

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 10.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

12. November.

412. Walter Friederich und Wilhelm Brün: Über den Dipentaerythrit.

(Eingegangen am 30. Mai 1930.)

Im Jahre 1891 veröffentlichten Tollens und Wigand¹⁾ ihre Arbeit über den Pentaerythrit, einen aus Formaldehyd und Acetaldehyd synthetisch hergestellten 4-wertigen Alkohol. Die alte Darstellungsweise dieses Alkohols, die einen Zeitraum von 2 Monaten erfordert, ist in den letzten Jahren wesentlich vereinfacht worden. Nach einem Patent der Rheinisch-Westfälischen Sprengstoff A.-G.²⁾ vom Jahre 1914 wird gemäß der Reaktionsgleichung: $\text{CH}_3\text{CHO} + 4\text{H}\cdot\text{CHO} + \text{NaOH} = \text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{OH})_4 + \text{H}\cdot\text{COONa}$. 1 Mol. Acetaldehyd mit 4 Mol. Formaldehyd unter Zugabe von 1 Äquiv. Alkali- oder Erdalkalihydroxyd in verd. wäßriger Lösung derart kondensiert, daß im Verlaufe einer Stunde das Alkalihydroxyd bei der konstanten Temperatur von 15° allmählich zu der Aldehyd-Lösung zugegeben wird, während man im Verlauf der nächsten Stunde die Temperatur langsam auf 45° steigert. Mit dem Erreichen dieser Temperatur ist die Kondensation beendet.

Der Schmelzpunkt des durch Eindampfen des Reaktionsgemisches erhaltenen Roh-pentaerythrits konnte durch Umkrystallisieren aus Wasser auf etwa 240° gesteigert werden. Beim weiteren Umkrystallisieren fiel der Schmelzpunkt wieder. Hieraus wurde geschlossen, daß der Pentaerythrit einen Begleitstoff enthält, der in Wasser schwerer löslich ist als dieser. Dieser Begleitstoff ist, wie im folgenden bewiesen werden wird, ein Äther, das Anhydrid aus 2 Molekülen Pentaerythrit, das entsprechend dem Diglykol und dem Diglycerin Dipentaerythrit benannt wurde.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung und Eigenschaften des Dipentaerythrits.

Da der Dipentaerythrit durch einfache Krystallisation nicht vom Pentaerythrit zu trennen war, wurde nach der Nitrierung des Roh-pentaerythrits die Trennung der entsprechenden Nitrate versucht, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton gelang.

Bei der Nitrierung des Roh-pentaerythrits fiel ein Sirup ab, der nur langsam erstarrte. Dieser erstarrte Sirup wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Aceton behandelt. Der Rückstand war fast reines Pentaerythrit-tetranitrat, während die Lösung viel Dipentaerythrit-hexanitrat neben wenig Pentaerythrit-tetranitrat enthielt. Gab man zu

¹⁾ A. 265, 316—340 [1891].²⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 390622 [1914].

dieser Lösung vorsichtig Wasser, so fielen die letzten Reste Pentaerythrit-tetranitrat aus, während sich die Flüssigkeit in 2 Schichten teilte. Die obere war ein Aceton-Wasser-Gemisch, das nur wenig Dipentaerythrit-hexanitrat enthielt. Die untere dagegen war eine gesättigte Lösung von fast reinem Dipentaerythrit-hexanitrat in Aceton mit wenig Wasser. Die gesättigte Lösung wurde unter starkem Rühren in das acht- bis zehnfache Volumen Alkohol eingetragen. Zuerst fiel das Dipentaerythrit-hexanitrat als gelblich brauner Sirup aus, der später erstarrte. Bald jedoch schied es sich in feinen weißen Krystallen ab. Der erstarrte Sirup konnte durch Absieben von den Krystallen getrennt werden, doch war es zweckmäßiger, nach dem Ausfallen der ersten Krystalle, die durch ihre weiße Farbe leicht zu erkennen waren, die Fällung zu unterbrechen und abzufiltrieren. Nach beendeter Fällung wurde dann der Filter-Rückstand in Aceton gelöst und ebenfalls in den Alkohol eingetragen. Man erhielt dann ein rein weißes Produkt, das aus Alkohol im Vakuum umkrystallisiert wurde.

Durch Verseifung des Nitrats wurde der alkohol. Grundkörper zurückgewonnen. Versuche mit alkohol. Kalilauge schlugen fehl, da das entstehende Nitrat auf den Dipentaerythrit oxydierend einwirkte. Dagegen gelang die Verseifung mit reduzierend wirkenden Verseifungsmitteln. Sie wurde in saurer Lösung durchgeführt mit Zink und Salzsäure. Besser gelang sie in alkalischer Lösung mit kryst. Natriumsulfid.

Eine abgewogene Menge Dipentaerythrit-hexanitrat wurde in der gleichen Gewichtsmenge Aceton gelöst und langsam zu einer am Rückflußkühler siedenden alkohol. Natriumsulfid-Lösung zugegeben. Hierzu verwendet man zweckmäßig die 3-fache Gewichtsmenge Natriumsulfid in der gleichen Gewichtsmenge Alkohol, bezogen auf das angewandte Nitrat, also einen geringen Überschuß des Verseifungsmittels. Bei richtiger Zugabe erhält die Reaktionswärme das Flüssigkeits-Gemisch am Sieden. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, um auch die letzten Reste des Nitrates umzusetzen. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Aus dem Filter-Rückstande wurden die Natriumsalze mit kaltem Wasser leicht in Lösung gebracht. Der in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dipentaerythrit wurde mehrmals aus der 15-fachen Menge siedenden Wassers umkrystallisiert. Ausbeute 89%. Der Schmelzpunkt des reinen Dipentaerythrits ist 221° .

In 100 g Wasser lösen sich bei 15° 0.12 g, bei 100° 11.64 g. In 100 g Alkohol lösen sich bei 20° 0.067 g, in der Siedehitze 0.33 g.

Der bei der Verbrennung erhaltene Durchschnittswert³⁾ ließ auf eine Formel $C_{10}H_{22}O_7$ schließen.

$C_{10}H_{22}O_7$. Ber. C 47.24, H 8.66. Gef. C 47.33, H 8.61.

Aus dem Molekulargewicht, das durch Siedepunkts-Erhöhung in Wasser zu 250 (ber. 254) ermittelt wurde, ergab sich, daß kein Vielfaches der obigen Formel angenommen werden mußte. Das spez. Gewicht des Dipentaerythrits wurde im Pyknometer bei 15° zu 1.366 bestimmt.

Vollständig reiner Pentaerythrit, über dessen Gewinnung an anderer Stelle berichtet werden wird, kann durch Umkrystallisieren nicht erhalten werden. Dieser reine Pentaerythrit, in dem sich mittels der nachher zu be-

³⁾ Bei diesen, sowie allen folgenden Analysendaten vergl. Dissertationsschrift Brün, „Über den Dipentaerythrit“ 1930, bei L. Greven, Krefeld.

sprechenden Fuchsin-Schwefligsäure-Reaktion kein Dipentaerythrit mehr nachweisen läßt, schmilzt bei 260°. Sein Schmelzpunkt liegt aber 5° höher als der von Tollens und Wigand⁴⁾ angegebene.

Um ein Maß für die Mengen Dipentaerythrit zu gewinnen, die im Roh-pentaerythrit enthalten sind, wurden die Misch-Schmelzpunkte einiger ihrer Gemische festgestellt. Sie sind aus der graphischen Darstellung in Fig. 1 zu ersehen. Aus ihr ergibt sich, daß ein im praktischen Sinne schon als rein geltender Pentaerythrit vom Schmp. 235° noch 10% Dipentaerythrit enthält.

Eine Behauptung Radulescus⁵⁾, wonach ein bei der Darstellung des Pentaerythrits entstehendes Nebenprodukt vom Schmp. 220° durch Behandeln mit Alkohol in reinen Pentaerythrit vom Schmp. 254° übergeführt werden könnte, erwies sich als nicht den Tatsachen entsprechend. Es wurde reiner Dipentaerythrit vom Schmp. 221° mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, ohne daß sich der Schmelzpunkt im geringsten geändert hätte.

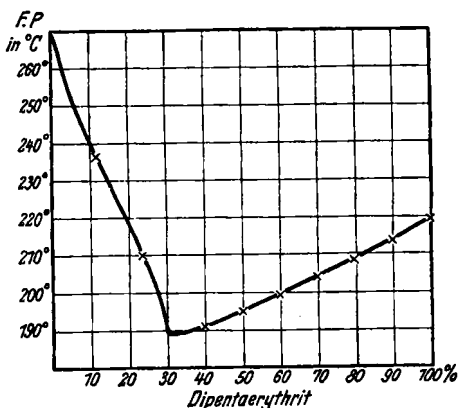


Fig. 1.
Schmelzpunkte der Gemische von Pentaerythrit und Dipentaerythrit.

Derivate des Dipentaerythrits.

Dipentaerythrit-hexanitrat, $(\text{NO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}_2\text{C})_3\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2)_3$, wurde erhalten durch langsames Eintragen des Dipentaerythrits in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52, wobei für gute Wasserkühlung und stetes Rühren gesorgt wurde. Im Gegensatz zum Pentaerythrit-tetranitrat war dieses Nitrat in der konz. Salpetersäure löslich. Nach Beendigung des Eintragens wurden $\frac{2}{3}$ des Flüssigkeits-Volumens an konz. Schwefelsäure zugegeben, wodurch ein gewisser Teil des Nitrats ausgefällt wurde. Nach Beendigung der Nitrierung lief das Rührwerk noch $\frac{1}{4}$ Stde. weiter. Das Reaktionsgemisch wurde sodann vorsichtig in Eiswasser gegossen. Die Fällung war jetzt vollständig. Das Dipentaerythrit-hexanitrat wurde nach dem Absaugen mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, in dem Pentaerythrit-tetranitrat bedeutend leichter löslich ist. Die Ausbeute betrug 95.7% d. Th. Der Schmp. des reinen Nitrats war 75°.

Das spez. Gewicht des kristallisierten Dipentaerythrit-hexanitrats wurde im Pyknometer bei 15° zu 1.630, das des gegossenen zu 1.617 festgestellt. Das Molekulargewicht wurde mittels der Gefrierpunkts-Erniedrigung in Benzol zu 522 (ber. 524) gefunden.

Bei der Verbrennung wurde das Nitrat mit der 10-fachen Menge Quarzsand vermisch, um eine plötzliche Zersetzung zu vermeiden. Der Stickstoff-Gehalt wurde durch Verseifen mit Natrium-methylat ermittelt, indem nach Beendigung der Verseifung das gebildete Natriumnitrit mit Dewardascher Legierung zu Ammoniak reduziert wurde, das dann in Schwefelsäure aufgefangen und titriert wurde.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_6$. Ber. C 22.90, H 3.05, N 16.03. Gef. C 22.92, H 2.93, N 15.95.

⁴⁾ A. 265, 316 [1891].

⁵⁾ Bulet. Soc. Ştiinţe Cluj 1, 528—537 [1927].

Das Nitrat ist in Benzol und Aceton schon in der Kälte überaus leicht, in kaltem Alkohol schwer und in kaltem Wasser unlöslich. Es ist infolge seines tiefen Schmelzpunktes mit Wasserdampf leicht schmelzbar und nimmt nach dem Erstarren eine glatte Oberfläche an.

Da Pentaerythrit-tetranitrat erst bei 141° schmilzt und sich bei dieser Temperatur bereits deutlich zersetzt, wurden die Misch-Schmelzpunkte verschiedener Gemische festgestellt. Während der Schmelzpunkt des Pentaerythrits durch einen Gehalt von 10% Dipentaerythrit bereits um 25° herab-

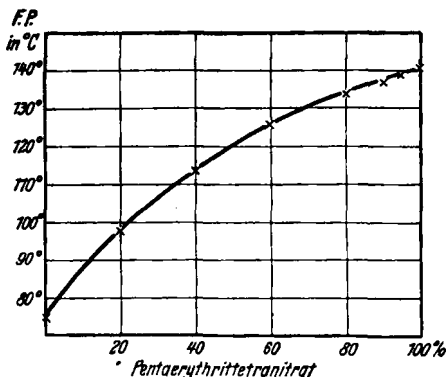


Fig. 2.

Schmelzpunkts-Kurve der Gemische aus Dipentaerythrit-hexanitrat und Pentaerythrit-tetranitrat.

gesetzt wird, ist aus Fig. 2 zu sehen, daß der Schmelzpunkt des Pentaerythrit-tetranitrates auch bei wesentlichem Zusatz von Dipentaerythrit-hexanitrat nur wenig herabgesetzt wird.

Dipentaerythrit-hexaformiat, $(\text{H.CO.O.H}_2\text{C})_3\text{C.CH}_2\text{O.H}_2\text{C.C}(\text{CH}_2\text{O.O.C.H})_3$, wurde nach der von van Romburgh⁶⁾ für das Pentaerythrit-tetraformiat angegebenen Darstellungsweise erhalten, und zwar wurden jeweils 5 g Dipentaerythrit mit einem Überschuß von konz. Ameisensäure 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt. Hierauf wurde bis 120° abgeraucht und das Abrauchen noch 2-mal mit konz. Ameisensäure wiederholt. Das

Reaktionsgemisch wurde dann mit Sodalösung behandelt, wobei sich das Formiat als Öl abschied, das unter Kühlung mit Kältemischung nur langsam zu gelben Krystallen vom Schmp. 56° erstarrte.

Dipentaerythrit-hexaacetat, $(\text{CH}_3\text{.CO.O.H}_2\text{C})_3\text{C.CH}_2\text{O.H}_2\text{C.C}(\text{CH}_2\text{O.O.C.CH}_3)_3$, wurde nach der Vorschrift von Tollens und Wigand⁷⁾ zur Darstellung des Pentaerythrit-tetraacetats hergestellt. Dipentaerythrit wurde mit einem geringen Überschuß von Essigsäure-anhydrid unter Zugabe von wasser-freiem Natriumacetat bis zum Eintreten der stürmischen Reaktion am Rückflußkühler erwärmt. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen wurde das Reaktionsgemisch in eine Porzellanschale gegossen, in der es erstarrte. Es wurde sodann in einer größeren Menge warmen Wassers gelöst und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur auskrystallisiert. Nach mehrmaligem, im Vakuum erfolgtem Umkrystallisieren betrug die Ausbeute 54.8% d. Th. Der Schmp. der reinen Krystalle war 73° .

Als Molekulargewicht wurde durch Beobachtung der Gefrierpunkts-Erniedrigung von Benzol 514 gefunden (ber. 506).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{O}_{13}$. Ber. C 52.17, H 6.72. Gef. C 52.08, H 6.69.

Bei der Bestimmung der Acetylgruppen, die wie die Benzoylgruppen nach Meyer und Hartmann ermittelt wurden, ergaben sich 99.8% der berechneten Menge.

⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. **130**, 334—336 [1927].

⁷⁾ A. **265**, 319 [1891].

Dipentaerythrit-hexabenzooat, $(C_6H_5.CO.O.H_2C)_3C.CH_2.O.H_2C.C(CH_2.O.CO.C_6H_5)_3$, wurden nach der Schotten-Baumannschen Methode⁸⁾ durch Schütteln des Dipentaerythrits mit Benzoylchlorid und Natronlauge dargestellt. Hierbei war darauf zu achten, daß die Temperatur 40° nicht überstieg, da zuerst in stürmischer Reaktion Natriumbenzoat gebildet wurde. Die Ausbeute betrug 83.5% d. Th. Der Schmelzpunkt des vorteilhaft aus Alkohol umkrystallisierten Hexabenzooates, das in Benzol leicht und in heißem Wasser unlöslich ist, betrug 183°.

$C_{22}H_{40}O_{13}$. Ber. C 71.07, H 5.24. Gef. C 71.20, H 5.25.

Die Verseifung des Benzoats zur Bestimmung der gebildeten Benzoesäure erfolgte nach Meyer und Hartmann⁹⁾. Es wurden 100.2% der berechneten Menge Benzoesäure erhalten.

Dipentaerythrit-hexatrityläther, $[(C_6H_5)_3C.O.H_2C]_3C.CH_2.O.H_2C.C[CH_2.O.C(C_6H_5)_3]_3$, wurde nach den Angaben von Helferich¹⁰⁾ zur Darstellung der Triteläther gewonnen. 3 g Dipentaerythrit wurden mit 20 g Tritelchlorid in 75 ccm über Natriumhydroxyd entwässertem Pyridin gelöst und 4 Stdn. in einem siedenden Wasserbad unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit auf 100° erwärmt. Der Triteläther krystallisierte beim Erkalten der Lösung gut aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin, das nachher mit Benzol ausgewaschen wurde, betrug der Schmp. 173°, die Ausbeute 97.3% d. Th.

Da der Triteläther, der schon durch die Luft-Feuchtigkeit zersetzt wird, beim Kochen mit Wasser vollkommen in seine Bestandteile aufgespalten wird, wurde seine Zusammensetzung derart ermittelt, daß eine gewogene Menge durch Kochen mit Wasser zersetzt wurde. Das ausgeschiedene Triphenyl-carbinol wurde abfiltriert, getrocknet und gewogen, während der Dipentaerythrit, nachdem das Filtrat zur Trockne verdampft war, bestimmt wurde. Es wurden 98.8% der berechn. Menge Triphenyl-carbinol und 99.3% der berechn. Menge Dipentaerythrit erhalten.

Versuche zur synthetischen Herstellung des Dipentaerythrits.

Da der Dipentaerythrit in alkalischer Lösung neben Pentaerythrit entsteht, wurde versucht, seine Ausbeute durch Anwendung anderer alkalischer Kondensationsmittel zu steigern. Als Kondensationsmittel wurden verwandt: Kaliumhydroxyd, Bariumhydroxyd, Bleihydroxyd, Zinkhydroxyd, sowie Natriumcarbonat. Eine Steigerung der Ausbeute des Dipentaerythrits trat in keinem Falle ein. Kondensationsversuche, die in stark konzentrierter Lösung vorgenommen wurden, verliefen ergebnislos.

Auch bei tagelangem Kochen von reinem Pentaerythrit mit Natrium- oder Calciumhydroxyd, sowie mit Natrium- und Calciumformiat am Rückflußkühler trat keine Schmelzpunkts-Veränderung des Pentaerythrits ein.

Zusammenschmelzen von Pentaerythrit mit wasser-abspaltenden Mitteln, wie z. B. Kaliumcarbonat, lieferte unter reichlicher Wasser-Abspaltung eine braune Schmiere, in der weder Dipentaerythrit, noch irgend ein anderer krystallisierbarer Körper nachgewiesen werden konnte.

Dann wurde versucht, die von Will¹¹⁾ für die Darstellung des Diglycerins beschriebene Arbeitsweise zur Darstellung von Dipentaerythrit zu benutzen. Pentaerythrit wurde 7—8 Stdn. auf 300° unter Vorschalten eines Dampfmantels derart erhitzt, daß nur die höher siedenden Anteile zurückflossen, während das abgespaltene Wasser abdestillieren konnte. Es wurde aber keine Bildung von Dipentaerythrit beobachtet.

⁸⁾ A. 301, 95 [1898].

⁹⁾ B. 39, 3856 [1900].

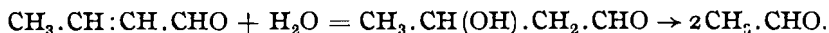
¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 871 [1928].

¹¹⁾ Ztschr. ges. Schieß- u. Sprengstoff-Wesen 1, 231 [1906].

Ferner wurde Pentaerythrit einen Tag mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts an Wasser auf 300° im Schießrohr erhitzt. Auf diese Art hatte Vignon¹²⁾ aus Mannit den dem Dipentaerythrit analogen Mannitäther $C_5H_8(OH)_8 \cdot CH_2 \cdot O \cdot H_2C \cdot C_5H_8(OH)_8$ hergestellt. Auch hier konnte kein Dipentaerythrit nachgewiesen werden.

Da auch Versuche mit nach MacLeod¹³⁾ hergestellter Pentaerythrose, die mit Formaldehyd, sowie mit Acetaldehyd in den verschiedensten Mengenverhältnissen kondensiert wurde, nur den gewöhnlichen Roh-pentaerythrit, aber in schlechterer Ausbeute als bei der gebräuchlichen Herstellungsart lieferten, wurden die Aldehyde herangezogen, die sich in alkalischer Lösung aus Formaldehyd und Acetaldehyd bilden können. Die Bildung von Pentaerythrit aus Hydracrylaldehyd¹⁴⁾ und aus Aldol¹⁵⁾ durch Kondensation mit Formaldehyd war bereits bekannt. Versuche, die mit dem bei der Oxydation von Glycerin entstehenden Gemisch von Glycerinaldehyd und Dioxy-aceton angestellt wurden, führten zu keinen krystallisierbaren Produkten. Da bekannt war, daß sich aus Acetaldehyd unter Einwirkung von Salzlösungen (z. B. von Kaliumformiat usw.) Crotonaldehyd bildet¹⁶⁾, wurde auch dieser Aldehyd zur Kondensation herangezogen. Bei dem Verhältnis von 1 Mol. Crotonaldehyd zu 8 Mol. Formaldehyd und 1 Äquiv. Kalk wurde Pentaerythrit vom Schmp. 248—252° erhalten. Die Ausbeute, die durch Nitrierung des zur Trockne verdampften Kondensations-Gemisches als Pentaerythrit-tetranitrat bestimmt wurde, betrug 64% der Theorie.

Der Einwirkungsverlauf ist so zu verstehen, daß durch Wasser-Anlagerung an Crotonaldehyd zunächst Aldol gebildet wird, das dann in 2 Mol. Acetaldehyd zerfällt:



Durch die beiden angeführten Reaktionen konnte eine Bemerkung MacLeods¹⁷⁾ „It was definitely established that aldol, as well as crotonaldehyde never gives back a trace of acetaldehyde on treatment with water, or with very dilute alkalies“ dahin ergänzt werden, daß bei einer Verdünnung des Alkalis von nur $\frac{1}{10}\%$ diese Rückbildung noch glatt von statten geht.

Da bei dieser Reaktion Wasser an eine Doppelbildung angelagert wird, wurde noch ein anderer bekannter ungesättigter Aldehyd, das Acrolein, zur Kondensation herangezogen. Bei Einwirkung von 3 Mol. Formaldehyd und $\frac{1}{2}$ Mol. Calciumhydroxyd entstand Pentaerythrit in einer Ausbeute von 63.4%, die ebenfalls als Pentaerythrit-tetranitrat bestimmt wurde. Durch die Wasser-Anlagerung an die Doppelbindung entsteht hier Hydracrylaldehyd, dessen Kondensation mit Formaldehyd zu Pentaerythrit schon Nef (l. c.), wie oben erwähnt, durchgeführt hatte.

Die bisher ausgeführten Versuche ergaben keinen Hinweis auf den Mechanismus der Bildung des Dipentaerythrits. Immerhin war mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß der Dipentaerythrit im Verlauf der Kondensation nicht nachträglich aus dem Pentaerythrit gebildet wird. Um die ungünstigeren Bedingungen für die Bildung des Dipentaerythrits zu er-

¹²⁾ Ann. Chim. Phys. [5] **2**, 468—472 [1874].

¹³⁾ Amer. chem. Journ. **37**, 37 [1907].

¹⁴⁾ Nef, A. **335**, 91 [1904].

¹⁵⁾ Krawetz, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **14**, 1452 [1914].

¹⁶⁾ Lieben, Ann. Suppl. **1**, 117 [1861].

¹⁷⁾ Amer. chem. Journ. **37**, 37 [1907].

mitteln, wurde Acetaldehyd mit wechselnden Mengen Formaldehyd kondensiert.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß $\frac{1}{2}$ Mol. Acetaldehyd mit $\frac{1}{4}$ Mol. Calciumhydroxyd und mit einer von 0.5—4 Mol. wechselnden Menge Formaldehyd unter Rühren und Luft-Abschluß behandelt wurde. Während der Zugabe des Acetaldehyds wurde die Temperatur durch Wasser-Kühlung auf 15° gehalten und erst nach Beendigung der Zugabe allmählich auf 45° gesteigert. Es wurde immer so viel Wasser zugegeben, daß das Volumen der Reaktionsflüssigkeit 500 ccm betrug. Nach der Fällung des Calciums mit Oxalsäure und dem Filtrieren der Lösung, wurde die Reaktionsflüssigkeit geteilt. Die eine Hälfte wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand in 100 ccm heißem Alkohol aufgenommen, wobei die sirup-artigen Verunreinigungen gelöst blieben. Vom Rückstand wurde der Schmelzpunkt ermittelt. Die andere Hälfte wurde zur Trockne verdampft, und dann mit Salpetersäure von der Dichte 1.5 behandelt. Hierbei wurden die sirup-artigen Verunreinigungen, hauptsächlich wohl: Formose und Aldehydharze, oxydiert, während Pentaerythrit und Dipentaerythrit nitriert wurden.

Die Versuchs-Ergebnisse seien in nachstehender Tabelle aufgeführt:

Acetaldehyd, kondensiert mit Formaldehyd im Molekularverhältnis	Schmp. des Penta- erythrits	Aus- beute an Nitraten	Schmp. des Pentaerythrit- tetranitrats
1 : 1	242°	12 g	Sirup
1 : 1	242°	12 g	„
1 : $2\frac{1}{2}$	244°	30 g	„
1 : 3	221°	36 g	„
1 : $3\frac{1}{2}$	247°	42 g	„
1 : 4	258°	49 g	136°
1 : 5	258°	50 g	140°
1 : 6	255°	50 g	139°
1 : 7	254°	50 g	138°
1 : 8	252°	50 g	137°

Den reinsten Pentaerythrit erhält man bei der Kondensation von 1 Mol. Acetaldehyd mit 5 Mol. Formaldehyd. Er entsteht hier in einer Ausbeute von 73.5% (auf Acetaldehyd bezogen) und hat einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt von 258° .

Während also eine synthetische Darstellungsweise für den Dipentaerythrit nicht gefunden werden konnte, wurde doch festgelegt, daß die Bedingungen für seine Bildung als Nebenprodukt bei der Pentaerythrit-Herstellung bei der Kondensation von 3 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Acetaldehyd und $\frac{1}{2}$ Mol. Calciumhydroxyd am günstigsten liegen. Der unter diesen Umständen gebildete Pentaerythrit vom Schmp. 221° enthält 15% Dipentaerythrit.

Der Aufbau des Dipentaerythrits.

Aus Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergab sich für den Dipentaerythrit einwandfrei die Formel $C_{10}H_{22}O_7$. Die bei der Molekulargewichts-Bestimmung des Nitrats und des Acetates gefundenen Werte (522 bzw. 511) stimmten mit den berechneten (524 bzw. 504) gut überein. Aus der Benzoyl- und aus der Acetylgruppen-Bestimmung mußte gefolgert werden, daß sich im Grundkörper 6 Hydroxylgruppen befanden. Die gleiche Folgerung mußte aus der Stickstoff-Bestimmung des Nitrats gezogen werden. Daß diese 6 Hydroxylgruppen des Dipentaerythrits als Methylolgruppen

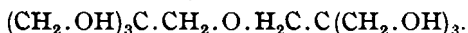
($-\text{CH}_2.\text{OH}$) vorhanden sind, ergab sich aus der Darstellung eines Hexa-trityläthers mit Tritylchlorid, das nach B. Helferich¹⁸⁾ ein besonderes Reagens auf primäre Hydroxylgruppen ist.

Daß der neue Körper einen dem Pentaerythrit ähnlichen Aufbau hat, ergab sich aus Folgendem: van Romburgh¹⁹⁾ wollte aus dem Pentaerythrit ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die Gustavson und Popper²⁰⁾ zuerst entdeckt hatten, darstellen. Zu diesem Zweck stellte er das Pentaerythrit-tetraformiat her und erhitzte es auf 230° . Ganz im Gegensatz zum Verhalten der bis jetzt bekannten Ameisensäure-ester erhielt er nach Aufhören der Gasentwicklung fast reinen Pentaerythrit zurück. Das entwickelte Gas war Kohlenoxyd. Das Formiat des Dipentaerythrits zersetzte sich erst bei 270° . Zurück blieb jedoch ebenfalls fast reiner Dipentaerythrit vom Schmp. 217° . Die Zersetzungsgase des Pentaerythrits-tetraformiats und die des Dipentaerythrit-hexaformiats wurden dann zum Vergleich analysiert.

Ersteres enthielt 97.75 % Kohlenoxyd, das zweite hatte 98.0 % Kohlenoxyd und 2.0 % Kohlendioxyd.

Daß in dem neuen Körper 2 Pentaerythrit-Reste mit je 3 Methylolgruppen enthalten waren, stand nun fest; unklar war indessen die Verknüpfung der beiden Pentaerythrit-Reste und die Bindung des siebenten Sauerstoffatoms. Gegen das Vorhandensein einer ungesättigten Bindung sprach die Tatsache, daß kein Brom addiert wurde. Eine Aldehydgruppe konnte ebenfalls nicht vorhanden sein, da der Körper nicht reduzierend auf Fehlingsche Lösung einwirkte. Auch das Vorhandensein einer Ketogruppe mußte verneint werden, da weder mit Phenyl-hydrazin ein Reaktionsprodukt erhalten werden konnte, noch mit Aluminium-amalgam eine Reduktionswirkung festgestellt wurde. Ein Formal konnte nicht vorliegen, da nach Houben-Weyl²¹⁾ Formale bei der Behandlung mit konz. Jodwasserstoffsäure unter Kohlenstoff-Abscheidung zerstört werden. Eine Kohlenstoff-Abscheidung wurde aber bei den vielen Versuchen mit Jodwasserstoffsäure nie beobachtet.

So befestigte sich die Annahme immer mehr, daß der neue Körper ein Anhydrid aus 2 Mol. Pentaerythrit sei, von dem Aufbau:



Daß in dem neuen Körper wirklich der Dipentaerythrit mit dem oben angegebenen Aufbau vorlag, ergab sich aus Folgendem: Tollens und Wigand²²⁾ erhielten bei der Oxydation des Pentaerythrits mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1.13 ein weißes, unlösliches Produkt. Rave und Tollens²³⁾ untersuchten die Oxydation des Pentaerythrits genauer, erhielten ebenfalls das unlösliche Oxydationsprodukt und stellten fernerhin fest, daß in der Lösung ein Aldehyd vorhanden war, den sie durch die Rötung mit fuchsin-schwefliger Säure nachweisen und als Phenyl-hydrazon isolieren konnten. Aus der Verbrennung ergab sich, daß das Phenyl-hydrazon eines Dialdehyds $\text{CHO}.\text{CH}_2.\text{O}.\text{H}_2\text{C}.\text{CHO}$, des Diglykolaldehyds, vorlag. Der Schmelzpunkt wurde mit ca. 108° angegeben. Bei der Übertragung dieser Oxydationsweise auf den neuen Körper wurde ebenfalls ein unlösliches, weißes Oxydationsprodukt, die Aldehyd-Rötung mit fuchsin-schwefliger

¹⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. **41**, 871 [1928].

¹⁹⁾ Ztschr. physikal. Chem. **180**, 334—336 [1927].

²⁰⁾ C. **1897**, II 697.

²¹⁾ Methoden d. organ. Chemie III, 146 [1923].

²²⁾ A. **265**, 333 [1891].

²³⁾ A. **276**, 64—65 [1893].

Säure und, nach Behandeln der Lösung mit essigsauerm Phenyl-hydrazin, ein Phenyl-hydrazon vom Schmp. 109° erhalten, das sich nach der Verbrennung ebenfalls als das Phenyl-hydrazon des Diglykolaldehyds erwies.

$C_{10}H_{16}ON_4$. Ber. C 68.08, H 6.38. Gef. C 67.93, H 6.28.

Das Oxydationsprodukt konnte beim längeren Erwärmen mit 20-proz. Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht werden. Die Lösung zeigte nach dem Neutralisieren wieder die Aldehyd-Rötung mit fuchsin-schweflicher Säure. Mit essigsauerm Phenyl-hydrazin fiel ein Phenyl-hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 123° zeigte. Aus der Verbrennung ergab sich, daß jetzt offenbar das reine Phenyl-hydrazon des Diglykolaldehyds vorlag.

$C_{10}H_{18}ON_4$. Ber. C 68.08, H 6.38. Gef. C 67.99, H 6.34.

Das Oxydationsprodukt ist also ein Polymerisationsprodukt des Diglykolaldehyds, das durch Hydrolyse wieder aufgespalten werden kann. Der Diglykolaldehyd enthält aber die für den Dipentaerythrit charakteristische Gruppe $>C.CH_2.O.H_2C.C<$.

Als nun sorgfältigst gereinigter Pentaerythrit vom Schmp. 260° unter den gleichen Bedingungen oxydiert wurde, zeigte die Lösung nach dem Neutralisieren, auch nach mehrmaligem Wiederholen des Versuches, keine Rötung mit fuchsin-schweflicher Säure. Ein unlösliches Oxydationsprodukt wurde nicht erhalten. Der Diglykolaldehyd mit seiner charakteristischen Sauerstoff-Brücke entsteht also nur bei der Oxydation des Dipentaerythrits. Tollens und Wigand, sowie Rave und Tollens erhielten dies Oxydationsprodukt somit nur aus dem Grunde, weil sie unreinen Pentaerythrit verwandt hatten. Die Oxydation mit Salpetersäure von der Dichte 1.13 und nachfolgende Anwendung der Fuchsin-Schwefligsäure-Reaktion ist gleichzeitig eine bequeme Prüfung des Pentaerythrits auf Reinheit.

Das Polymerisationsprodukt des Diglykolaldehyds hatte keinen Schmelzpunkt, und es war nur sehr schwierig, am besten nach dem Mischen mit Kupferoxyd, zu verbrennen. Es war in allen bekannten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Nitro-benzol u. a., vollkommen unlöslich. Es wurde daher mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen, mehrmals mit siedendem Alkohol, Äther und Tetrachlorkohlenstoff behandelt, getrocknet, mit Kupferoxyd gemischt und dann verbrannt:

$C_4H_8O_3$. Ber. C 47.06, H 5.88. Gef. C 46.71, H 6.43.

Da der Dipentaerythrit der Äther aus 2 Mol. Pentaerythrit ist, wurde versucht, den Äther, d. h. die Sauerstoff-Brücke, nach einer der zur Äther-Spaltung bekannten Methoden aufzuspalten. Die Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure, letztere von der Dichte 1.7, führte auch im Schießrohr nur zu sirup-artigen Produkten. Der mit Bromwasserstoffsäure erhaltene Sirup zeigte auch nach Ablauf eines Jahres keinerlei Neigung zur Krystallisation. Dagegen bildeten sich in dem mit Jodwasserstoff bei Zusatz von Phosphor und etwas Essigsäure-anhydrid erhaltenen Reaktionsprodukt, das durch Lösen in Aceton vom Phosphor befreit und nach dem Behandeln mit Wasserdampf rein weiß geworden war, eine geringe Menge nadelförmiger Krystalle. Diese waren, im Gegensatz zu dem Sirup, unlöslich in Alkohol und zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmp. 106–107°. Die Halogen-Bestimmung ergab einen Jodgehalt von 52.6%, der dem für das Dipentaerythrit-dijodhydrin, $C_{10}H_{20}O_5J_2$, berechneten Wert entspricht.

Auch Spaltungsversuche mit wasser-freiem Aluminiumchlorid nach Gattermann und Hartmann²⁴⁾, sowie mit Acetylchlorid nach Descudé²⁵⁾ führten zu keinen isolierbaren Spaltprodukten.

Ein krystallisiertes Spaltprodukt wurde erst nach Anwendung einer Jodwasserstoffsäure von der Dichte 2.0 erhalten. Der Dipentaerythrit wurde mit der 60-fachen Gewichtsmenge Jodwasserstoff 24 Stdn. auf ca. 140° im Schießrohr erhitzt, und zwar unter Zusatz von etwas rotem Phosphor und $\frac{1}{10}$ des Flüssigkeits-Volumens an Essigsäure-anhydrid. Nach Beendigung der Reaktion wurde der am Boden des Rohres befindliche Sirup in Benzol gelöst und der Phosphor abfiltriert. Beim Zugabe von Alkohol fielen weiße Krystalle aus, die aus siedendem Aceton, in dem sie nur zu 1% löslich waren, umkrystallisiert wurden. Nach mehrmaligem Behandeln lag der Schmelzpunkt bei 154°.

$C_8H_{13}J_3$. Ber. C 13.32, H 2.0, J 84.68. Gef. C 13.48, H 2.0, J 84.50.

Es lag also das Trijodid des Pentaglycerins, $CH_3 \cdot C(CH_2J)_3$, vor.

Nach 1-maligem Umkrystallisieren betrug die Ausbeute an Pentaglycerin-trijodid 50% der berechneten Menge. Der in 10-fachem Überschuß angewandte Jodwasserstoff hat also die Sauerstoff-Brücke unter Reduktion auf gespalten, während die Hydroxylgruppen in normaler Weise verestert wurden.

Die Verseifung des Pentaglycerin-trijodids ließ sich in einem zugeschweißten eisernen Hochdruckrohr beim Erhitzen mit der doppelten Gewichtsmenge Hydrazin-Hydrat auf ca. 140° durchführen. Nach Beendigung des Versuches wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser in Lösung gebracht und das an Hydrazin bzw. an Ammoniak gebundene Jod durch Schütteln mit Silberoxyd als Silberjodid abgeschieden. Da das Pentaglycerin mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurde im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur zur Trockne eingedampft. Der durch das Silberoxyd schwarz gefärbte Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser aufgenommen und durch Zugabe eines Tropfens Salzsäure von der letzten Spur Silber befreit, indem dies als Chlorsilber gefällt und abfiltriert wurde. Nach dem abermaligen Eindampfen im Vakuum erwies sich der Rückstand als Pentaglycerin. Er war äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Nach 3-maligem Sublimieren lag der Schmelzpunkt bei 191.5° (ganz reines Pentaglycerin schmilzt bei 199°). Das so erhaltene Pentaglycerin wurde mit einem nach dem Verfahren von Hosaeus²⁶⁾ aus Propionaldehyd dargestellten vom Schmp. 194.5° zusammengeschmolzen. Der Schmelzpunkt des Gemisches wurde zu 193.5° ermittelt. Pentaerythrit bzw. Dipentaerythrit, die durch ihre viel geringere Löslichkeit in Wasser sofort hätten bemerkt werden müssen, wurden bei der Verseifung nie gefunden.

Die Versuchs-Ergebnisse lassen sich also folgendermaßen zusammenfassen: Aus den Analysen-Daten und der Molekulargewichts-Bestimmung ergab sich für den neuen Körper die Formel $C_{10}H_{22}O_7$. Das Vorhandensein von 6 primären Hydroxylgruppen wurde durch die Existenz eines Hexatrityläthers bewiesen. Die Zersetzung des Hexaformiates deutete auf eine pentaerythrit-ähnliche Struktur. Die Oxydation mit verd. Salpetersäure beseitigte die 6 Methylolgruppen und führte zu dem Diglykolaldehyd, in dem die Sauerstoff-Brücke des neuen Körpers unversehrt geblieben ist. Die Spaltung dieser Sauerstoff-Brücke gelang mit konz. überschüssiger Jodwasserstoffsäure und führte zu dem Pentaglycerin-trijodid. Der neue Körper ist also ein Äther-anhydrid aus 2 Mol. Pentaerythrit, der Dipentaerythrit.

²⁴⁾ B. 25, 3531 [1892].

²⁵⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 132, 1129 [1901].

²⁶⁾ A. 276, 76—77 [1893].