

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1502 g Sbst.: 0.3499 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1551 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 63.67, H 4.52, N 5.71.

Gef. » 63.53, » 4.32, » 5.91.

Die Verbindung krystallisiert in langen, gelben, gebogenen Nadeln. Sie schmilzt bei 162°, ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und nahezu unlöslich in Wasser.

## 29. Emil Fischer und Max Bergmann: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker. III.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1915.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> sind mehrere Benzoylderivate des Mannits und Dulcits beschrieben, die über die Aceton-Verbindungen gewonnen wurden. Um die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens zu prüfen, haben wir es auf die Salicylsäure und Anissäure ausgedehnt. Für die Synthese der Salicyl-Derivate wurden die Chloride der Carbomethoxy- bzw. der Acetylsalicylsäure benutzt und aus den Zwischenprodukten durch gemäßigte Verseifung die Carbomethoxy- oder Acetylgruppe abgespalten. Beim Mannit haben wir auch die direkte Acylierung in Pyridinlösung, wie sie von Einhorn und Hollandt<sup>2)</sup> angegeben wurde, benutzt und so direkt den Dianisoyl-mannit und Diacetylsalicyl-mannit gewonnen.

Eine eigentümliche Beobachtung machten wir bei der Benzoylierung des  $\alpha$ -Diaceton-dulcits. Wie schon mitgeteilt, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Chinolin ein Dibenzoyl-Derivat, das bei 185—186° schmilzt und in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Verwendet man aber Pyridin an Stelle des Chinolins, so entsteht ein isomerer Körper, den wir  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit nennen. Er ist in organischen Solvenzien viel leichter löslich, schmilzt niedriger und läßt sich in zweierlei Krystallen erhalten, von denen die einen bei 82—83° und die anderen unscharf bei 65—70° schmelzen und die sich gegenseitig in einander überführen lassen. Dagegen ist uns die Umwandlung in die hochschmelzende  $\alpha$ -Verbindung bisher nicht gelungen. Die gleiche Isomerie haben wir bei dem Dianisoyl-diaceton-dulcit beobachtet; denn auch hier entstehen verschiedene Körper, je

<sup>1)</sup> B. 48, 266 [1915].

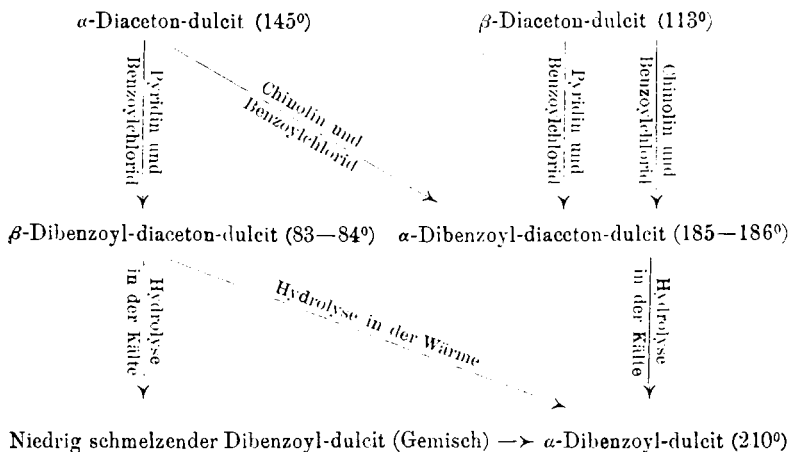
<sup>2)</sup> A. 301, 95 [1898].

nachdem man den  $\alpha$ -Diaceton-dulcit mit Anisoylchlorid bei Gegenwart von Chinolin oder Pyridin behandelt.

Auffallenderweise liegt die Sache beim  $\beta$ -Diaceton-dulcit anders; denn hier gibt die Benzoylierung sowohl mit Chinolin wie mit Pyridin das gleiche Produkt, das heißt denselben  $\alpha$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit vom Schmp. 185—186°.

Die Sache wird noch verwickelter durch folgende Beobachtung: der  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit läßt sich durch warme Salzsäure in essigsaurer oder Essigäther-Lösung mit ziemlich guter Ausbeute umwandeln in  $\alpha$ -Dibenzoyl-dulcit (Schmp. 210°). Wird dagegen die Hydrolyse in der Kälte ausgeführt, so entsteht ein viel leichter lösliches und niedriger schmelzendes Präparat, das ebenfalls die Zusammensetzung des Dibenzoyl-dulcits hat und das wir nicht in ganz einheitlicher Form darstellen konnten. Dieses Präparat, das ein Gemisch ist, läßt sich nun wieder teilweise, schon durch Erhitzen mit Wasser, in  $\alpha$ -Dibenzoyl-dulcit überführen.

Alle diese Beziehungen werden durch das folgende Schema veranschaulicht:



Wie diese verschiedenen Vorgänge zu deuten sind, ob es sich bei den Präparaten um Isomerie im engeren Sinn oder teilweise auch um Polymorphie handelt, ist vorläufig noch so unsicher, daß wir uns kein bestimmtes Urteil zutrauen. Jedenfalls zeigen diese Erfahrungen von neuem, wie vorsichtig man in Schlüssen auf die Struktur von Acylderivaten, die über Aceton-Verbindungen mehrwertiger Alkohole gewonnen sind, sein muß.

## Isomerie des Dibenzoyl-diaceton-dulcits.

Die früher beschriebene  $\alpha$ -Verbindung vom Schmp. 185—186° wurde aus dem  $\alpha$ -Diaceton-dulcit<sup>1)</sup> mit Benzoylchlorid und Chinolin erhalten. Sie entsteht unter den gleichen Bedingungen aus dem  $\beta$ -Diaceton-dulcit, wie folgender Versuch zeigt:

1.3 g  $\beta$ -Diaceton-dulcit wurden mit 1.4 g Benzoylchlorid (2 Mol.) und 1.4 g Chinolin (2.2 Mol.) übergossen. Beim Umschütteln trat geringe Selbsterwärmung ein, wobei der Diaceton-dulcit in Lösung ging und bald nachher ein dicker, krystallinischer Brei entstand. Jetzt wurde 4 Stunden unter Ausschluß der Feuchtigkeit auf 100° erhitzt, dann die feste Masse mit 15 cm kaltem Alkohol verrieben und die farblosen Krystalle abgesaugt. Ausbeute 2.2 g oder 93 % der Theorie. Der Schmp. 183—184° zeigte, daß das Präparat schon ziemlich rein war. Nach zweimaliger Krystallisation aus 50 cm Tetrachlorkohlenstoff hatte es den Schmelzpunkt und die anderen Eigenschaften des  $\alpha$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcits.

Das gleiche Ergebnis hatte ein anderer Versuch, welcher mit den gleichen Substanzmengen, aber bei 18° und unter Verwendung von 5 cm Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Als die Chloroformlösung nach 2 Stunden erst mit Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen und schließlich verdampft wurde, hinterblieb eine krystallinische, farblose Masse. Durch Aufschlämmen in 20 cm kaltem Alkohol und Absaugen wurden 1.65 g  $\alpha$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit erhalten, entsprechend 70 % der Theorie. Allerdings war dessen Schmelzpunkt noch einige Grad zu tief und etwas unscharf, weil wahrscheinlich unter den milden Bedingungen des Versuchs der Acylierungsvorgang noch nicht ganz beendet war. Immerhin konnte das Produkt durch mehrmalige Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff ohne wesentliche Verluste rein erhalten werden.

Wir machen darauf aufmerksam, daß beim  $\alpha$ -Diaceton-dulcit unter den gleichen Bedingungen in der Hauptsache das Monobenzoylderivat entsteht. Es wurde zwar nicht rein gewonnen, aber bei der Hydrolyse des Rohproduktes konnte nur Monobenzoyl-dulcit isoliert werden<sup>2)</sup>.

Endlich entsteht derselbe  $\alpha$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit auch bei der Behandlung des  $\beta$ -Diaceton-dulcits mit Pyridin und Benzoylchlorid.

Gibt man zu einem Gemisch von 1.2 g wasserfreiem Pyridin und 1.6 g Benzoylchlorid 1.3 g  $\beta$ -Diaceton-dulcit, so tritt beim Umschütteln sofort starke

<sup>1)</sup> Für die Darstellung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diaceton-dulcit sind in der ersten Mitteilung genaue Vorschriften gegeben. Diese haben sich auch im allgemeinen bei Wiederholung der Versuche bewährt. Aber bei einzelnen Operationen wurde an Stelle der  $\alpha$ -Verbindung das  $\beta$ -Derivat erhalten, ohne daß es uns möglich war, die Ursache dieser Abweichung festzustellen.

<sup>2)</sup> B. 48, 272 [1915].

Erwärmung und Krystallisation ein. Nach dreistündigem Erhitzen im siedenden Wasserbad braucht man die Krystallmasse nur mit etwas kaltem Alkohol zu verreiben, abzusaugen und mit Alkohol nachzuwaschen, um 2.25 g  $\alpha$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit zu erhalten. Das entspricht etwa 95 % der Theorie. Er ist fast farblos und schon recht rein. Unser Präparat schmolz bei 184–185°, also nur 1° zu niedrig.

Zum Beweis, daß die Wärme keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf des Prozesses ausübt, diene folgender Versuch: Zu einem Gemisch von 2.4 g Pyridin, 3.2 g Benzoylchlorid und 10 ccm trockenem Chloroform wurden unter Kühlung in kleinen Portionen 2.6 g  $\beta$ -Diaceton-dulcit im Laufe von einigen Minuten zugefügt. Schon hierbei erfolgte starke Krystallisation. Das Gemisch blieb dann noch 5 Stunden bei 18°, wurde nun bis zur Klärung mit Chloroform verdünnt, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, dann das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft, der Rückstand mit 40 ccm kaltem Alkohol verrieben und abgesaugt. Ausbeute 4.6 g, also fast theoretisch. Auch dieses Präparat schmolz bei 184–185° (korr.).

#### $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit.

Beim Übergießen von 5.2 g  $\alpha$ -Diaceton-dulcit mit einem Gemisch von 6.2 g Benzoylchlorid (2.2 Mol.) und 4.4 g trockenem Pyridin (2.8 Mol.) tritt nach vorübergehender Lösung sofort Erwärmung und Krystallisation ein. Die Masse wird noch 3 Stunden auf 100° erhitzt, dann mit Chloroform aufgenommen, diese Lösung erst mit verdünnter Salzsäure und dann mehrmals mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck bleibt ein dickes, gelbbraunes Öl, das in 20 ccm Alkohol gelöst wird. Aus dieser Lösung scheiden sich bald ziemlich derbe, flächenreiche Krystalle ab, deren Menge nach Zusatz von 5 ccm Wasser und Stehen über Nacht sich noch stark vermehrt. Ausbeute 8.3 g oder 88 % der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus wenig Alkohol umkrystallisiert und bei 56° und 0.8 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1963 g Sbst.: 0.4786 g CO<sub>2</sub>, 0.1138 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (470.24). Ber. C 66.35, H 6.43.

Gef. » 66.49, » 6.48.

Wie schon erwähnt, tritt der  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit in zwei Formen auf, wenn er sich aus alkoholischer Lösung abscheidet. Die eine bildet haarfeine, gebogene Nadelchen, die nach geringem Sintern bei 82–83° schmelzen; die andere besteht aus ziemlich derben, flächenreichen harten Kryställchen, die unscharf bei 65–70° schmelzen und demnach nicht einheitlich zu sein scheinen. Man kann die Krystallisation durch Impfen im einen oder anderen Sinne leiten. Manchmal erscheinen auch beide Modifikationen gleichzeitig. Die Krystallisation nimmt in beiden Fällen ziemlich viel Zeit (1–2 Tage) in Anspruch.

Der  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit löst sich äußerst schwer in Wasser, aber leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, selbst in Petroläther ist er leicht löslich.

Verwandlung des  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcits in  
Dibenzoyl-dulcit.

Hydrolyse in der Wärme: 1 g des Acetonkörpers wurde in 5 ccm kaltem Essigäther gelöst und 5 ccm rauchende Salzsäure (D 1.19) zugefügt, wobei Mischung eintrat. Nach 3 Minuten wurde mit 10 ccm Wasser versetzt, wobei teilweise Entmischung erfolgte, dann auf dem Wasserbad erhitzt und nach weiteren 5 Minuten nochmals 10 ccm Wasser zugefügt. Nachdem noch 5 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt war, war aus der Flüssigkeit eine reichliche Menge mikroskopischer viereckiger Plättchen von  $\alpha$ -Dibenzoyl-dulcit abgeschieden. Nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte betrug die Menge der Krystalle 0.52 g oder 63 % der Theorie. Schmp.  $210^{\circ}$ .

Für die Analyse wurde einmal aus Eisessig umkrystallisiert:

0.1447 g Sbst.: 0.3265 g  $\text{CO}_2$ , 0.0745 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_8$  (390.18). Ber. C 61.51, H 5.69.

Gef. » 61.54, » 5.76.

Aus der ersten wäßrigen Mutterlauge krystallisierten nach mehreren Tagen noch 0.2 g eines Präparates, das schon nach dem äußeren Habitus ein Gemisch war und auch wesentlich tiefer schmolz als der reine  $\alpha$ -Dibenzoyl-dulcit.

Hydrolyse in der Kälte: Wird der  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit in kalter essigsaurer Lösung mit Salzsäure behandelt, so entsteht ein Produkt, das zwar die Zusammensetzung des Dibenzoyl-dulcits hat, aber alle Merkmale eines Gemisches trägt und das durch Erhitzen mit Wasser oder besser noch mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure teilweise in  $\alpha$ -Dibenzoyl-dulcit umgewandelt werden kann.

5 g  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit wurden in 25 ccm kaltem Eisessig gelöst, dann 25 ccm konzentrierte wäßrige Salzsäure (D 1.19) zugegeben und das Gemisch 5 Minuten bei  $18^{\circ}$  aufbewahrt. Dabei trübte es sich, blieb aber farblos. Nach Zugabe von 30 ccm Wasser wurde die etwas stärker getrübt Flüssigkeit filtriert und nach etwa viertelstündigem Stehen bei Zimmertemperatur mit Eis gekühlt. Bald begann Krystallisation und wurde stärker bei allmählicher Zugabe von 200 ccm Wasser. Nach 5 Stunden betrug die Menge der Krystalle 1.5 g, nach weiterem zwölfstündigen Stehen im Eisschrank wurden wieder 1.5 g erhalten. Dieses Präparat zeigte nach dem Trocknen im Vakuum die Zusammensetzung des Dibenzoyl-dulcits:

0.1488 g Sbst.: 0.3366 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 61.69, H 5.71.

Der Schmelzpunkt war sehr unscharf. Schon von 80° begann leichtes Sintern und die Schmelzung erfolgte zwischen 145° und 155°. Durch wiederholtes Umlösen aus Essigäther und Petroläther oder Aceton und Petroläther haben wir daraus Präparate isoliert, die meist bei 174—175° (korr.), zuweilen auch etwas höher schmolzen.

0.1890 g Sbst.: 0.4261 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O. — 0.1920 g Sbst. (andrer Darstellung): 0.4330 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O.

Gef. C 61.49, 61.51, H 5.92, 5.84.

Alle diese Präparate ließen sich durch Lösen in einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und rauchender Salzsäure und kurzes Erwärmen auf 50° in den bei 210° schmelzenden Dibenzoyl-dulcit umwandeln, wobei die Ausbeute aber nicht quantitativ war. Dieselbe Verwandlung erfolgte, wenn auch weniger glatt, schon beim Kochen mit Wasser. Als zum Beispiel 0.35 g eines niedrig schmelzenden Präparates mit 50 ccm kochendem Wasser übergossen wurden, schmolz es erst und löste sich dann zum allergrößten Teil. Nach 2—3 Minuten Kochen begann die Abscheidung von hochschmelzenden, viereckigen Plättchen. Nach 15 Minuten Kochen wurde die Flüssigkeit abgekühlt. Die Menge der schwer löslichen Krystalle betrug 0.193 g vom Schmp. 201—202°.

Dianisoyl-diaceton-dulcit, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

$\alpha$ -Verbindung. Als 5.2 g feingepulverter  $\alpha$ -Diaceton-dulcit mit 9.4 g Anisoylchlorid (2 $\frac{3}{4}$  Mol.) und 8 g trockenem Chinolin unter Feuchtigkeitsabschluß auf 100° erhitzt wurden, trat nach wenigen Minuten klare Lösung ein und nach etwa 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. begann die Abscheidung von Krystallen. Nach 8-stündigem Erhitzen wurde die Masse in 50 ccm Chloroform gelöst und erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Bicarbonatlösung und schließlich mit Wasser gewaschen. Beim Verdampfen des Chloroforms unter vermindertem Druck hinterblieb ein teilweise krystallinischer Rückstand. Er wurde in 35 ccm heißem Alkohol gelöst und gab beim Erkalten 4 g und nach allmählichem Zusatz von Petroläther noch 2.9 g eines weniger reinen Präparates. Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther und dann zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute nur 3.9 g oder 37 % der Theorie. Die Nebenprodukte sind nicht näher untersucht.

Zur Analyse wurde nochmals aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und bei 77° und 3 mm getrocknet, wobei nur ein sehr geringer Gewichtsverlust eintrat.

0.1795 g Sbst.: 0.4159 g CO<sub>2</sub>, 0.1023 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> (330.27). Ber. C 63.36, H 6.46.

Gef. » 63.19, » 6.38.

Der  $\alpha$ -Dianisoyl-diaceton-dulcit schmilzt bei 146—147° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er krystallisiert in zentrisch vereinigten, spießigen Nadeln oder derberen Formen. Er löst sich fast gar nicht in kochendem Wasser, wenig leichter in heißem Äther und Petroläther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, heißem hochsiedenden Ligroin, kaltem Benzol und Aceton, sehr leicht schon in kaltem Chloroform.

Dasselbe Produkt entsteht aus dem  $\beta$ -Diaceton-dulcit, wenn er nach obiger Vorschrift mit Anisoylchlorid und Chinolin behandelt wird. Auch die Ausbeute war annähernd die gleiche.

#### $\beta$ -Dianisoyl-diaceton-dulcit.

Als ein Gemisch von 2.6 g  $\alpha$ -Diaceton-dulcit mit 3.7 g Anissäurechlorid (etwa 2.2 Mol.) und 2.2 g Pyridin (2.8 Mol.) kräftig durchgeschüttelt wurde, trat nach wenigen Sekunden starke Erwärmung und bald teilweise Krystallisation ein. Die Masse wurde noch 3 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, dann in Chloroform aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen und schließlich das Chloroform unter vermindertem Druck verdampft. Der Rückstand erstarrte nach kurzer Zeit zu einem harten, nahezu farblosen Krystallkuchen. Durch Umkrystallisieren aus 40 ccm heißem Alkohol wurde der  $\beta$ -Dianisoyl-diaceton-dulcit in regelmäßigen, mikroskopischen Spießen erhalten. Ausbeute an dem schon recht reinen Produkt 4.9 g oder 92 %, der Theorie.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 78° und 0.5 mm über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1350 g Sbst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> (530.27). Ber. C 63.36, H 6.46.

Gef. » 63.35, » 6.61.

Der  $\beta$ -Dianisoyl-diaceton-dulcit schmilzt im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 116° (korr.). Er löst sich leicht in Chloroform, Aceton, Essigäther und Benzol, etwas schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, warmem Äther und warmem Ligroin, viel schwerer in Petroläther und fast gar nicht in Wasser.

#### Dianisoyl-dulcit, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>(CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

3 g  $\alpha$ -Dianisoyl-diaceton-dulcit lösten sich beim Übergießen mit 60 ccm Eisessig, der etwa 5% Chlorwasserstoff enthielt, bei gewöhnlicher Temperatur rasch, und nach wenigen Minuten begann schon die Krystallisation des neuen Produktes. Nach zweistündigem Schütteln auf der Maschine wurde abgesaugt. Ausbeute 2.3 g oder 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisiert und bei 77° und 0.5 mm getrocknet, wobei die exsiccatorrockne Substanz aber nicht an Gewicht verlor.

0.1073 g Sbst.: 0.2303 g CO<sub>2</sub>, 0.0565 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (450.21). Ber. C 58.64, H 5.82.

Gef. » 58.54, » 5.89.

Der Dianisoyl-dulcit sintert beim Erhitzen im Capillarrohr von etwa 192° an und schmilzt gegen 204—205° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er bildet meist regelmäßige, vierseitige, rechteckig erscheinende Plättchen, ähnlich dem Dibenzoyl-dulcit. In heißem Wasser ist er sehr schwer löslich, krystallisiert aber daraus beim Erkalten. Er löst sich ferner ziemlich schwer in kochendem Alkohol, wesentlich leichter in heißem Amylalkohol und besonders in heißem Eisessig. Aus allen diesen Lösungen fällt er beim Erkalten in den eben erwähnten viereckigen Plättchen.

Monoanisoyl-dulcit, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>(CO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.OCH<sub>3</sub>).

Die Einwirkung des Anissäurechlorids auf den  $\alpha$ -Diaceton-dulcit führt bei Zimmertemperatur, ähnlich wie die früher beschriebene Benzoylierung, in der Hauptsache nur zum Monoacylderivat. Auch hier erübrigt sich die Isolierung des als Zwischenprodukt entstehenden Anisoyl-diaceton-dulcits und es ist zweckmäßiger, aus dem Rohprodukt sofort das Aceton abzuspalten. Dem entspricht folgende Vorschrift:

10 g fein gepulverter  $\alpha$ -Diaceton-dulcit werden mit einem Gemisch von 13.1 g Anissäurechlorid (2 Mol.), 11.0 g Chinolin (2.2 Mol.) und 40 ccm trockenem Chloroform bei Zimmertemperatur kräftig geschüttelt. Nach längstens 8—10 Stunden ist eine klare, rotgefärbte Lösung entstanden, die nach weiterem 12-stündigem Stehen im Eisschrank zunächst mit 120 ccm  $\frac{1}{4}$ -Salzsäure geschüttelt wird. Hierdurch wird das unverbrauchte Säurechlorid in Anissäure übergeführt, die schon nach wenigen Minuten auszufallen beginnt. Nach zweistündigem Schütteln bringt man sie durch Zusatz von etwa 300 ccm Äther wieder in Lösung und behandelt die abgehobene ätherische Schicht nach einander mit etwa 200 ccm einer 12-prozentigen Kaliumbicarbonatlösung und mehrmals mit reinem Wasser. Verdampft man schließlich den Äther und das Chloroform, so hinterbleibt ein gelbbraun gefärbtes dickes Öl, welches die Acetonverbindung enthält.

Man löst es in ungefähr 60 ccm Chloroform und schüttelt mit der gleichen Menge 5*n*-Salzsäure kräftig auf der Maschine. Nach etwa einer halben Stunde beginnt die Abscheidung des Monoanisoyldulcits, der schließlich die ganze Flüssigkeit als dicker Brei durchsetzt. Nach 5-stündigem Schütteln läßt man das Gemenge noch einige Stunden unter Eiskühlung stehen. Es wird dann abgesaugt, mit Chloroform gewaschen, scharf abgepreßt und über Pentoxyd und Natronkalk getrocknet. Zur Reinigung genügt ein- bis zweimalige Krystallisation aus 100 ccm siedendem Amylalkohol. Ausbeute 9.6 g oder 80% der Theorie.

0.1489 g Sbst. (bei 76° u. 0.2 mm über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet): 0.2915 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1469 g Sbst.: 0.2847 g CO<sub>2</sub>, 0.0801 g H<sub>2</sub>O.



$C_{14}H_{20}O_8$  (316.16). Ber. C 53.14, H 6.38.  
Gef. » 53.39, 52.86, » 6.46, 6.10.

Der Monoanisoyl-dulcit schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 166—167° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Er krystallisiert aus Amylalkohol in zentimeterlangen, verfilzten, schneeweißen Nadeln. Er löst sich leicht in heißem Wasser und Amylalkohol, wenig schwerer in Äthylalkohol, viel schwerer in heißem Aceton und Essigäther und fast gar nicht in Chloroform oder Benzol.

Dicarbomethoxysalicyl-diaceton-dulcit,  
 $(CH_3O.CO.O.C_6H_4.CO)_2C_6H_8O_6(C_3H_5)_2$ .

Da der Versuch mit  $\alpha$ -Diaceton-dulcit kein krystallisiertes Derivat lieferte, so beschränken wir uns hier auf die Resultate, die beim  $\beta$ -Diaceton-dulcit erhalten wurden.

Als 30 g  $\beta$ -Diaceton-dulcit mit einem Gemisch von 51 g Carbomethoxysalicylchlorid<sup>1)</sup> (wenig über 2 Mol.), 35 g trockenem Chinolin (etwa 2.2 Mol.) und 125 cem Chloroform übergossen wurden, erfolgte beim Umschütteln rasch klare Lösung. Gleichzeitig begann eine mäßige Selbsterwärmung. Nach zweistündigem Stehen wurde mit mehr Chloroform verdünnt, erst mit 250 cem *n*-Salzsäure, dann zweimal mit Wasser gewaschen und schließlich das Chloroform unter vermindertem Druck verjagt. Der zähe, schwach braunrote Rückstand krystallisierte bei gelindem Erwärmen mit 160 cem Alkohol schnell. Nach mehrstündigem Stehen in Eis wurden die farblosen Krystalle abgesaugt, mit eiskaltem Alkohol und dann mit Petroläther gewaschen. Ausbeute etwa 30 g oder 42% der Theorie. Zur Reinigung wurde aus heißem Alkohol krystallisiert.

0.1455 g Subst. (im Hochvakuum getrocknet): 0.3103 g  $CO_2$ , 0.0758 g  $H_2O$ .  
 $C_{30}H_{34}O_{14}$  (618.27). Ber. C 58.23, H 5.54.  
Gef. » 58.16, » 5.83.

Die Substanz schmolz bei 138—140° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem zwei Grad vorher schon Sinterung eingetreten war. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol und Essigäther, ferner in Aceton, Benzol und besonders Chloroform, dagegen ziemlich schwer in heißem Ligroin (Sdp. 90°) und warmem Äther. Sie bildet meist mikroskopische Platten oder flächenreiche Prismen.

Disalicyl-dulcit,  $(HO.C_6H_4.CO)_2C_6H_{12}O_6$ .

Er entsteht aus dem vorhergehenden Körper durch stufenweise Abspaltung der Carbomethoxy- und der Acetongruppen. Die erste Operation haben wir mit Ammoniak in folgender Weise ausgeführt:

<sup>1)</sup> E. Fischer, B. 42, 219 [1909].

15 g Carbomethoxysalicyl-diaceton-dulcit wurden mit 300 ccm Alkohol übergossen, unter Eiskühlung Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, und das Gemisch in verschlossener Flasche 3 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Der Carbomethoxykörper ging allmählich in Lösung, während der Disalicyl-diaceton-dulcit zum größten Teil als weiße Masse ausfiel. Ausbeute 6.5 g. Die Analysen des aus heißem Ligroin umkrystallisierten Präparates haben keine scharfen Resultate gegeben (0.4—0.5 % C zuviel). Wir verzichten deshalb auf die nähere Beschreibung der Substanz. Für die Umwandlung in Disalicyl-dulcit genügt das Rohprodukt.

12 g roher Acetonkörper wurden mit 300 ccm Eisessig, der etwa 5 % Salzsäuregas gelöst enthielt, auf der Maschine geschüttelt. Schon nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde war der Ausgangskörper durch mikroskopische, bündelförmig vereinigte, farblose Nadelchen ersetzt, die nach  $2\frac{1}{2}$  Stunden abgesaugt wurden. Ausbeute 8.6 g oder 85 % der Theorie und aus der Mutterlauge noch 0.7 g.

Zur Analyse wurde aus etwa der hundertfachen Menge kochenden Amylalkohols zweimal umkrystallisiert und bei 75° und 1 mm getrocknet.

0.1548 g Sbst.: 0.3232 g CO<sub>2</sub>, 0.0752 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> (422.18). Ber. C 56.85, H 5.25.

Gef. » 56.94, » 5.44.

Der Disalicyl-dulcit schmilzt beim Erhitzen im Capillarrohr gegen 219° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, nachdem von etwa 200° an zunehmende Sinterung eingetreten ist. In heißem Wasser löst er sich nur sehr wenig, krystallisiert aber daraus beim Erkalten, etwas leichter löst er sich in kochendem Alkohol und erheblich leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig; auch in verdünnter kalter Natronlauge löslich. Er ist nahezu geschmacklos.

Dianisoyl-mannit, (CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

Einhorn und Hollandt haben durch Behandlung von Mannit mit 6 Molekülen Benzoylchlorid in Pyridinlösung den Dibenzoyl-mannit erhalten. Auf dieselbe Weise entsteht der Dianisoylkörper, wobei man aber die Menge des Chlorids auf zwei Moleküle beschränken kann, wenn das verwendete Pyridin ganz trocken ist.

35 g fein gepulverter und gesiebter Mannit wurden mit 500 ccm trockenem Pyridin auf 60° erhitzt, wobei keine völlige Lösung eintrat, und dazu ohne weitere Wärmezufuhr im Lauf von  $\frac{3}{4}$  Stunden eine Lösung von 65 g Anisoylchlorid (2 Mol.) in 200 ccm trockenem Chloroform unter dauerndem Umschütteln zugetropft. Während der Operation entstand eine klare, fast farblose Lösung. Diese blieb noch 12 Stunden bei Zimmertemperatur, dann wurde unter vermindertem Druck der größte Teil des Chloroforms und etwa die Hälfte des Pyridins verdampft und nun die Flüssigkeit in gekühlte, über-

schüssige verdünnte Schwefelsäure eingegossen. Die hierbei ausfallende farblose feste Masse wurde filtriert und aus 400 ccm heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 50 g oder 58 % der Theorie. In den Mutterlaugen bleibt ein Gemisch von Anisoyl-manniten, das wir nicht weiter verarbeitet haben.

Die schon ziemlich reine Substanz wurde zur Analyse nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert, wovon jetzt etwa 1½ l nötig waren.

0.1320 g Sbst. (im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet): 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O. — 0.1660 g Sbst.: 0.3560 g CO<sub>2</sub>, 0.0885 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (450.21). Ber. C 58.64, H 5.82.

Gef. » 58.47, 58.49, » 5.96, 5.97.

Der Dianisoyl-mannit schmilzt nach geringem Sintern bei 175—176° (korr.). Er krystallisiert häufig in regelmäßigen vierseitigen dünnen Platten, verwandelt sich aber beim Erwärmen mit Essigäther oder Alkohol meist in gebogene, verfilzte Nadelchen oder Prismen, bevor er bei weiterem Erhitzen in Lösung geht. Er löst sich nur recht schwer in heißem Wasser, leichter in heißem, verdünntem Alkali, wobei Verseifung eintritt. Er löst sich in heißem Alkohol, heißem Aceton und Essigäther, leichter in heißem Amylalkohol und Eisessig, dagegen recht schwer in heißem Chloroform.

Diacetylsalicyl-mannit, (CH<sub>3</sub>.CO.O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>.

9 g fein gepulverter Mannit wurden mit 100 ccm trockenem Pyridin auf etwa 50° erwärmt und unter ständigem Schütteln bei Ausschluß der Luftfeuchtigkeit 20 g Acetyl-salicylsäurechlorid im Laufe von 20 Minuten in kleinen Anteilen zugegeben. Ohne daß weitere Wärmezufuhr nötig war, entstand gegen Schluß der Operation eine klare, kaum gefärbte Lösung. Diese wurde noch 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann in überschüssige, verdünnte, mit Eisstückchen versetzte Schwefelsäure gegossen. Das hierbei ausfallende dicke Öl wurde mit Chloroform aufgenommen und mehrmals mit Wasser gewaschen, das Chloroform verdampft und das hinterbleibende dicke, zähe Öl in 50 ccm heißem Benzol gelöst. Beim langsamen Erkalten und häufigen Rühren begann bald die Krystallisation farbloser Nadelchen, die durch häufiges Rühren stark beschleunigt wurde. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und mehrmals mit Benzol ausgewaschen. Ausbeute 13.5 g oder 53 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Produkt erst in wenig heißem Essigäther gelöst und nach Zugabe von viel Benzol in der Kälte zur Krystallisation gebracht, dann wiederholt aus etwa der 40-fachen Menge Chloroform umkrystallisiert.

0.1549 g Sbst. (bei 76° und 15 mm getr.): 0.3217 g CO<sub>2</sub>, 0.0728 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>12</sub> (506.21). Ber. C 56.89, H 5.18.

Gef. » 56.64, » 5.26.

Der Diacetylsalicyl-mannit schmilzt nach geringem Sintern bei 135—136° (korr.). Er löst sich leicht in Aceton, warmem Essigäther und warmem Alkohol, schwer in heißem Benzol und Äther. In

heißem Wasser löst er sich ebenfalls nur wenig, schmilzt aber beim Kochen zu einem farblosen Öl. In verdünntem Alkali löst er sich ziemlich rasch unter Verseifung auf, ebenso in verdünnter Sodalösung in der Wärme. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine bemerkenswerte Färbung. Das Präparat schmeckt stark bitter.

Die Acetylgruppe läßt sich hier fast ebenso leicht wie in anderen Fällen die Carbomethoxygruppe abspalten, wenn man alkoholisches Ammoniak in der Kälte verwendet. Als Hauptprodukt entsteht dabei der Disalicyl-mannit, in kleiner Menge konnten wir auch den Monosalicyl-mannit isolieren.

Disalicyl-mannit,  $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})_2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ .

In 200 ccm absolutem Alkohol, die bei 0° mit Ammoniakgas gesättigt sind, werden bei derselben Temperatur 30 g Diacetylsalicyl-mannit eingetragen, die sich beim Umschütteln sofort lösen. Nach einstündigem Stehen bei 0° wird die wenig gefärbte Flüssigkeit durch stark verminderten Druck erst vom Ammoniak befreit und dann der Alkohol ebenfalls im Vakuum verdampft. Schüttelt man die krystallinische Masse mit 100 ccm kaltem Essigäther, so bleibt ein Rückstand von ziemlich reinem Disalicyl-mannit. Ausbeute 9.5 g oder 38% der Theorie. In der Mutterlauge ist neben ziemlich viel Disalicylverbindung auch Monosalicyl-mannit vorhanden. Zur völligen Reinigung wurde obiges Rohprodukt in der 50-fachen Menge heißem Essigäther gelöst. Beim stundenlangen Stehen in Eis scheidet sich der reine Disalicyl-mannit in ziemlich harten Krystallaggregaten aus.

0.1539 g Stbst. (bei 76° und 15 mm getr.): 0.3204 g  $\text{CO}_2$ , 0.0750 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$  (422.18). Ber. C 56.85, H 5.25.

Gef. » 56.78, » 5.45.

Der Disalicyl-mannit schmilzt im Capillarrohr nach vorherigem Sintern bei 182—184° (korr.). Er bildet mikroskopische, meist langgestreckte, viereckige Platten, die öfters wie Stäbchen aussehen. Er löst sich ziemlich leicht in Aceton, mäßig leicht in heißem Alkohol und Essigäther, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform. Auch in heißem Wasser löst er sich ziemlich schwer, dagegen leicht in verdünntem Alkali, wovon er ziemlich rasch verseift wird. Im Gegensatz zu dem Diacetylsalicyl-mannit hat er keinen ausgesprochenen Geschmack. Die Lösung in verdünntem Alkohol gibt mit Eisenchlorid sehr starke violettrote Färbung.

Monosalicyl-mannit,  $(\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO})\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_6$ .

Er war in der Essigätherlösung enthalten, die bei dem vorhergehenden Versuche durch Auslaugen des rohen Disalicyl-mannits mit Essigäther entstand. Sie wurde zuerst fraktioniert mit Petroläther gefällt und der krystallinische Niederschlag von 6.2 g in 300 ccm

heißem Essigäther gelöst. Beim Erkalten schieden sich rasch 2 g Monosalicyl-mannit ab, die nach nochmaliger Krystallisation aus Essigäther analysenrein waren.

0.1490 g Sbst.: 0.2828 g CO<sub>2</sub>, 0.0794 g H<sub>2</sub>O.

• C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (302.14). Ber. C 51.63, H 6.00.

Gef. » 51.76, » 5.96.

Der Monosalicyl-mannit schmilzt gegen 148—149° (korr.) nach Sintern von etwa 140° an. Er löst sich in nicht unerheblicher Menge schon in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und die konzentrierte Lösung gibt beim Erkalten und Reiben dünne, viereckige Plättchen. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine ähnliche Färbung wie die Salicylsäure selbst. Er löst sich leicht in heißem Alkohol, schwerer in heißem Aceton und Essigäther, schwer in Benzol.

Durch wiederholte Krystallisation kann man aus den Essigäther-Mutterlaugen noch eine ziemlich beträchtliche Menge Disalicyl-mannit (7—8 g) isolieren, dessen völlige Reinigung aber einige Schwierigkeiten macht.

Tetraacetyl-aceton-mannit, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O)<sub>4</sub>.

Er entsteht aus dem Monoaceton-mannit (Schmp. 86°) durch Essigsäure-anhydrid und Pyridin, läßt sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen, wurde aber bisher nicht krystallisiert erhalten.

Als 4.4 g Monoaceton-mannit<sup>1)</sup> mit 18 g Essigsäure-anhydrid (9 Mol.) und 18 g trockenem Pyridin (über 11 Mol.) übergossen wurden, trat beim Umschütteln rasch klare Lösung und ziemlich starke Erwärmung ein, die nach etwa 20 Minuten wieder nachließ. Die Lösung wurde noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, dann auf 50 g Eis gegossen, das unlösliche Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers und der noch vorhandenen leichter flüchtigen Stoffe (Pyridin usw.) geht der Tetraacetyl-aceton-mannit bei 0.3 mm und 190—200° Badtemperatur ohne wesentlichen Rückstand als farbloses, dickes Öl über. Ausbeute 7.0 g oder 90 % der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals bei 0.3 mm Druck destilliert.

0.1644 g Sbst.: 0.3139 g CO<sub>2</sub>, 0.0976 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub> (390.21). Ber. C 52.28, H 6.72.

Gef. » 52.07, » 6.64.

Der Tetraacetyl-aceton-mannit bildet ein zähes, farbloses Öl, das auch nach mehrmonatlichem Stehen nicht erstarrte. Es löst sich leicht in Alkohol, Essigäther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, viel schwerer dagegen in Ligroin und fast gar nicht in Wasser.

<sup>1)</sup> J. C. Irvine und Paterson, Soc. 105, 907 [1914].

Die Hoffnung, durch Abspaltung der Acetongruppe mit einer Mischung von Eisessig und starker Salzsäure einen krystallisierten Tetraacetyl-mannit zu gewinnen, hat sich bisher nicht erfüllt. Das Produkt war eine harte, zähe Masse, auf deren völlige Reinigung wir verzichtet haben.

#### Anhang.

Nachträglich geben wir die krystallographische Beschreibung des  $\alpha$ -Diaceton-dulcits. Wir haben die Krystalle an Hrn. P. von Groth in München geschickt, und auf seine Veranlassung hat Hr. Dr. Steinmetz im Mineralogischen Institut der Münchener Universität die folgenden Messungen ausgeführt:

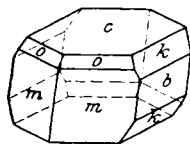
$\alpha$ -Diaceton-dulcit, Schmp. 145–146°.

Monoklin prismatisch;  $a : b : c = 0.7661 : 1 : 1.0410$ ;  $\beta = 93^\circ 59'$ .

Beobachtete Formen:  $c \{001\}$ ,  $b \{010\}$ ,  $m \{110\}$ ,  $k \{021\}$ ,  $o \{111\}$ .

1. Das eine der vorliegenden Präparate enthielt sehr große Krystalle (aus Aceton erhalten), die nur die Formen  $c$ ,  $m$  und  $b$  zeigten.

2. Das andre Präparat schien nicht besonders umkrystallisiertes Material zu sein und enthielt neben pulverigem Material flächenreichere Krystalle mit allen oben angegebenen Formen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder aus Äthylacetat (35°–20°) wurden sehr klare Krystalle mit den angegebenen Formen erhalten.



Der Habitus ist immer der in der Figur dargestellte und zeigt nur im Größenverhältnis von  $c$  zu  $m$  und  $b$  mäßige Schwankungen. Manchmal finden sich auch ziemlich stark parallel der  $a$ -Achse verlängerte Krystalle. Auf den Flächen der Zone  $[001]$  finden sich stets Vicinalflächen.

	Berechnet	Beobachtet
$m : b = (110) : (010) =$	$52^\circ 37'$	$52^\circ 40'$
$m : c = (110) : (001) =$	$86^\circ 51'$	$86^\circ 45'$
$k : c = (021) : (001) =$	—	$*64^\circ 17\frac{1}{2}'$
$k : m = (021) : (110) =$	$55^\circ 11'$	$55^\circ 15'$
$k : m = (021) : (\bar{1}10) =$	$58^\circ 27'$	$58^\circ 35'$
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1) =$	—	$*61^\circ 36'$
$o : c = (111) : (001) =$	—	$*57^\circ 21'$
$o : a = (111) : (100) =$	$41^\circ 57'$	—
$o : k = (111) : (021) =$	$45^\circ 56\frac{1}{2}'$	$46^\circ 0'$
$q : c = (011) : (001) =$	$46^\circ 5'$	—
$q : a = (011) : (100) =$	$87^\circ 14'$	—
$r : c = (101) : (001) =$	$51^\circ 5'$	—

Sehr vollkommen spaltbar parallel  $c$ , vollkommen nach  $b$ .

Die Ebene der optischen Achsen ist  $\{010\}$ . Durch  $c$  ist das Interferenzbild der einen Achse sichtbar; für Gelb beträgt die Neigung der Achse gegen die Normale von  $c$  etwa  $5^\circ$ , für Blau etwa  $4^\circ$ , scheinbar in Luft nach vorn, d. h. im stumpfen Winkel  $\beta$  gelegen.

Die Ätzfiguren auf  $c$ -,  $b$ - und  $m$ -Flächen entsprechen vollkommen monoklin prismatischer Symmetrie; sie konnten durch kurzes Eintauchen in Alkohol oder Äthylacetat leicht hervorgerufen werden.

### 30. K. A. Hofmann und K. Schumpelt: Bildung von Formaldehyd und anderen organischen Stoffen aus Ameisensäure.

#### I. Mitteilung: Selbstreduktion der Formiate.

[Mitteilung aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 5. Januar 1916.)

Man nimmt gegenwärtig vielfach an, daß der Assimilationsprozeß in den grünen Pflanzenteilen von der atmosphärischen Kohlensäure aus über den Formaldehyd seinen Weg nimmt zu den Kohlehydraten, wie Zucker, Stärke, Cellulose und dergl.

Wie aber die Kohlensäure unter dem Antrieb der Lichtenergie in Formaldehyd und Sauerstoff übergehen soll, erscheint rätselhaft, solange man eine direkte Spaltung nach der Formel  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{COH}_2 + \text{O}_2$  voraussetzt, weil der Energieanstieg bei diesem Vorgang ein außerordentlich großer ist und etwa 120 Cal. beträgt.

Uns will es bedünken, daß man auf Grund bekannter lichtelektrischer Versuche eher annehmen sollte, daß das Licht eine elektrolytische Spaltung des Wassers herbeiführt, von deren Produkten der Sauerstoff gasförmig entweicht, während der Wasserstoff die Kohlensäure zunächst zu Ameisensäure reduziert.

Jedenfalls wird man im Laboratorium den Weg von der Kohlensäure zum Formaldehyd schrittweise zurücklegen müssen und die Ameisensäure als Zwischenstufe gelten lassen.

Diese ist nun auch schon von verschiedenen Seiten aus erreicht worden, am einfachsten wohl von G. Bredig<sup>1)</sup> und von Franz Fischer<sup>2)</sup>. G. Bredig gelangte von der Kohlensäure oder Bicarbonaten und Wasserstoff unter Druck in Gegenwart von Katalysatoren wie Palladiummoor zur Ameisensäure mit sehr befriedigenden Ausbeuten.

<sup>1)</sup> B. 47, 541 [1914].    <sup>2)</sup> Dissertation, Techn. Hochschule Berlin 1913.