

Untersuchungen aus dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Göttingen.

XVII. Ueber den Penta-Erythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwerthigen Alkohol;

von *B. Tollens* und *P. Wigand*.

(Eingelaufen den 29. Mai 1891.)

Bei Behandlung des Formaldehyds mit Baryt war dem Einen von uns schon vor 8 bis 9 Jahren, als er eine gröfsere Untersuchung des Formaldehyds, seiner Darstellungsmethode und des Butlerow'schen Methylenitans ausführte *), zuweilen das Auftreten eines krystallinischen Körpers aufgefallen. Dieser Körper läfst sich, wie nachstehend gezeigt wird, leicht in gröfserer Quantität erhalten und besitzt sehr interessante Eigenschaften **).

1) *Bereitung krystallisirender Stoffe aus Formaldehyd und Acetaldehyd mit Kalk.*

Wie von dem Einen von uns angegeben wurde, bildeten sich beim Verdunsten von Formaldehydlösungen mit Baryt zuweilen Krystalle. In vielen anderen Fällen gelang es jedoch nicht, diese Krystalle wieder zu erhalten, und schliefs-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1633, **16**, 920; Landw. Vers. Stat. **29**, 388 (1883).

) Die nähere Untersuchung dieses Körpers ist bereits vor 3 bis 4 Jahren ausgeführt, verschiedener Umstände halber ist jedoch die Publikation verzögert worden. Kurze Notizen finden sich Chemiker-Zeitung **12, 141 (1888) und in den Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Bremen 1890, 95.

lich wurde als wahrscheinliche Quelle der Krystalle eine kleine Beimengung von Aethylalkohol im Methylalkohol, welcher zuerst zur Bereitung von Formaldehyd gedient hatte, gefunden. In der That gelang es, wieder Krystalle zu erzielen, als der ganz reine Methylalkohol von Kahlbaum mit etwas Aethylalkohol gemengt in dem früher beschriebenen Apparat mit Luft und Platin verbrannt wurde, denn das Condensat gab nach dem Eindampfen mit Baryt, Auflösen, Befreien von Baryt und Concentriren Krystalle. Hiernach war klar, daß die Gegenwart des aus dem Aethylalkohol entstandenen *Acetaldehyds* im Formaldehyd die Ursache der Krystallbildung mit Baryt ist; und in der That wurden in vielfachen seit jener Zeit in dem von dem Einen von uns geleiteten Laboratorium angestellten Operationen aus Gemengen von verdünnten Lösungen von *Formaldehyd* und *Acetaldehyd* ausnahmslos mit Baryt und ebenso mit Kalk die Krystalle erhalten.

Es tritt beim Stehen von Formaldehyd, Acetaldehyd, Wasser und Kalk Temperatursteigerung auf, diese ist erheblich und beträgt 10 Grad und mehr, wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind; weniger bemerklich (1 bis 2 Grad) ist sie dagegen, wenn die Lösungen verdünnt sind. Zugleich tritt deutliche Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung auf. Nach 14 Tagen bis 3 Wochen ist bei häufigem Schütteln der Flüssigkeit die Reaction meist vollendet, doch haben wir die Lösungen mehrfach 2 bis 3 Monate stehen lassen. Die Reduktionskraft gegen Fehling'sche Lösung hat sich dann wieder verloren, und die alkalische Flüssigkeit ist etwas gefärbt; wenn viel *Acetaldehyd* angewandt war, ist die Färbung *lebhaft gelb*, wenn dagegen im Verhältniß mehr Formaldehyd vorhanden war, besitzt die Mischung eine viel weniger entschiedene mehr *hellbräunliche* Färbung.

Die Flüssigkeit wird von dem Kalkabsatz abgessen und filtrirt und in einer großen Schale kochend so lange

mit Oxalsäure versetzt, bis ein von der klar gewordenen Oberfläche mit einem Bunsen'schen Glasfaden herausgenommener und auf eine Glasplatte gebrachter Tropfen weder mit Oxalsäure noch auch mit Chlorcalcium Niederschläge giebt.

Wird jetzt ein Tropfen des Filtrates auf einem Objectträger eingedunstet, so sieht man gewöhnlich bald schöne, wetzsteinähnliche, bisweilen sternförmig gruppirte mikroskopische Krystalle oder auch Nadeln entstehen, welche sich rechtwinklig durchkreuzen.

Man dampft das Filtrat vom oxalsauren Kalk im Wasserbade zum Syrup ein und findet den letzteren am folgenden Tage mit Krystallen erfüllt oder gar einen dicken Krystallbrei.

Man bringt die Masse — eventuell nach dem Absaugen — auf poröse Teller und hat die Krystalle bald annähernd rein und trocken.

Sehr zahlreiche Versuche hat der Eine von uns angestellt, um das beste Verhältniß zwischen Formaldehyd und Acetaldehyd zu finden.

Hier hat sich gezeigt, daß die Ausbeute an Krystallen größer ist, wenn die Menge des Formaldehyds dem Acetaldehyd gegenüber überwiegt, als wenn das Verhältniß umgekehrt ist, und die besten Ausbeuten wurden bei Anwendung von 2 bis 3 Th. Formaldehyd auf 1 Th. Acetaldehyd erhalten. Ferner hat sich die Verwendung *verdünnter Flüssigkeiten* als vortheilhaft erwiesen, und am besten übersteigt die Summe von Formaldehyd und Acetaldehyd nicht 3 pC. des Wassers, also das beim Formaldehyd gebräuchliche Verhältniß.

Beispielsweise gaben die folgenden Mengen der Materialien die beigesetzte Ausbeute. Bei 1 und 2 ist das Gewicht der umkrystallisirten, bei 3 bis 7 dasjenige der rohen auf Thon abgetrockneten Krystalle angegeben.

	1.	2.	3.
Formaldehyd	20	40	50 g
Acetaldehyd	25	40	25 g
Wasser	670	2080	2100 g
Kalkhydrat	6 $\frac{1}{4}$	50	40 g
Krystalle	2,6	9,3	23 g.

	4.	5.	6.	7.
Formaldehyd	50	100	97,2	194 g
Acetaldehyd	15	50	30	60 g
Wasser	2100	4500	4200	9000 g
Kalkhydrat	40	80	80	160 g
Krystalle	30	46,5	42,3	115 g.

Man sieht, daß die Operationen 4 bis 7 gute Resultate gegeben haben, und folglich haben wir später nach der Vorschrift 7 gearbeitet, welche wir uns erlauben, etwas näher zu beschreiben.

Das Formaldehyd *) wird in Gestalt irgend einer Lösung, deren Gehalt durch Titriren mit Ammoniak und Säure nach Legler oder durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammonium bestimmt ist, in der nöthigen Quantität abgewogen (zur Operation 7 z. B. 600 g Formaldehyd von 32,4 pC. CH_2O), in einen 10 Liter-Kolben gebracht, die noch erforderliche Quantität Wasser, sowie das Acetaldehyd (das im Wasserbade bis 45° abdestillirte Product des Handels) hinzugesetzt, und darauf der mit einem Theile des Wassers zu Milch gelöschte und wieder erkaltete Kalk hinzugemischt.

Nach kurzer Zeit steigt ein in die Flüssigkeit gehängtes Thermometer um circa 1 $\frac{1}{2}$ Grad. Bald zeigt sich eine sehr schwach bräunliche Färbung, welche kaum zunimmt. Man schüttelt häufig um. Nach 1 bis 2 Monaten wird die vom abgesetzten Kalk getrennte Flüssigkeit mit Oxalsäure (meist waren circa 133 g erforderlich) von gelöstem Kalk befreit

*) Das Formaldehyd haben wir stets nach der vortreffliche Ausbeute gebenden Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2133 beschriebenen Methode dargestellt.

und im Wasserbade eingedampft. Der Syrup krystallisirt bald, und die auf Thon abgetrockneten, circa 115 g betragenden gelblichen Krystalle werden aus Wasser mit Thierkohle umkrystallisirt schön weifs.

Die zuerst sich abscheidenden Krystalle zeigen fast rechtwinklige Formen, die ganz zuletzt ausfallenden besitzen dagegen mehr nadeligen Habitus.

Der Schmelzpunkt der zuerst erhaltenen Krystalle liegt bei 250 bis 255° (meist gegen 253°) am Zincke'schen Thermometer, derjenige der später erhaltenen dagegen niedriger (s. u.).

Beim mehrfachen Umkrystallisiren der letzteren aus Wasser und aus verdünntem Alkohol wurden ebenfalls bei gegen 253° schmelzende Krystalle erhalten.

2) *Zusammensetzung und Krystallform des Penta-Erythrits.*

Die bei 250 bis 255° schmelzenden Krystalle sind schöne grofse Prismen von sehr hübschem Aeufsern. Sie besitzen die Neigung, sich an der Oberfläche der Flüssigkeit zu bilden, so dafs zuweilen eine schwimmende Decke aus abwärts gewandten, pallisadenartig an einander hängenden Prismen entsteht (Fig. 1). Diese Prismen zeigen Pyramidenflächen, welche zum Theil am unteren Ende auf die Kanten, zum Theil am oberen Ende auf die Flächen aufgesetzt sind; die unteren Pyramiden sind sehr steil, die oberen sehr flach.

Als eine noch etwas unreine Lösung in einem Becherglase einige Zeit gestanden hatte, fanden wir an der Oberfläche, mit der Spitze nach unten hängend, in äufserst regelmässiger Anordnung zahlreiche Krystalle, welche halb durchgeschnittenen Octaëdern (Fig. 2) glichen, und welche unter der Leitung von Herrn Prof. Liebisich von Herrn Dr. Martin krystallographisch untersucht worden sind *).

*) Göttinger Inaug.-Diss. von Dr. J. Martin. Stuttgart 1890. Neues Jahrb. f. Mineral., B. 7, Beil. 1890, S. 1. Die Fig. 1 bis 3 sind der Dissertation entnommen.

Hiernach sind die Krystalle tetragonal. Sie sind hemimorph ausgebildet, ausgezeichnet spaltbar nach der Basis, und es zeigen die Spaltblättchen im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild eines optisch einachsigen Krystalls von negativem Charakter der Doppelbrechung.

Im parallelen polarisirten Lichte sieht man an den Spaltblättchen in der Richtung der Diagonalen eine Vierfeldertheilung (Fig. 3), und bei eingeschaltetem Gypsblättchen zeigen die Felder abwechselnd verschiedene Farben.

Diese optischen Erscheinungen sind durch Zerrungen oder Spannungen veranlaßt, welche dadurch hervorgebracht sind, daß ein anfänglich vorhandenes Kantenskelett rascher gewachsen ist, als die sich nachher ansetzende innere Masse. Beim Erhitzen auf 170° verschwinden diese Erscheinungen. Es sind die Krystalle in diesen optischen Eigenschaften denen des Apophyllites sehr ähnlich. Hierüber sowie über das genauere der krystallographischen und optischen Beobachtungen möge man die oben citirten Stellen nachlesen.

Fig. 1.



Fig. 2.

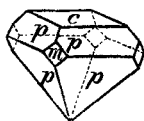
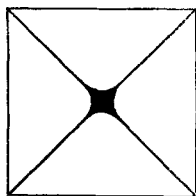


Fig. 3.



Zahlreiche Analysen der bei 250 bis 255° schmelzenden Krystalle sind ausgeführt worden; vorher wurden die Krystalle bei 100° getrocknet, was übrigens nicht oder kaum Gewichtsverlust hervorbrachte.

- | | | | | | |
|------|----------|-------|----------------------|-----|-------------------------------|
| I. | 0,1985 g | gaben | 0,3222 CO_2 | und | 0,1617 H_2O . |
| II. | 0,3389 g | " | 0,5489 " | " | 0,2712 " |
| III. | 0,3323 g | " | 0,5339 " | " | 0,2627 " |

IV. 0,3246 g gaben 0,5204 CO_2 und 0,2564 H_2O .

V. 0,4162 g " 0,6737 " " 0,3312 "

VI. 0,4359 g " 0,7038 " " 0,3465 "

Aus diesen, meist von Tollens mit großer Sorgfalt im offenen Rohr im Sauerstoffstrom ausgeführten, Analysen ergibt sich mit großer Bestimmtheit die Formel $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$, und insbesondere paßt keine Formel mit 6 Atomen Kohlenstoff oder mit Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß des Wassers.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	44,12	44,27	44,17	43,82	43,72	44,15	44,03
H	8,82	9,05	8,89	8,78	8,78	8,84	8,83
O	47,06	—	—	—	—	—	—

Krystalle von einigen anderen Bereitungen zeigten zuweilen niedrigere Schmelzpunkte, die Schmelzpunkte der aus den Mutterlaugen erhaltenen Krystalle gingen auf 215 bis 220°, ja auf 198° herab, und einmal wurde beobachtet, daß bei 220° die Substanz bis auf einen bei circa 250° verschwindenden Rest schmolz. Dies deutete darauf, daß zuweilen zwei verschiedene Substanzen vorhanden sind, und es fand sich, daß dann der Schmelzpunkt ein niedrigerer ist, wenn *viel Acetaldehyd* bei Herstellung der Krystalle gegenwärtig gewesen war, so gab z. B. eine Operation mit 19,8 g Form-aldehyd, 25 g Acetaldehyd, 730 g Wasser, 7 g Kalk, Krystalle, von denen der größte Theil bei 220° geschmolzen war.

War der Schmelzpunkt niedrig, so wurde zuweilen ein etwas geringerer Gehalt an Kohlenstoff gefunden.

I. 0,381 g gaben 0,603 CO_2 und 0,301 H_2O .

II. 0,3478 g " 0,5534 " " 0,2743 "

Die hieraus sich berechnenden Zahlen entsprechen am besten einer Formel $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	43,37	43,16	43,39
H	8,43	8,78	8,76.

Doch geben wir diese Formel nur als vorläufige, denn die analysirten Producte können noch gemengter Natur gewesen sein. Indem wir das Studium des Körpers $C_5H_{12}O_4$ bisher in den Vordergrund stellten, haben wir uns mit dem niedriger schmelzenden Stoffe einstweilen nicht weiter beschäftigt, und nur constatirt, dafs die allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers denen des Productes $C_5H_{12}O_4$ sehr ähnlich sind*).

Aufser dem Penta-Erythrit und diesem Producte hält die rohe Reactionsflüssigkeit noch *flüchtige Säuren* (wohl Ameisensäure und Essigsäure), amorphe syrupartige Stoffe und *aldehydische Substanzen*. Die syrupartigen Stoffe zeigen sich in den gefärbten Mutterlaugen, die aldehydischen Stoffe sind theilweise flüchtig, doch gelang es nicht, aus einem Fuchsin-schweifligesäure stark röthenden Destillate, welches nach *Valeraldehyd* oder *Valeriansäure* roch und von der von Kalk befreiten Flüssigkeit stammte, etwas Bestimmtes zu isoliren.

2) *Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode.*

Der hohe Schmelzpunkt der Substanz (250 bis 255°) liefs die Möglichkeit zu, dafs die Formel nicht $C_5H_{12}O_4$, sondern vielleicht eine gröfsere sei, doch hat sich dies bei einer Gefrierpunktsbestimmung in Eisessiglösung als nicht begründet erwiesen.

Es wurde der von Tollens und F. Mayer**) beschriebene Apparat benutzt, welcher sich stets bewährt hat.

*) Die obige niedriger als der Penta-Erythrit schmelzende Substanz hat neuerdings Herr stud. Rave in gröfserer Menge hergestellt und analysirt, aber mehr Kohlenstoff, nämlich fast 45 pC. C und 8,8 bis 8,9 pC. H erhalten, näheres wird später berichtet werden.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21, 1566, 2026, 3503.

Substanz	Essigsäure. (Erstarrungs- punkt im Mit- tel 14,883°)	Gefrier- punkts- erniedrigung	Erniedrigung für 1 g Subst. in 100 g Eis- essig A	$\frac{39}{A}$	Molecular- gewicht für $C_5H_{12}O_4$
0,9711 g	99,97 g	0,27°	0,278°	140	136

Ein Versuch mit einer concentrirteren wässrigen Lösung hat kein Resultat gegeben, indem die Substanz im Gefrierapparate auskrystallisirte.

Die Formel $C_5H_{12}O_4$ darf folglich nicht vergrößert werden.

Für eine Substanz $C_5H_{12}O_4$ ist, falls die Kohlenstoffatome, wie sich dies aus dem ganzen Verhalten (s. u.) ergibt, in unmittelbarem Zusammenhange stehen, keine andere Constitutionsformel als $C_5H_8(OH)_4$ möglich, denn sie besitzt so viel Wasserstoff, wie dem gesättigten Kohlenwasserstoff C_5H_{12} entspricht; der Sauerstoff kann folglich nur mit je einer Affinität mit Kohlenstoff verbunden sein und muß sich folglich ausschliesslich als Hydroxyl darin befinden. Es ist nur die obige Formel eines 4werthigen Alkohols möglich.

Wir schlagen deshalb und, weil sich diese Constitution bei weiterer Untersuchung als richtig bewährt hat, den Namen *Penta-Erythrit* vor, welcher die synthetisch erhaltene Verbindung als *Homologes des Erythrits* p. ex. bezeichnet.

3) Löslichkeit des Penta-Erythrits, optische Indifferenz, Verhalten gegen Borax.

a) *Löslichkeit in Wasser.* — 4 g Penta-Erythrit wurden in Wasser zu 30 cbcm gelöst, in ein Glasrohr eingeschmolzen und in ein großes gemauertes Wasserbassin im Keller des Institutes gehängt. Bald schieden sich Krystalle ab.

Nach 4 Tagen war die Temperatur des Wassers 14°. Es wurde schnell etwas der Lösung abfiltrirt, und das Rohr nach dem Zuschmelzen wieder eingehängt.

1. 9,646 g der Lösung ließen beim Verdampfen 0,481 g Substanz.

Nach einigen Tagen wurde eine zweite Probe abfiltrirt.
Temperatur des Wassers 15,5°.

II. 12,59 g der Lösung liefen 0,674 g Substanz.

	I.	II.
Temperatur	14°	15,5°
100 g Lösung liefen	4,986 g	5,377 g
1 g Substanz ist löslich in g Wasser	19,064 g	17,664 g

Folglich löst sich bei 15° 1 g Penta-Erythrit in circa 18 g Wasser.

β) *Optisches Verhalten des Penta-Erythrits und Verhalten gegen Borax.* — Penta-Erythrit ist selbst in 10 procentiger, warm bereiteter Lösung optisch inactiv, wenigstens zeigte diese Lösung keine bemerkbare Drehung im 200 mm Rohr des Apparates von Schmidt und Hänsch.

Da bekanntlich nach G. Bouchardat *) und Vignon**), nach Muntz ***) und Aubin und nach Klein †) der Mannit auf Zusatz von Borax erhebliche Drehungskraft gewinnt, so haben wir diesen Zusatz auch beim Penta-Erythrit versucht, jedoch ohne Aenderung des Resultats. Wir benutzten eine warm bereitete wässrige Lösung von je 2 g Penta-Erythrit zu 20 cbcm und vermischten diese mit wechselnden Mengen einer wässrigen Lösung von 3,7 g Borax zu 40 cbcm.

Es gelang hierbei nie, eine Drehung zu constatiren, wohl aber beobachteten wir hierbei die auch beim Mannit ††) und anderen mehrwerthigen Alkoholen, so auch dem Glycerin und dem Erythrit, nachgewiesene Erscheinung, daß beim Vermischen der neutralen Penta-Erythritlösung und der alkalischen Boraxlösung saure Reaction auftritt, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

*) Ann. chim. phys. [5] 6, 100.

**) Daselbst [5] 2, 433.

***) Daselbst [5] 10, 554.

†) Bull. Soc. chim. [2] 29, 195, 357.

††) S. bes. Klein, a. a. O.

Volum der Penta-Erythrit-Lösung	Volum der Boraxlösung	Reaction gegen Lackmuspapier	Drehung
20 cem	1 cem	schwach sauer	0
	2 "	" "	
	4 "	deutlich sauer	
	8 "	" "	
	12 "	" "	
	14 "	etwas schwächer sauer	
	18 "	schwach säuerlich	
	22 "	" "	
	24 "	schwach alkalisch	
	30 "	stark alkalisch	
		u. s. w.	

Bei einer zweiten ähnlichen Versuchsreihe beobachteten wir dasselbe.

Somit ist der Penta-Erythrit im Stande, die alkalische Reaction auf Lackmus von circa gleichen Theilen Borax aufzuheben und diejenige von geringeren Mengen Borax in saure Reaction überzuführen.

4) *Verhalten des Penta-Erythrits in der Wärme und gegen Reagentien.*

Das *Penta-Erythrit* ist in kleinen Mengen sublimirbar, so beim vorsichtigen Erwärmen in einem Uhrglase mit übergedeckter Glasplatte und in einem Reagensrohr. Bei raschem Erhitzen etwas erheblicherer Mengen verbreitet der Penta-Erythrit unter geringer Verkohlung einen stechenden Geruch, welcher an sich zersetzendes Glycerin erinnert.

Gegen *Jodlösung* und *Natron* ist Penta-Erythrit anscheinend ganz unempfindlich, und es gelang auf keine Weise, durch abwechselndes Zusetzen von Jodjodkaliumlösung und Natron *Jodoform* zu erhalten.

Salpetersäure und Chromsäure oxydiren den Penta-Erythrit (s. u.).

5) Verhalten gegen Essigsäure. Penta-Erythrit-Tetracetat.

Zuerst schien von Wichtigkeit, die Gegenwart von 4 Hydroxylgruppen in dem Penta-Erythrit nachzuweisen und zwar mit dem hierfür gebräuchlichen Reagens, der Essigsäure.

Wir benutzten das Verfahren von Liebermann. Je 5 g Penta-Erythrit, 5 g wasserfreies Natrium-Acetat und 20 g Essigsäure-Anhydrid wurden in einem Kölbchen am Rückflusskühler erwärmt, worauf sofort heftige Reaction eintrat.

Nach noch 10 Minuten fortgesetztem Erwärmen wurde die Flüssigkeit in ein Schälchen ausgegossen, wo sie bald zu einem Brei von glänzenden Nadeln erstarrte. Letztere wurden gewaschen, gepresst, in Wasser unter Erwärmen gelöst, filtrirt, nach dem Wiederkrystallisiren abgesogen und mit etwas Wasser gewaschen. Sie zeigten im Vacuum getrocknet den Schmelzpunkt 84° .

Nach neuem Umkrystallisiren aus Alkohol mit etwas Essigsäure besaßen die Krystalle denselben Schmelzpunkt.

0,2446 g gaben 0,5532 CO_2 und 0,1782 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$	Gefunden
C	51,32	51,22
H	6,53	6,72.

Es lag also das Tetra-Acetat vor.

Um noch genauer, als es durch die Analyse möglich ist, die Gegenwart von 4 Essigsäure-Gruppen in dem Acetate nachzuweisen, haben wir hierauf das Acetat verseift und die zur Sättigung der Essigsäure erforderliche Menge Natron durch Titiren bestimmt.

Hierzu erwärmten wir etwas über 1 g Acetat mit 40 cbcm Natronlauge, welche 40,4 cbcm Normal-Oxalsäure entsprachen, in einem Kölbchen aus Kaliglas an einem Rückflusskühler aus

Kaliglas im Wasserbade während einer Stunde und stellten darauf das nicht an Essigsäure gebundene Natron durch Titiren mit Normaloxalsäure fest.

I. 1,1320 g Acetat erforderten nach dem Zersetzen 25,7 cbcm Normal-Oxalsäure, so daß 40,4 — 25,7 oder 14,7 cbcm der letzteren die der entstandenen Essigsäure entsprechende Menge waren, folglich gefunden 0,882 g Essigsäure oder 0,6321 g Acetyl.

II. Zu 1,1370 g Acetat war die 14,9 cbcm Normal-Oxalsäure entsprechende Menge Natron verbraucht, folglich gefunden 0,894 g Essigsäure oder 0,6407 g Acetyl.

Berechnet an Acetyl für $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$	Gefunden	
	I.	II.
56,58	55,84	56,35.

Schließlich haben wir noch eine Molekularbestimmung nach Raoult's Methode in Eisessig ausgeführt :

Substanz	Essigsäure. (Erstarrungs- punkt im Mittel 14,78°)	Gefrier- punkts- erniedrigung	Erniedrigung für 1 g Subst. in 100 g Eis- essig A	39 A	Molecular- gewicht für $(C_5H_8(C_2H_3O_2)_4)$
0,9136 g	101,60 g	0,117°	0,130°	300	304

Somit fand völlige Uebereinstimmung statt.

6) *Behandlung des Penta-Erythrits mit Jodwasserstoff. Jodhydrine.*

Als charakteristische Reaction der mehrwerthigen Alkohole gilt bekanntlich das Verhalten gegen Jodwasserstoff, indem diese Alkohole z. B. Glycerin, Erythrit, Mannit, mit dem genannten Reagens *secundäre Jodüre* (Isopropyljodür, secundäres Butyljodür, secundäres Hexyljodür) liefern, deren Constitution festgestellt ist, und so konnten wir analogerweise aus dem Penta-Erythrit ein *secundäres Pentyl- oder Amyljodür* erwarten, welches mit einem der bekannten Amyljodüre identisch sein und einen Rückschluss auf die Constitution des Penta-Erythrits erlauben konnte.

Der Versuch hat jedoch nicht dieses Resultat, wohl aber ein nicht weniger interessantes geliefert, nämlich drei verschiedene schön krystallisirte *Jodhydrine des Penta-Erythrits*.

Wir verfahren möglichst nach den Angaben von Erlenmeyer und Wanklyn *) und destillirten, nachdem wir die Operation mit Erfolg am Mannit eingeübt hatten, *Penta-Erythrit* auf die verschiedenste Weise mit schwachem und mit starkem Jodwasserstoff und rothem oder auch weißem Phosphor.

Nur eine Operation werde als Beispiel angeführt.

Wir destillirten 4 g Penta-Erythrit mit $1\frac{1}{2}$ g rothem Phosphor und 25 cbcm Jodwasserstoff vom spec. Gew. 1,656 im Kohlensäurestrom aus dem auf 170 bis 180° geheizten Oelbade.

Statt des beim Mannit erscheinenden schweren Oeles erhielten wir nur schwach gefärbte, stark riechende Destillate, welche sich mit Wasser mischen ließen und bei 125° siedeten, also wohl nur Jodwasserstoff waren. Auch, als das Destillat zurückgegossen, 25 cbcm frische Jodwasserstoffsäure zugegeben waren und der Destillation ein einige Stunden dauern- des Erhitzen am Rückflusskühler vorherging, wurde kein Jodür erhalten. Ebenso wenig, als wir den Rückstand in der Retorte mit Wasser kochten und Wasserdampf hindurchleiteten, indem stets nur ein schwach milchiges Destillat überging.

In der obigen als Beispiel angeführten Operation schied jedoch das in der Retorte über der ungelösten Masse stehende Wasser beim Erkalten *weißse Krystalle* aus, welche sich beim Erhitzen wieder lösten und aus der filtrirten Lösung gewonnen wurden.

Nach dem Umkrystallisiren und kurzem Trocknen bei 100° wurden die Krystalle analysirt.

*) Diese Annalen **135**, 132.

I. 0,3104 g gaben mit vorgelegter Silberspirale verbrannt 0,1890 CO_2 und 0,1000 H_2O .

II. 0,3156 g gaben 0,4200 Jodsilber *).

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{J}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	16,95	16,61	—
H	2,26	2,58	—
J	71,35	—	71,92.

Es lag also das *Dijodhydrin des Penta-Erythrits* $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_2\text{J}_2$ vor; dasselbe ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 130° .

Nachdem, wie angegeben, die verschiedensten Versuche, in offenen Gefäßen zu einem Pentyljodür zu gelangen, kein Resultat gegeben hatten, sind wir zum Arbeiten in geschlossenen Röhren übergegangen.

Je 2 g Penta-Erythrit, 5 cbcm Jodwasserstoff von 1,96 spec. Gew. und 0,7 g rother Phosphor wurden 2 Stunden auf 150° erhitzt; nach dem Oeffnen, wobei viel brennbares Gas ausströmte, wurden die Röhren wieder zugeschmolzen und 2 Stunden auf 190° erhitzt, wobei kein weiterer Druck entstand. Der Inhalt der nur auf 150° erhitzten Röhren war syrupartig, und ein Tröpfchen schied auf Zusatz von Wasser Krystalle ab. Nach dem Erhitzen auf 190° zeigte der Inhalt dagegen sogleich viel weisse Krystalle, welche theilweise mit dem Phosphorrest eine zusammenhängende Masse bildeten.

*) Die Jodbestimmungen führten wir zuerst nach Carius' Methode aus, sind dabei jedoch zu wechselnden und meist zu großen Zahlen gelangt. Darauf sind wir bei allen Jodhydrinen zu der Methode von E. Kopp (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 769) und von Klobukowski (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 290) übergegangen, nach welcher die betr. Jodverbindungen in einem engen Verbrennungsrohr mit Eisenoxyd geglüht werden, wobei vorgelegter Eisendrath sowie kohlensaures Natron Jodverlust verhüten. Nach dem Glühen wird die noch heiße Röhre durch Eintauchen in Wasser zersprengt, die Lösung längere Zeit gekocht, von Splittern und Niederschlägen abfiltrirt, mit Salpetersäure schwach angesäuert, mit Silbernitrat gefällt.

Nach dem Entfernen der geringen vorhandenen Menge Flüssigkeit wurde die Masse mit Wasser zerrieben und ausgekocht, wobei sie sich fast garnicht löste, aber unter dem Wasser schmolz. Heifser Alkohol löste einen grofsen Theil, und das Filtrat schied beim Verdunsten in einer Schale an der Luft grofse schöne Rhombentafeln ab, welche bei 70° schmolzen. Sie wurden mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, um etwas färbende Substanz zu beseitigen, und in heifsem Alkohol gelöst, worauf sich keine Tafeln, sondern weifse seidenglänzende Nadeln von 62° Schmelzpunkt abschieden. Verdunsteten alkoholische Lösungen allmählich an der Luft, so schieden sie dagegen wieder grofse Rhombentafeln ab.

I. 0,3606 g der lufttrockenen Substanz gaben 0,1748 CO₂ und 0,0722 H₂O.

II. 0,3690 g gaben 0,5630 Jodsilber.

	Berechnet für C ₅ H ₈ OJ ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	12,86	13,23	—
H	1,93	2,22	—
J	81,76	—	82,44.

Es liegt also das *Trijodhydrin* des Penta-Erythrits C₅H₈.OH.J₃ vor.

Neben dem Trijodhydrin ist auch das *Tetrajodhydrin* in dem Inhalt der Röhren vorhanden, und es unterscheidet sich von den übrigen Jodhydrinen durch seine auferordentliche Schwerlöslichkeit in Alkohol und auch Aether.

Man gewinnt es aus dem Rückstande von der Alkoholbehandlung durch langes Extrahiren mit Benzol, am besten, indem man den obigen Rückstand in einen Rückflufs-Extractionsapparat *) bringt und einige Stunden in dem angehängten Kolben Benzol sieden läfst, dessen condensirte Tropfen das Jodhydrin lösen und in den Kolben führen.

*) Tollens in Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie.

Beim Erkalten der Lösung scheiden sich sehr schnell Krystalle ab. Es sind bei 225° schmelzende weiße Blättchen. Aus Toluol lassen sie sich leicht umkrystallisiren und bilden dann nadelige Krystalle, welche unter dem Mikroskop betrachtet an die kammartigen Formen der Harnsäure erinnern, indem sich an eine als Mittelsäule dienende Nadel rechtwinklig zahlreiche zusammenhängende Arme gesetzt haben.

I. 0,2040 g gaben 0,0798 CO_2 und 0,0320 H_2O .

II. 0,2430 g „ 0,3992 AgJ.

	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_8\text{J}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	10,42	10,68	—
H	1,37	1,76	—
J	88,19	—	88,76.

Es liegt also das *Tetrajodhydrin* des *Pentaerythrits*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{J}_4$ oder ein *Pentin-Tetrajodür* (Tetrajodpentan) vor.

(Ueber aus dem Verhalten des Penta-Erythrit gegen Jodwasserstoff zu ziehende Schlüsse s. u.)

7) *Versuche zur Darstellung von Chlorhydrinen.*

Diese haben zu keinem Resultate geführt, obgleich bekanntlich aus Mannit und Dulcit von G. Bouchardat *) schön krystallisirte Chlorhydrine erhalten sind.

Erhitzen mit Salzsäure, selbst mit bei unterhalb 0° gesättigter, im zugeschmolzenen Rohr schien keine Einwirkung zu äußern, denn der Inhalt der Röhren gab nach dem Verdunsten Krystalle von anscheinend unverändertem Penta-Erythrit. Erhitzen mit Phosphorchlorid lieferte nur Syrupe, und beim Erhitzen mit Phosphorchlorür sprangen alle Röhren.

8) *Oxydation des Penta-Erythrits.*

Weiter versuchten wir, ob faßbare Producte, besonders

*) Bull. Soc. chim. (2) **17**, 391; (2) **19**, 199; Ann chim. phys. (4) **27**, 145.

Essigsäure bei der Oxydation durch Salpetersäure oder Chromsäure aus der synthetischen Verbindung entstehen.

Als 5 g Penta-Erythrit mit 60 cbcm Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. aus einer Retorte im Wasserbade destillirt wurden, gelang es nicht, im Destillate *Essigsäure* nachzuweisen. Ebenso wenig gelang dies, als 5 g Penta-Erythrit mit 25 cbcm Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. in einer Retorte im 80° warmem Wasserbade zuerst einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann bei geneigter Lage abdestillirt wurden. In der Retorte befand sich in der gebliebenen Flüssigkeit etwas einer gelatinösen auf Platinblech mit stechendem Geruch verbrennenden Masse, und die hiervon abfiltrirte und eingetrocknete Flüssigkeit liefs beim Uebergiessen mit Wasser etwas Ungelöstes. Dies letztere amorph scheinende Product wurde über Schwefelsäure getrocknet und reichte zu einer Analyse.

0,2094 g gaben 0,3532 CO₂ und 0,1104 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden
	C ₅ H ₈ O ₄	C ₁₀ H ₁₄ O ₈	
C	45,45	45,80	45,98
H	6,06	5,34	5,82.

Es scheint nach dieser (einzigen) Analyse ein wasserstoffärmeres, vielleicht condensirtes Product vorzuliegen. Dieses ist in Wasser schwer, in verdünntem Natron leicht löslich und aldehydischer Natur, wie sein Verhalten gegen fuchsinschweflige Säure und ammoniakalische Silberlösung zeigte. *Essigsäure* war nie nachzuweisen.

Als 5 g Penta-Erythrit in einer Schale mit 50 cbcm Salpetersäure von 1,15 spec. Gew. bei sehr gelinder Temperatur auf dem Wasserbade oxydirt und verdampft wurden, blieb ein heller Syrup, welcher keine Oxalsäure enthielt, wohl aber Fehling'sche Lösung reducirte, und bei stärkerem Abdampfen entstand *Oxalsäure*. Mit essigsaurem Phenylhydrazin gab die in Wasser gelöste Substanz in der Kälte

sofort amorphe Niederschläge. Diese waren, wenn concentrirte Lösungen angewandt waren, pechartig braunschwarz, fielen aus verdünnteren dagegen heller und mehr flockig aus, am folgenden Tage waren alle Niederschläge hart *).

Zur weiteren Oxydation verwandten wir *Chromsäure* und den Apparat, welcher u. A. der Eine von uns bei Oxydation der Lävulinsäure benutzt hat **), d. h. eine Retorte mit Kühler und Kugelvorlage, an welche letztere sich eine mit ammoniakalischer Chlorbaryumlösung ***) gefüllte grofse Woulfe'sche Flasche sowie ein Peligot'sches Rohr mit Barytwasser schlofs.

3 g Penta-Erythrit, 30 g Kaliumdichromat, 40 g Schwefelsäure, 300 g Wasser gaben uns, als die Mischung mehrere Stunden im Wasserbade auf diese Weise erwärmt wurde, 81,55 pC. des Kohlenstoffs des Penta-Erythrits als Kohlen-säure.

Die Flüssigkeit der Kugelvorlage reagierte sauer und reducirte Silbernitrat und Quecksilberoxyd, sie enthielt also *Ameisensäure* (s. u.). Um die Flüssigkeit auf *Essigsäure* zu prüfen, erhitzen wir sie mit Quecksilberoxyd einige Zeit im Wasserbade, filtrirten, fällten das gelöste Quecksilber mit Schwefelwasserstoff, sättigten das erwärmt gewesene Filtrat mit kohlensaurem Natron und verdunsteten.

Der bleibende recht geringe Rückstand wurde mit etwas arseniger Säure gemengt und erhitzt, wobei er *keinen Kakodyl-Geruch* gab. Hieraus folgt, dafs keine Essigsäure ent-

*) Es ist dieser Gegenstand in der letzten Zeit von Herrn Rave in Gemeinschaft mit Tollens studirt worden, und wir wollen hier kurz mittheilen, dafs aus den Oxydationsflüssigkeiten *Glycolsäure* abgeschieden und Phenylhydrazinderivate erhalten worden sind, welche in Beziehung zu dem *Glycolaldehyd* stehen. Näheres hoffen Rave und Tollens bald mitzutheilen.

) Diese Annalen **206, 257.

***) Erlenmeyer, diese Annalen **180**, 221.

standen war, und dasselbe hat ein zweiter ähnlicher Versuch gegeben.

Die *Ameisensäure* haben wir in einem weiteren Versuche mit 5 g Penta-Erythrit, 20 g dopp. chroms. Kalium, 26 g Schwefelsäure, 80 g Wasser analytisch nachgewiesen, indem wir das stechend riechende, fuchsinschweiflige Säure röthende Destillat mit Baryumcarbonat sättigten und das Baryumsalz umkrystallisirten.

0,3570 g des wasserfreien Salzes gaben 0,366 g Baryumsulfat oder 60,30 pC. Ba während sich 60,35 pC. Ba berechnen.

Ein Versuch, etwa neben Kohlensäure und Ameisensäure entstandenes *Kohlenoxyd* nachzuweisen, hat in sofern ein negatives Resultat gegeben, als es nicht gelang, aus den entweichenden noch durch Kalilauge geleiteten Gasen ein brennbares Gas zu isoliren.

Ameisensäure und *Kohlensäure* sind somit die einzig fafsbaren Producte der Oxydation mit Chromsäure gewesen, höchstens wäre noch anzuführen, dafs beim Ausschütteln der in der Retorte gebliebenen Flüssigkeit mit Aether eine Spur eines nicht krystallisirenden Körpers von esterartigem Geruch erhalten wurde.

Essigsäure ist also weder mit Salpetersäure noch mit Chromsäure entstanden.

9) Constitution des Penta-Erythrits.

Die oben beschriebenen Resultate reichen zur Aufstellung und Begründung einer Ansicht über die Constitution des Penta-Erythrits hin.

Wie oben erwähnt ist er ein vierwerthiger Alkohol, und die 4 Hydroxylgruppen müssen mit 4 verschiedenen Kohlenstoffatomen verbunden sein, weil der Penta-Erythrit ein sehr beständiger Körper ist, welcher selbst oberhalb 200° kein Wasser verliert.

Es fragt sich nun, ob die Kohlenstoffkette eine normale ist, und ob hierin eine CH_3 Gruppe sich findet.

Um diese Fragen zu beantworten, muß man die *Nichtbildung von Essigsäure* bei der Oxydation, die *Nichtbildung eines secundären Pentyljodürs* mit Jodwasserstoff, die *Nichtbildung von Jodoform* beim Erwärmen mit Jod und Natron in Betracht ziehen.

Bekanntlich entsteht nach den jetzigen Ansichten *Essigsäure* bei Oxydationsvorgängen nur *), wenn die *Methylgruppe* vorhanden ist, und es ist z. B. einerseits aus der Nichtbildung von Essigsäure aus Allylalkohol **) auf die Abwesenheit von CH_3 im Allylalkohol, und andererseits aus der von Kekulé und Rinne ***) beobachteten Bildung von Essigsäure aus Crotonsäure auf die Anwesenheit von CH_3 in der letzteren geschlossen worden, und ähnliche Schlüsse sind von Kiliani aus der Natur der Oxydationsproducte der Saccharine gezogen worden.

Da nun in unseren Oxydationsversuchen aus dem Penta-Erythrit *keine Essigsäure* entstanden ist, so schloßsen wir, daß *der Penta-Erythrit kein Methyl* enthält.

Die Abwesenheit der CH_3 Gruppe wird weiter durch die Indifferenz des Penta-Erythrits gegen Jod und Natron bestätigt, denn dieses Reagens bildet Jodoform, sobald CH_3 verbunden mit einer leicht oxydirbaren Gruppe wie CO , CHOH , CH_2OH †) vorhanden ist, an welcher letzterer Gruppe es im Penta-Erythrit nicht fehlt.

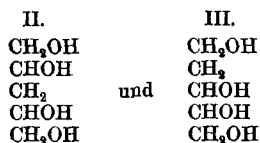
*) S. über Zweifel an dieser Ansicht Eykman, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 855 Anmerk.

) Rinne u. Tollens, diese Annalen **159, 110; Tollens, Zeitschr. f. Chem. 1871, S. 253.

***) Kekulé u. Rinne, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 386; diese Annalen **162**, 318.

†) Lieben, diese Annalen Suppl. **3**, 231; Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1950.

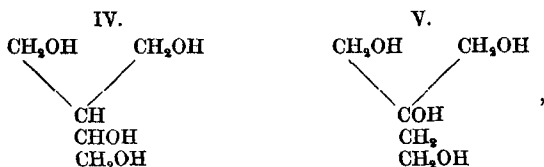
Folglich ist die Formel I, $\text{CH}_3\text{--CHOH--CHOH--CHOH--CH}_2\text{OH}$, ausgeschlossen und von Formeln mit normaler Kohlenstoffkette können nur



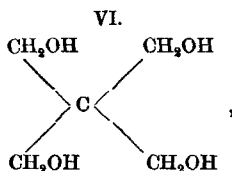
in Betracht kommen.

Nun ist jedoch zu erwägen, dafs mit Jodwasserstoff und Phosphor kein secundäres Amyljodür entstanden ist, obgleich bei obigen Structures Gelegenheit genug dazu vorhanden wäre, indem sich genügend CHOH-Gruppen darin finden *). Folglich mufs man sich nach anderen Formeln umsehen.

Von solchen sind nur noch einige mit *nicht normaler Kohlenstofflagerung* möglich; zuerst



welche aber auszuschliessen sind, weil sie jedenfalls wegen der vorhandenen Gruppe $=\text{CH}(\text{OH})$ bzw. $\equiv\text{C}(\text{OH})$ die Entstehung eines secundären, resp. tertiären Amyljodürs gestatten werden, und endlich die Formel



welche 4 an ein centrales Kohlenstoffatom gebundene Gruppen

*) Der Penta-Erythrit verhält sich gegen Jodwasserstoff und Phosphor ungefähr wie das Aethylen-Glycol, welches wie jener kein secundäres Hydroxyl enthält, und welches nach Simpson mit Jodwasserstoff Aethylenjodür (Glycoljodhydrin) entstehen läfst.

CH_2OH , aber keinen Complex, welcher ein secundäres, resp. tertiäres Amyljodür entstehen liesse, enthält.

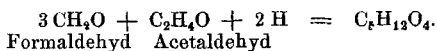
Uns scheint folglich, dafs diese letztgenannte Formel VI die wahrscheinlichste ist, indem sie *allen von uns aufgeführten Thatsachen genügt*, denn Jodoform, Essigsäure und ein secundäres, resp. tertiäres Jodür können nicht daraus entstehen, wohl aber die beobachteten Jodhydrine.

Es besitzt hiernach der Penta-Erythrit eine recht auffallende aber höchst interessante Structur; er ist *Tetra-Hydroxymethyl-Methan* oder $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$.

Wenn diese Formel der Wahrheit entspricht, kann der Penta-Erythrit nie optisch activ werden, da kein asymmetrisches Kohlenstoffatom darin vorhanden ist. Wie oben beschrieben, haben wir in der That an dem Penta-Erythrit sowohl ohne Beimengung als auch nach Zusatz von Borax *keine Drehung* constatiren können. Wir haben jedoch noch nicht die Wirkung von Organismen wie *Penicillium* geprüft.

Ein anderer Gedanke, welcher sich bei Betrachtung der äufserst regelmässigen und schönen Krystalle aufdrängt, ist die Vermuthung, dafs zwischen den hervorragend symmetrischen Gestalten der Krystalle und der Formel ein Zusammenhang bestehe.

Die Bildung des Penta-Erythrits aus Formaldehyd und Acetaldehyd findet augenscheinlich nach folgender Gleichung statt:



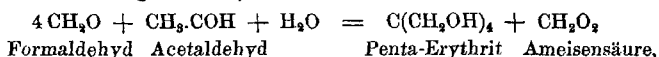
Die Synthese wird zu Stande kommen, indem 3 Mol. Formaldehyd mit den 3 Wasserstoffatomen des Acetaldehyds reagiren, etwa, indem sich vorübergehend Methylenglycol bildet, welches dann OH abspaltet, mit dem der eben genannte Wasserstoff der Methylgruppe des Acetaldehyds sich als Wasser abscheidet.



Der entstandene Complex $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ mufs sich dann noch mit 2 Atomen Wasserstoff verbinden und auf diese Weise die vierte CH_2OH -Gruppe bilden.

Der Wasserstoff wird bei Einwirkung des Kalkes auf andere Portionen der Aldehyde entstanden sein, welche sich in die entsprechenden Säuren verwandelt haben, und hierfür spricht, dafs von letzteren eine beträchtliche Menge in der Reactionsflüssigkeit vorhanden ist *). Diese Bildung von Säuren ist sehr erklärlich, denn, sowie z. B. Furfurol bei Einwirkung von Alkalien neben Brenzschleimsäure den Furfuralkohol liefert, so ist auch der Formaldehyd zur Bildung von Ameisensäure geneigt **), indem er Methylalkohol, oder in diesem Falle den Penta-Erythrit, durch Anlagerung der betr. Wasserstoffatome bildet.

Die volle Reactionsgleichung für die Bildung des Penta-Erythrits ist folglich ***)



und die von dieser Gleichung verlangten Mengen, 120 g Formaldehyd und 46 g Acetaldehyd, stimmen annähernd mit den von uns experimentell ermittelten Mengen, denn das annähernd Dreifache des Acetaldehyds an Formaldehyd hat sich als das vortheilhafteste Verhältnifs erwiesen, welches die Hälfte des Formaldehydes oder mehr an rohem Penta-Erythrit liefert.

Nachdem auf die beschriebene Weise constatirt war, dafs mit grofser Leichtigkeit beträchtliche Mengen des synthetischen *Penta-Erythrites* herzustellen sind, lag natürlich nahe, die Reaction von Kalkmilch auf Gemenge von Formaldehyd und anderen Aldehyden zu versuchen, und Herr Dr. F. Mayer hat eine Reihe derartiger Mischungen geprüft, doch bis jetzt ohne Erfolg. So wurde aus Formaldehyd und Valeraldehyd,

*) Herr Rave ist mit Untersuchung der Säure beschäftigt, neben viel Ameisensäure findet sich wenig Essigsäure.

) Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 919; Landw. Vers. Stat. **29**, 378; Legler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1333.

***) Die eventuelle Betheiligung des Acetaldehydes an der Säurebildung ist hier einstweilen nicht berücksichtigt worden.

aus Formaldehyd und Benzaldehyd, aus Formaldehyd und Furfurol, bis jetzt nichts Krystallinisches oder Falsbares erhalten, und ebenso wenig gab Formaldehyd mit Alkohol gemengt, irgend ein Resultat.

Offenbar müssen die mit Formaldehyd gemengten Aldehyde oder sonstigen Stoffe sich ziemlich gleichartig mit dem Formaldehyd gegen Kalk verhalten, um Verbindungen zu liefern, welche dem *Penta-Erythrit* analog sind. Wenn die beigemengten Stoffe, wie z. B. Benzaldehyd, sehr schwer oder, wie z. B. Furfurol, sehr leicht mit Kalk reagiren und sich somit später oder früher als das Formaldehyd zersetzen, so werden diese Stoffe entweder gar nicht an der Reaction des Formaldehydes Theil nehmen oder aber schon vor dem Angriff des bekanntlich mit Kalk in der Kälte ziemlich langsam reagirenden Formaldehydes in unliebsame Condensationsproducte übergegangen sein. Mit ähnlichen Versuchen sind wir noch beschäftigt.

1) Ein aus Formaldehyd, Aceton und Kalk von Dr. F. Mayer erhaltener Syrup hat jetzt, also nach circa 2 Jahren, Krystalle abgeschieden.

2) Aus Formaldehyd, Lävulinsäure, Wasser und Baryt bilden sich, wie Rave und Tollens finden, ebenfalls Krystalle.

3) Penta-Erythrit von der obigen Formel steht dem von Tissier (Bull. Soc. chim. [3] 5, 49, 834) vor Kurzem erhaltenen Trimethyl-Aethylalkohol nahe, indem in diesem an Stelle von 3 Oxymethyl- sich 3 Methylgruppen befinden, und von Interesse ist, vom Penta-Erythrit zu diesem Pentylalkohol zu gelangen. Man muß dies durch Hydrogenisation des Trijodhydrins oder auch eines Tribromhydrins erreichen. Versuche zu diesem Zweck sind von Herrn Rave unternommen. Wir haben hierbei ein bei 154 bis 156° schmelzendes Tetrabromhydrin, $C_5H_8Br_4$, neben flüssigen Producten erhalten, mit deren Hydrogenisation wir beschäftigt sind.
