

ruch erkennbar (als secundäres Produkt) etwas Diphenyl beige-mischt ist.

Der Körper färbt Wolle und Seide, erstere fleischroth, letztere etwas intensiver, gelbroth. Doch ist sein Färbevermögen nicht sehr bedeutend. Nähere Angaben, sowie analytische Belege werde ich nächstens bringen.

Innsbruck, am 24. Februar 1876.

85. J. Wehnens: Ueber Derivate des α - und β -Dibenzoylbenzols.

(Mitgetheilt von Th. Zincke.)

(Eingegangen am 1. März.)

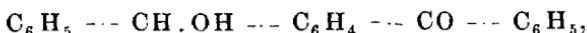
Auf Veranlassung des Hrn. Zincke habe ich die beiden Dibenzoylbenzole, welche in diesen Berichten 1876, S. 30 beschrieben worden sind, einer näheren Untersuchung unterzogen, hauptsächlich, um die zugehörigen Isoalkohole, Pinakone und Chloride darzustellen und so weitere Beweise für die Constitution derselben als Doppelketone beizubringen.

Beide Ketone wurden durch Oxydation von α - und β -Dibenzoylbenzol dargestellt und konnte ich bei dieser Oxydation ebenso wie Zincke die Bildung kleiner Mengen von α - und β -Benzoylbenzoësäure constatiren. Das α -Keton liess sich auch sehr vortheilhaft durch Oxydation des α -Kohlenwasserstoffs mit mässig verdünnter Salpetersäure darstellen, während das β -Keton auf diesem Wege nicht zugänglich war; der β -Kohlenwasserstoff widerstand auch bei längerem Kochen der Einwirkung der Salpetersäure fast gänzlich. Mit der Darstellung dieses letzteren Ketons, resp. des entsprechenden Kohlenwasserstoffs bin ich überhaupt nicht glücklich gewesen, trotz vielfacher Versuche konnte ich nur eine geringe Menge desselben erhalten und musste mich mit meinen Untersuchungen im Wesentlichen auf die α -Reihe beschränken.

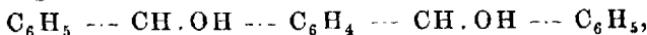
Eine besondere Beachtung schienen mir die Isoalkohole zu verdienen; Körper, welche wie die Dibenzoylbenzole



zweimal die Ketongruppe enthalten, können theoretisch zu zwei verschiedenen Alkoholen führen: 1) zu dem einsäurigen Alkohol



welcher noch eine unangegriffene Ketongruppe enthält und 2) zu dem zweisäurigen Alkohol



in welchem beide Ketongruppen in secundäre Alkoholgruppen verwandelt worden sind. Meine anfänglichen Versuche mit dem α -Keton schienen diese Voraussetzungen bestätigen zu wollen. Bei 1—1½ tägiger Einwirkung von Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhielt ich schöne, glänzende Nadeln von constantem Schmelzpunkt, bei längerer Einwirkung verschwanden dieselben wieder und es entstand ein Körper, welcher sich aus verschiedenen Lösungsmitteln in blättrigen, krystallinischen Massen absetzte. Die oben erwähnten Nadeln hielt ich für den einsäurigen Alkohol, den zweiten bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam entstehenden Körper für den zweisäurigen. Bei der Darstellung des Essigäthers aus beiden Reactionsprodukten zeigte es sich aber sofort, dass in den Nadeln bereits der letztere Alkohol vorlag und dass die längere Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs nur zur Bildung geringer Mengen anderer Körper Veranlassung gegeben hatte, welche die Krystallisation des Alkohols verhinderten¹⁾.

Der Isoalkohol des α -Keton's



welcher als α -Dibenzhydrylbenzol bezeichnet werden kann, kry stallisiert aus heissem, verdünnten Alkohol in sehr schönen, atlas glänzenden, weissen Nadeln, welche bei 171° schmelzen. In Wasser ist der Alkohol unlöslich, in Natronlauge löst er sich in geringer Menge, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol ist er leicht löslich, etwas schwieriger löst er sich in Xylol. Oxydation mit Chromsäure verwandelt ihn wieder mit grösster Leichtigkeit in das Keton. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in geschlossene Röhren auf 150° bis 160° geht der Alkohol in das Biacetat über, beim Erhitzen mit Eisessig entsteht vorzugsweise das Monoacetat. Durch Einwirkung von Acetylchlorid lässt sich merkwürdiger Weise kein Essigäther darstellen; durch Uebergieissen des Alkohols mit Acetylchlorid und vorsichtiges Abdunsten eines Überschusses des letzteren im Luftstrom erhält man eine weisse, eigenthümlich riechende Krystallmasse, welche an der Luft Salzsäure aushaucht, an Alkohol und an Wasser Salzsäure abgiebt und sich dabei in einen öligen, nicht erstarrenden, chlorhaltigen Körper verwandelt. Verbrennungen führten zu keiner annehmbaren Formel und beim Verseifen mit alkoholischem Kali gaben weder die Krystalle noch das Oel den ursprünglichen Alkohol zurück, so dass hier entschieden complicirtere, chlorhaltige Körper entstanden sind.

¹⁾ Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass das Natriumamalgam bei weiterer Einwirkung OH verdrängt hat, wodurch natürlich kleine Mengen von Kohlenwasserstoff gebildet werden, welche die Krystallisation des Isoalkohols beeinträchtigen können. (Vergl. d. folg. Abhandl.)

Das Biacetat $C_{20}H_{14}\left\{OC_2H_3O\atop OC_2H_3O\right.$ krystallisiert in schönen, quadratischen Täfelchen, welche bei $143-144^{\circ}$ schmelzen und sich leicht in heissem Alkohol, weniger in kaltem, in Aether und Eisessig lösen.

Das Monacetat $C_{20}H_{14}\left\{OC_2H_3O\atop OH\right.$ ist weniger gut charakterisiert; es konnte nur in Warzen erhalten werden, welche bei $94-97^{\circ}$ schmolzen.

Das Bibenzoat bildete ebenfalls Warzen, deren Schmelzpunkt bei $185-186^{\circ}$ lag.

Bei weitem weniger günstig waren die Resultate bei der Reduction in saurer Lösung (Zink und alkoholische Salzsäure oder Schwefelsäure). Wie die Bedingungen auch geändert wurden, immer entstanden harzige Produkte, aus denen auch durch Einwirkung von Essigsäure- oder Benzoësäureanhydrid keine krystallisirenden Verbindungen erhalten werden konnten. Die Analysen ergaben keine übereinstimmenden Zahlen, doch ist es wahrscheinlich, dass hier das Pinakon oder doch ein sehr nahe stehender Körper gebildet worden war, da bei der Oxydation sämmtlicher Produkte mit grösster Leichtigkeit das Keton zurückgebildet wurde.

Von Phosphorpentachlorid wird das α -Keton leicht in das Tetrachlorid $C_{20}H_{14}Cl_4$ verwandelt. Die Einwirkung verläuft bei 150° sehr ruhig und das Ketonechlorid kann aus wasser- und alkoholfreiem Aether sehr leicht in schönen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Dieselben bilden glasglänzende Tafeln, welche dem monoklinen System anzugehören scheinen und bei $91-92^{\circ}$ schmelzen. Das Chlorid ist sehr unbeständig, durch Erwärmung mit Wasser, Alkohol, Eisessig etc. wird es unter Bildung von HCl wieder in das Keton verwandelt.

Auch das β -Keton wurde der Einwirkung von Natriumamalgam und von Phosphorpentachlorid unterworfen, die entstandenen Verbindungen hatten aber derartige Eigenschaften, dass es mir bei der kleinen Menge der zu Gebote stehenden Substanz nicht möglich war, zu reinen Körpern zu gelangen.

Ich habe dann noch von der Phtalsäure ausgehend einige Versuche angestellt, um grössere Mengen des β -Ketons zu beschaffen, doch haben dieselben nur negative Resultate ergeben. Ich habe Phtalylchlorid mit Benzol und Zink erhitzt und Phosphorsäureanhydrid auf eine Gemisch von Benzol und Phtalsäureanhydrid einwirken lassen; die erstere Reaction führte zu kleinen Mengen von Anthrachinon (vergl. auch Piccard, d. Ber. 1874, 1785), bei der zweiten scheinen kleine Quantitäten von β -Benzoylbenzoësäure gebildet zu werden.

Endlich habe ich noch das bei der Darstellung der Dibenzylbenzole in Menge erhaltene Benzylbenzol der Einwirkung von Benzylchlorid und Zink ausgesetzt; einerseits in der Hoffnung hierbei eine grössere Quantität des β -Kohlenwasserstoffs zu erhalten, andererseits aber in der Erwartung, den Kohlenwasserstoff $C_{27}H_{24}$, welchen auch A. Baeyer unter seinen Reactionsprodukten voraussetzt, zu bekommen. Die Einwirkung verläuft indessen genau, wie beim Benzol; man erhält grosse Mengen von α -Dibenzylbenzol neben kleinen der β -Verbindung, während ein höherer Kohlenwasserstoff nicht isolirt werden konnte.

Marburg, Chem. Inst. Februar 1876.

86. F. Rötering und Th. Zincke: Umwandlung von Ketonsäuren in Hydrosäuren durch Natriumamalgam.

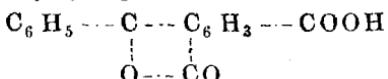
(Eingegangen am 1. März.)

Die Umwandlung von Ketonsäuren in Hydrosäuren geschah bis jetzt auf einem Umwege, man stellte sich zunächst durch Einwirkung von Natriumamalgam die Oxysäure dar und verwandelte diese durch Erhitzen mit wässriger Jodwasserstoffsäure in die entsprechende Hydrosäure. Ob die Einwirkung des Amalgams weiter gehen konnte, oder ob sie unter allen Umständen bei der Bildung der Oxysäure stehen blieb, dürfte wohl niemals näher untersucht worden sein; man scheint sich allgemein mit der Annahme begnügt zu haben, dass das letztere der Fall sei.

Wir haben nun vor einiger Zeit Beobachtungen gemacht, welche zeigen, dass die Einwirkung des Natriumamalgams unter Umständen weiter gehen kann, wobei die zuerst sich bildenden Oxysäuren in Hydrosäuren übergehen. Wir haben die beiden bis jetzt bekannten Benzoylbenzoësäuren: $C_6H_5\text{---CO---C}_6H_4\text{---COOH}$ mit Leichtigkeit und in grösserer Menge in die Benzylbenzoësäuren



überführen können und auch die Benzoylisophtalsäure, welche mit Zink und Salzsäure das früher beschriebene einbasische lactidartige Anhydrid der Benzhydrylisophtalsäure



liefert, wird nach neueren Versuchen von Blatzbecker durch Natriumamalgam in die Benzylisophtalsäure $C_6H_5\text{---CH}_2\text{---C}_6H_3(COOH)_2$ übergeführt.

Andere Reductionsmittel, wie Zink und Salzsäure oder Zink und Schwefelsäure haben uns niemals die völlig hydrogenirten Säuren