweck zu finden, und ich habe bereits vor 1 $\frac{1}{4}$  Jahren den Vorschlag gemacht, das Ziel auf einem Umwege zu erreichen durch Benutzung der Aceton-Verbindungen, in denen ein Teil der Hydroxylgruppen durch die acetalartige Bindung des Acetons festgelegt ist<sup>3)</sup>.

Dementsprechend veranlaßte ich im vorigen Sommer die HHrn. Dr. Kálmán von Fodor und H. Bärwind einerseits die Diaceton-

<sup>1)</sup> A. 301, 95 [1898]. Vergl. für Mannit Power und Rogerson, Soc. 97, 1949 [1910].

<sup>2)</sup> E. Fischer und K. Delbrück, B. 42, 2778 [1909]. Vergl. ferner B. 43, 2539 [1910] und 45, 914 [1912].

<sup>3)</sup> B. 46, 3285 [1913].

glucose und andererseits den Diaceton-dulcit mit Benzoylchlorid und Chinolin zu benzoylieren, um später durch Abspaltung des Acetons die Monobenzoyl-glucose und den Dibenzoyl-dulcit zu gewinnen.

Bevor die glücklich begonnenen Versuche bis zur Isolierung der beiden letzten Stoffe durchgeführt waren, brach der Krieg aus, und da beide Herren dadurch auf unbestimmte Zeit verhindert sind, sich an der Arbeit weiter zu beteiligen, so habe ich sie mit Hilfe meines Assistenten Dr. Bergmann fortgesetzt und zunächst bei Dulcit und Mannit endgültige Resultate erhalten.

Der Diaceton-dulcit ist vor vielen Jahren auf meine Veranlassung von A. Speier dargestellt worden<sup>1)</sup>. Die Nachprüfung seiner Angaben hat ergeben, daß das Produkt vom Schmp. 98° ein Gemisch war, aus dem sich zwei isomere Diaceton-dulcite isolieren lassen. Der eine schmilzt bei 145—146° und der andere bei 113—114°. Der erste ist viel bequemer zu reinigen und infolge einer modifizierten Darstellungsmethode leicht zugänglich. Er diente deshalb für die Benzoylierungsversuche. Wird er mit Benzoylchlorid und Chinolin bei 100° behandelt, so entsteht in guter Ausbeute der hübsch krystallisierende Dibenzoyl-diaceton-dulcit. Die Abspaltung des Acetons aus diesem Körper gelingt schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man ihn in Eisessig, der 5 % Salzsäure enthält, suspendiert und einige Zeit schüttelt. Der so resultierende Dibenzoyl-dulcit ist ebenfalls ein gut krystallisierender und allem Anschein nach einheitlicher Stoff.

Wird die Behandlung des Diaceton-dulcits mit Benzoylchlorid und Chinolin bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung ausgeführt, so tritt nur eine Benzoylgruppe ein. Das Produkt selbst wurde zwar bisher nicht krystallisiert erhalten, lieferte aber bei der Abspaltung der Acetongruppen einen hübsch krystallisierenden Monobenzoyl-dulcit. Selbstverständlich sind alle diese Körper, wie der Dulcit selbst, optisch-inaktiv.

Vom Mannit sind 3 Aceton-Verbindungen bekannt: der Triaceton-mannit<sup>2)</sup> und die daraus durch partielle Hydrolyse entstehende Diaceton- und Monoaceton-Verbindung<sup>3)</sup>. Die letzte wurde für die Benzoylierung benutzt. Die Reaktion geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroformlösung im Laufe von mehreren Tagen bis zum Endprodukt, der Tetrabenzoylverbindung, und daraus entsteht wiederum durch Behandlung mit Eisessig-Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur der hübsch krystallisierende Tetrabenzoyl-mannit.

<sup>1)</sup> B. 28, 2531 [1895].      <sup>2)</sup> E. Fischer, B. 28, 1168 [1895].

<sup>3)</sup> J. C. Irvine und B. M. Paterson, Soc. 105, 907 und 908 [1914].

Vom Erythrit ist bisher nur die Diacetonverbindung bekannt, aber nach Versuchen, die Frl. Charlotte Rund auf meine Veranlassung ausführte, entsteht bei unvollständiger Acetylierung des Erythrits mit Aceton, das 20 % Wasser und 1 % Chlorwasserstoff enthält, in reichlicher Menge der Monoaceton-erythrit und dieser geht bei der Behandlung mit Benzoylchlorid und Chinolin oder Pyridin leicht in den krystallisierenden Dibenzoyl-aceton-erythrit vom Schmp. 71° über. Das daraus durch Abspaltung des Acetons entstehende Produkt, vermutlich Dibenzoyl-erythrit, ist bisher ölig geblieben.

Die Struktur der neuen Acylderivate läßt sich erst beurteilen, wenn man die Struktur der benutzten Acetonverbindungen kennt; hierfür ist aber durch die beachtenswerten Untersuchungen von J. C. Irvine und B. M. Paterson<sup>1)</sup> schon der Anfang gemacht.

Über die von Hrn. v. Fodor gewonnene Monobenzoyl-diaceton-glucose, die im Hochvakuum als farbloses Öl destilliert, werde ich erst später berichten, wenn die Umwandlung in Benzoyl-glucose durchgeführt ist.

#### Diaceton-dulcit, $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$ .

Das von A. Speier beschriebene Produkt vom Schmp. 98° ist, wie schon erwähnt, ein Gemisch. Wenn entsprechend der Vorschrift von Speier 10 g gebeuteltes Dulcit mit 250 ccm trockenem Aceton, das 1 % Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine kräftig geschüttelt wird, so ist nach etwa 4 Stunden fast alles gelöst. Wird nach weiterem vierstündigem Stehen der Lösung die Salzsäure mit Silbercarbonat entfernt und das Filtrat unter vermindertem Druck verdampft, so bleibt in fast quantitativer Weise ein krystallinischer Rückstand,

<sup>1)</sup> a. O. In derselben Abhandlung, S. 900, findet sich die Bemerkung, daß nach meiner Ansicht die Bindung der Acetonreste in der  $\beta$ -Stellung leichter erfolge als in der  $\alpha$ -Stellung. Ich erinnere mich aber nicht, eine solche Meinung jemals ausgesprochen zu haben. Dagegen habe ich ausdrücklich auf beide Möglichkeiten hingewiesen, ohne einer davon den Vorzug zu geben (B. 28, 1170 [1895]). Leider ist die gleichzeitig von mir vorgeschlagene vergleichende Untersuchung über die Acetylierung des Äthyl- und Trimethylenglykols infolge kleiner Mißerfolge zum Stillstand gekommen und bis jetzt nicht wieder aufgenommen worden. Auch in den wenigen Strukturformeln, die ich für Acetonderivate der Zucker mit allem Vorbehalt ableitete, z. B. der Formel des Arabinose-diacetons (B. 28, 1150 [1895]) sind beide Bindungsformen angenommen. Ich bemerke übrigens, daß für die Beurteilung der Struktur der Zucker-Aceton-Verbindungen die Existenz und Bildungsweise des dritten Methylglucosids (B. 47, 1980 [1914]) ganz neue Gesichtspunkte gibt.

der nach scharfem Abpressen einen wechselnden Schmelzpunkt zeigt. Manchmal beginnt die Masse gegen  $100^{\circ}$  zu schmelzen. Löst man dieses Produkt in 100 ccm heißem Aceton, fügt 75 ccm Petroläther hinzu und läßt die klare Lösung bei Zimmertemperatur möglichst ruhig stehen, so scheiden sich im Laufe von 24 Stunden derbe, flächenreiche Krystalle aus, etwa 3 g, deren Schmelzpunkt schon über  $140^{\circ}$  liegt und die durch weiteres Umkrystallisieren leicht auf den konstanten Schmp.  $145-146^{\circ}$  gebracht werden können. Ich bezeichne sie als  $\alpha$ -Diaceton-dulcit. Versetzt man die erste Mutterlauge, welche diese  $\alpha$ -Verbindung ausgeschieden hat, mit weiteren 150 ccm Petroläther, so erfolgt beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur eine zweite Krystallisation. Diese kann noch etwas  $\alpha$ -Verbindung enthalten, die Hauptmenge aber bilden hübsche, büschelförmig vereinigte Nadeln oder Prismen des  $\beta$ -Diaceton-dulcits, der im reinsten Zustand bei  $113^{\circ}$  schmolz. Seine Reinigung gelingt manchmal sehr rasch, in anderen Fällen ist die völlige Abtrennung der  $\alpha$ -Verbindung recht schwierig. Die Menge der  $\beta$ -Verbindung beträgt etwa 3 g. Die letzten Mutterlauge geben nach dem Einengen und abermaligen Fällen mit Petroläther eine dritte Krystallisation, die aber sehr unscharf schmilzt und offenbar ein Gemisch ist.

#### $\alpha$ -Diaceton-dulcit, Schmp. $145-146^{\circ}$ .

Er entsteht in großer Menge, wenn bei der Acetonylierung etwas stärkere Salzsäure angewandt und nach Entfernung der Säure die Lösung unter gewöhnlichem Druck verdampft wird. Dem entspricht folgende Vorschrift:

25 g gebeutelter Dulcit werden mit 750 ccm trockenem Aceton, das  $1\frac{1}{2}\%$  Chlorwasserstoff enthält, auf der Maschine etwa 4 Stunden geschüttelt, bis Lösung eingetreten ist. Man läßt die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur noch 24 Stunden stehen, entfernt dann die Salzsäure durch Schütteln mit Silber- oder Bleicarbonat und verdampft die filtrierte, nötigenfalls mit Tierkohle geklärte Lösung unter gewöhnlichem Druck auf dem Dampfbad. Der gelbbraune Rückstand erstarrt bald unter Selbsterwärmung krystallinisch. Die harte Masse wird abgepreßt, in 500 ccm heißem Aceton gelöst und die filtrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt.

Beim öfteren Reiben fällt der  $\alpha$ -Diaceton-dulcit im Lauf von 24 Stunden in harten, flächenreichen Kryställchen vom Schmp.  $144^{\circ}$  aus (15 g). Verdampft man die Mutterlauge unter vermindertem Druck, löst den Rückstand wieder in Aceton und versetzt mit Petroläther, so erhält man eine zweite Krystallisation, etwa 6 g, vom gleichen Schmelzpunkt. Gesamtausbeute etwa 21.3 g oder 59 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Aceton mit Petroläther krystallisiert und kurze Zeit bei 76° und 0.2 mm getrocknet, wobei schon eine geringe Sublimation zu beobachten war.

0.1536 g Sbst.: 0.3090 g CO<sub>2</sub>, 0.1151 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (262.18). Ber. C 54.93, H 8.46.

Gef. » 54.87, » 8.39.

Die Substanz bildet manchmal vier- oder sechsseitige, langgestreckte Platten, häufig aber ziemlich dicke, flächenreiche, glänzende Formen. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Essigäther, Benzol und kaltem Chloroform, recht schwer dagegen in Petroläther. Sie schmeckt schwach bitter.

#### β-Diaceton-dulcit, Schmp. 113—114°.

Will man dieses Isomere als Hauptprodukt erhalten, so wendet man zweckmäßig schwächere acetonische Salzsäure an und unterbricht ihre Einwirkung früher als bei der Darstellung der α-Verbindung.

10 g gebeutelter Dulcit werden mit 400 ccm trockenem Aceton, das 0.5% Salzsäure enthält, kräftig auf der Maschine bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Nach 7 Stunden filtriert man vom ungelösten Dulcit (etwa 1 g), entfernt die Salzsäure mit Silbercarbonat und verdampft unter vermindertem Druck. Der Rückstand ist eine farblose Krystallmasse (13 g), die ungefähr bei 102° schmilzt. Sie wird in 100 ccm warmem Aceton gelöst, von einem geringen Rückstand filtriert und die Lösung mit 100 ccm Petroläther versetzt. Nach 24-stündigem, möglichst ruhigem Stehen sind meist über 3 g fast reiner α-Diaceton-dulcit in harten, derben Krystallen abgeschieden.

Das Filtrat, abermals mit 100 ccm Petroläther versetzt, gibt nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank etwa 4 g des β-Körpers in fiederförmig angeordneten Kryställchen und aus der Mutterlauge erhält man nach dem Eindampfen im Vakuum und abermaligem Zusatz von Petroläther wiederum 3—4 g desselben Präparats, so daß die Gesamtausbeute an β-Diaceton-dulcit 7—8 g beträgt. Je nach dem Gelingen der Fraktionierung sind diese schon ziemlich rein oder enthalten noch kleine Mengen des α-Körpers. Davon können sie durch wiederholte Krystallisation aus Aceton unter Zusatz von Petroläther befreit werden.

Zur Analyse wurde einige Zeit bei 1 mm und 76° getrocknet, wobei geringe Sublimation stattfand.

0.1421 g Sbst.: 0.2847 g CO<sub>2</sub>, 0.1058 g H<sub>2</sub>O. — 0.1520 g Sbst.: 0.3065 g CO<sub>2</sub>, 0.1160 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub> (262.18). Ber. C 54.93, H 8.46.

Gef. » 54.64, 54.99, » 8.33, 8.54.

Der β-Diaceton-dulcit sintert im Capillarrohr bei 111° und schmilzt bei 113—114° (korr.). Er bildet oft schiefe, vierseitige Prismen, manchmal auch vierseitige, dünne Platten oder fiederartig verwachsene Formen. Er löst sich leicht in kaltem Alkohol, Essigäther und Chloro-

form, warmem Wasser, Aceton und Benzol, wesentlich schwerer in heißem Ligroin und nur sehr wenig in kaltem Petroläther. Er schmeckt bitter.

Dibenzoyl- $\alpha$ -diaceton-dulcit,  $C_6H_5O_6(C_3H_6)_2(C_6H_5.CO)_2$ .

10 g reiner  $\alpha$ -Diaceton-dulcit werden mit 10.8 g trockenem Chinolin (2.2 Mol.) und 10.7 g Benzoylchlorid (2 Mol.) übergossen und im Wasserbad auf  $100^\circ$  erhitzt. Nach einigen Minuten tritt bei öfterem Schütteln klare Lösung ein und nach etwa 20 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen, die bald die ganze Masse erfüllen. Das Erhitzen wird noch 5—6 Stunden fortgesetzt. Jetzt verreibt man die Krystallmasse mit 120 ccm Alkohol, wobei salzsaures Chinolin und geringe Mengen gelbbrauner Substanzen in Lösung gehen. Die zurückbleibende Krystallmasse ist nach dem Absaugen und Waschen mit Alkohol farblos und schon ziemlich rein. Sie wird aus etwa 350 ccm heißem Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bildet dann hübsch ausgebildete, schief abgeschnittene vierseitige Prismen. Ausbeute 10.8 g oder 60 % der Theorie.

Das zur Analyse noch zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisierte, lufttrockene Präparat verlor bei  $76^\circ$  im Hochvakuum nicht mehr an Gewicht.

0.1429 g Sbst.: 0.3476 g  $CO_2$ , 0.0819 g  $H_2O$ .

$C_{26}H_{30}O_8$  (470.24). Ber. C 66.35, H 6.43.

Gef. » 66.34, » 6.41.

Schmp.  $185-186^\circ$  (korr.). Aus heißem Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert es in mikroskopischen, flächenreichen Formen, häufig vierseitige Prismen mit schiefen Endflächen. Es ist in Wasser selbst in der Hitze außerordentlich schwer löslich, auch ziemlich schwer in heißem Alkohol, Äther, Aceton, leichter in heißem Benzol und Amylalkohol und recht leicht schon in kaltem Chloroform.

Verwendet man an Stelle des Chinolins in obigem Versuch trocknes Pyridin und erhitzt nur 3 Stunden auf  $100^\circ$ , so entsteht merkwürdigerweise ein anderer Körper von der gleichen Zusammensetzung, der aus wenig Alkohol in biegsamen Nadeln vom Schmp.  $82-83^\circ$  oder in derberen Formen von tieferem Schmelzpunkt krystallisiert. Über das Verhältnis der beiden Isomeren zu einander kann ich noch nichts Sicheres sagen.

Dibenzoyl-dulcit,  $C_6H_{12}O_6(C_6H_5.CO)_2$ .

Man übergießt 2.5 g des vorhergehenden Körpers mit 100 ccm Eisessig, der ungefähr 5 % Chlorwasserstoff enthält. Obschon der größte Teil des Acetonkörpers ungelöst bleibt, findet doch beim Schütteln auf der Maschine die Abspaltung des Acetons statt. Schon nach

15 Minuten bemerkt man eine neue Krystallisation von mikroskopischen, vierseitigen Platten. Nach 1½-stündigem Schütteln wird der ausgeschiedene Dibenzoyl-dulcit abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute 2.0 g (Theorie 2.1 g). Zur Analyse wurde mehrmals aus heißem Eisessig umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Natronkalk getrocknet.

0.1589 g Subst.: 0.3590 g CO<sub>2</sub>, 0.0799 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub> (390.18). Ber. C 61.51, H 5.68.

Gef. » 61.62, » 5.63.

Der Dibenzoyl-dulcit sintert im Capillarrohr von etwa 203° an und schmilzt gegen 210° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Beim stärkeren Erhitzen destilliert er zum Teil unzersetzt und ohne Verkohlung. In heißem Wasser ist er nur spurenweise löslich, auch in heißem Alkohol löst er sich recht schwer, krystallisiert aber daraus beim Erkalten. Erheblich leichter löst er sich in heißem Amylalkohol. Von heißem Eisessig braucht er ungefähr die zwanzigfache Menge und krystallisiert beim Erkalten in sehr dünnen, oft quadratisch erscheinenden Plättchen.

Monobenzoyl-dulcit, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO).

Der entsprechende Acetonkörper entsteht, wie zuvor angedeutet, bei der Benzoylierung in der Kälte. 5 g fein gepulverter α-Diaceton-dulcit werden mit einem Gemisch von 5.6 g Benzoylchlorid, 5.6 g Chinolin und 30 ccm trockenem Chloroform auf der Maschine geschüttelt. Nach wenigen Stunden entsteht eine klare, farblose Lösung, die noch 24 Stunden aufbewahrt wird. Die Isolierung des Benzoyl-acetonkörpers, der bisher nur als Öl erhalten wurde, hat keinen Zweck. Man fügt vielmehr zur Lösung sofort weitere 30 ccm Chloroform und 100 ccm 5n Salzsäure und schüttelt auf der Maschine. Nach etwa 1 Stunde beginnt die Krystallisation des Monobenzoyl-dulcits, und die dünnen Nadelchen erfüllen bald als dicker Brei die ganze Flüssigkeit. Nach dreistündigem Schütteln werden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen, gepreßt und aus 50 ccm heißem Amylalkohol unkrystallisiert. Ausbeute 3.3 g oder 60% der Theorie. Zur völligen Reinigung mußten sie noch zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert werden, wobei aber keine großen Verluste eintraten.

0.1682 g Subst. (bei 78° und 1 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.0957 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub> (286.14). Ber. C 54.52, H 6.34.

Gef. » 54.38, » 6.37.

Der Monobenzoyl-dulcit sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von 148° an und schmilzt bei 155–156° (korr.) zu einer farblosen

**Flüssigkeit.** Er löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und Eisessig, schwerer in heißem Alkohol und noch schwerer in Aceton und Xylol. Aus heißem Wasser krystallisiert er in sehr dünnen, biegsamen, meist zentrisch angeordneten Nadelchen.

Das Präparat macht im allgemeinen den Eindruck einer einheitlichen Substanz, obschon bei seiner Entstehung die Gelegenheit zur Bildung von zwei Isomeren gegeben ist, auch wenn der als Ausgangsmaterial dienende Diacetondulcit ein ganz einheitlicher Stoff ist. Aber bei der Neigung solcher Körper, schwer trennbare Mischungen zu bilden, kann doch die völlige Reinheit des Monobenzoyldulcits nicht gewährleistet werden.

**Tetrabenzoyl-monoaceton-mannit**,  $C_{61}H_{30}O_6(C_3H_5)(C_6H_5 \cdot CO)_4$ .

10 g Monoaceton-mannit werden mit einer Mischung von 28.5 g Benzoylchlorid (4.5 Mol.), 26.2 g trockenem Chinolin (4.5 Mol.) und 80 ccm trockenem Chloroform übergossen, wobei rasch klare Lösung und nach einigen Minuten schwache Erwärmung eintritt. Wenn die Flüssigkeit 5 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hat, wird sie mehrmals mit Wasser gewaschen, um das salzsaure Chinolin zu entfernen und dann das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft. Das zurückbleibende farblose Öl fängt nach kurzer Zeit an zu krystallisieren, die Menge der langgestreckten, meist zentrisch vereinigten Platten vermehrt sich aber noch, wenn man 25 ccm Alkohol zufügt. Nach mehrstündigem Stehen bei 0° wird abgesaugt. Ausbeute 21.8 g oder 76% der Theorie. Zur Reinigung genügt einmalige Krystallisation aus der 3–4-fachen Menge heißem Alkohol, wobei sich wieder schmale Platten oder zentrisch angeordnete flache Stäbchen ausscheiden.

0.1614 g Sbst.: 0.4117 g  $CO_2$ , 0.0790 g  $H_2O$ . — 0.1427 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.3650 g  $CO_2$ , 0.0695 g  $H_2O$ .

$C_{37}H_{31}O_{10}$  (638.27). Ber. C 69.56, H 5.37.

Gef. » 69.57, 69.76, » 5.48, 5.45.

Während eine etwa 10-prozentige Lösung der Substanz in Acetylentetrachlorid nur äußerst geringe Rechtsdrehung zeigte, war die Drehung in Toluollösung erheblich größer.

$$\text{Präparat I. } [\alpha]_D^{20} = \frac{+0.09^\circ \times 3.1367}{1 \times 1.5553 \times 0.3046} = +0.60^\circ \text{ (in Acetylentetrachlorid),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+1.39^\circ \times 2.8944}{1 \times 0.8946 \times 0.2916} = +15.42^\circ \text{ (in Toluol),}$$

$$\text{Präparat II. } [\alpha]_D^{20} = \frac{+1.60^\circ \times 2.8620}{1 \times 0.3300 \times 0.8991} = +15.43^\circ \text{ (in Toluol).}$$

Die Substanz schmilzt bei 122–123° (korr.). Sie löst sich leicht in kaltem Chloroform, Aceton und Benzol, etwas schwer in kaltem

Eisessig, Essigäther und heißem Ligroin, viel schwerer in kaltem Alkohol und so gut wie gar nicht in Wasser.

Tetrabenzoyl-mannit,  $C_6H_{10}O_6(C_6H_5.CO)_4$ .

5 g der vorhergehenden Acetonverbindung werden in 100 ccm Eisessig gelöst und 15 ccm rauchende Salzsäure (D 1.19) zugesetzt. Dabei findet eine beträchtliche Abscheidung von Kryställchen statt, die aber beim Schütteln auf der Maschine allmählich, das heißt in etwa 2 Stunden, wieder in Lösung geben. Die klare farblose Flüssigkeit bleibt noch zwei Stunden bei Zimmertemperatur, wird dann in 500 ccm Wasser eingegossen und das ausgeschiedene Öl ausgeäthert. Um die abgehobene ätherische Lösung von Säure zu befreien, wird sie mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumbicarbonat durchgeschüttelt, dann nochmals mit Wasser gewaschen und der Äther verdampft. Löst man den zähen farblosen Rückstand in 50 ccm Benzol unter gelindem Erwärmen und versetzt die filtrierte Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Ligroin, so beginnt beim Reiben bald die Abscheidung von mikroskopischen, farblosen Nadeln, die nach mehrstündigem Stehen bei 0° abgesaugt werden.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus 15 ccm heißem thiophenfreiem Benzol durch Abkühlen auf 0° umkrystallisiert, wobei sich die Flüssigkeit mit einem Brei feiner verfilzter Nadeln erfüllt. Diese enthalten Krystallbenzol, das schon beim mehrtägigen Stehen an der Luft, rascher aber im Vakuum entweicht. Die benzolhaltigen Krystalle schmelzen unscharf je nach dem Gehalt an Benzol. Sie wurden erst im Vakuumexsiccator bei 20° und später bei 56° und 15 mm getrocknet. Ausbeute 3.77 g analysenreine Substanz oder 80% der Theorie.

0.1600 g Sbst.: 0.4006 g  $CO_2$ , 0.0721 g  $H_2O$ . — 0.1746 g Sbst. (anderer Darstellung): 0.4356 g  $CO_2$ , 0.0789 g  $H_2O$ .

$C_{34}H_{30}O_{10}$  (598.24). Ber. C 68.20, H 5.05.  
Gef. » 68.28, 68.04, » 5.04, 5.06.

Zur optischen Untersuchung diente die Lösung in Acetylentetrachlorid. Eine viermal aus Benzol umkrystallisierte Probe gab folgenden Wert:

$$[\alpha]_D^{21} = \frac{+0.94^\circ \times 2.7388}{1 \times 1.5674 \times 0.2090} = +7.86^\circ.$$

Dieselbe Probe wurde noch zweimal umkrystallisiert und gab dann:

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{+0.92^\circ \times 3.0257}{1 \times 1.5709 \times 0.2263} = +7.83^\circ.$$

Der benzolfreie Tetrabenzoyl-mannit schmilzt bei 122—123° (korr.), also bei derselben Temperatur wie der Acetonkörper. In Wasser ist er fast unlöslich, dagegen löst er sich sehr leicht in heißem Alkohol und krystallisiert in der Kälte, besonders nach dem Impfen in mikroskopischen, feinen, oft zentrisch vereinigten Nadeln. Ebenfalls in

sternförmig vereinigten Nadeln oder Prismen scheidet er sich aus der Lösung in Chloroform nach Zusatz von Petroläther ab. In kaltem Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigäther ist er leicht löslich, in Äther erheblich schwerer.

Schließlich sage ich Hrn. Dr. Max Bergmann für seine wertvolle Hilfe herzlichen Dank.

### 36. C. Paal und Christian Hohenegger: Über katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XII. Die stufenweise Reduktion des Acetylens.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1915.)

Vor längerer Zeit hatte der eine von uns in Gemeinschaft mit W. Hartmann über die katalytische Hydrogenisation der Phenyl-propionsäure<sup>1)</sup>,  $C_6H_5.C C.OOH$ , mit kolloidalem Palladium<sup>2)</sup> und Wasserstoff berichtet, die so stufenweise die maleinoide Form der Zimtsäure, und zwar primär die labilste der 3 Modifikationen<sup>3)</sup>, und bei weiterer Reduktion die Hydrozimtsäure lieferte. Ebenso war schon früher von dem einen von uns und Gerum gezeigt worden, daß auch die Zimtsäure bei der katalytischen Hydrogenisation mit kolloidalem Palladium oder Platin in Hydrozimtsäure übergeht<sup>4)</sup>.

Im Anschlusse hieran und an unsere Beobachtungen über die Adsorption des Acetylens durch Palladium<sup>5)</sup> haben wir schon vor fünf Jahren das Verhalten gasförmigen Wasserstoffs gegen Acetylen in Gegenwart kolloidalen Palladiums untersucht. Auf Grund der damals bekannten Erfahrungen ließ sich nicht voraussehen, ob eine stufenweise Hydrogenisation zu Äthylen und von diesem zu Äthan in glatter Weise gelingen würde.

Für die Hydrogenisation des Äthylens zum Äthan unter Anwendung von kolloidalem Palladium als Wasserstoffüberträger war dies allerdings kurz vorher durch den einen von uns und W. Hartmann nachgewiesen worden<sup>6)</sup>, nachdem schon vor längerer Zeit de Wilde<sup>7)</sup> gezeigt hatte, daß Äthylen durch Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz in Äthan übergeführt wird.

<sup>1)</sup> B. **42**, 3930 [1909].    <sup>2)</sup> B. **37**, 132 [1904]; **38**, 1398 [1905].

<sup>3)</sup> B. **23**, 3130 [1890]; A. **287**, 1 [1895].    <sup>4)</sup> B. **41**, 2273 [1908].

<sup>5)</sup> B. **43**, 2684, 2692 [1910]; **46**, 128 [1913].    <sup>6)</sup> B. **42**, 2239 [1909].

<sup>7)</sup> B. **7**, 353 [1874].