

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.

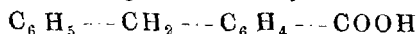
Marburg, Chem. Inst. Februar 1876.

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

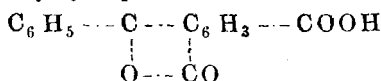
(Eingegangen am 1. März.)

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: $C_6H_5 \text{ --- } CO \text{ --- } C_6H_4 \text{ --- } COOH$ 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



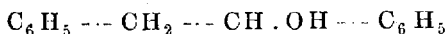
liefert, wird nach neueren Versuchen von Blatzbecker durch Natriumamalgam in die Benzylisophtalsäure $C_6H_5 \text{ --- } CH_2 \text{ --- } C_6H_3(COOH)_2$ übergeführt.

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

geliefert, hier blieb die Einwirkung bei der Bildung der Oxysäuren stehen und länger fortgesetzte Berührung mit dem Reductionsmittel führte nur Verharzung herbei.

Ob auch andere Ketonsäuren resp. Oxysäuren dieselbe Reaktionsfähigkeit gegen Natriumamalgam zeigen, oder ob dieselbe an die eigenthümliche Structur der angewandten Säuren geknüpft ist, müssen wir vorläufig dahingestellt sein lassen. Die Zahl der Ketonsäuren ist überhaupt eine geringe und bei den wenigen, welche man der Einwirkung von Natriumamalgam unterzogen hat, wie bei der Mesoxalsäure oder Brenztraubensäure ist nur die Bildung von Oxysäuren constatirt worden, und die Oxysäuren selbst sind wenig oder doch nur selten einer derartigen Einwirkung unterworfen worden.

Wir halten es für wahrscheinlich, dass die meisten Verbindungen, welche die Ketongruppe CO oder die Alkoholgruppe OH enthalten, einer derartigen Einwirkung, wenn auch verschieden leicht, unterliegen, so dass also durch Natriumamalgam und vielleicht auch durch Zink und Salzsäure, ein Austausch von OH gegen H in den meisten Fällen möglich sein wird. In der Litteratur finden sich einzelne Beobachtungen aufgezeichnet, welche hierfür sprechen. So hat Kolbe¹⁾ beispielsweise die Salicylsäure durch Natriumamalgam in die Salylsäure (Benzoölsäure) verwandelt, Claus²⁾ in ähnlicher Weise die Glycolsäure durch Zink und Salzsäure in Essigsäure und Rügheimer³⁾ hat aus Zimmtalkohol durch Einwirkung von Natriumamalgam Allylbenzol erhalten. Bei der Bildung von Hydrobenzoïn aus Benzoïn oder Benzil hat man wiederholt kleine Mengen von Toluylenhydrat



beobachtet und auch die Bildung von Desoxybenzoïn aus Benzoïn muss möglicherweise auf einen Austausch von OH gegen H zurückgeführt werden. Auch die von Kämmerer⁴⁾ angenommene Bildung der Hydrocitronensäure dürfte nach Obigen nicht unmöglich sein. Sehr häufig erhält man, namentlich bei allzulanger Einwirkung von Natriumamalgam, aus Ketonen nur geringe Ausbeuten von Isoalkohol, was auch vielleicht auf zuweit gehende Einwirkung, also auf Bildung von Kohlenwasserstoff, geschoben werden muss.

Marburg, Chem. Inst., Febr. 1876.

1) Jahrb. 1860, 289.

2) Jahrb. 1871, 533.

3) Ann. Chem. 172, 122.

4) Diese Ber. VIII, 732, vergl. übrigens Claus das. 155 u. 863.