

wurden nun unter anderem erhalten: Natriumdioxycarbonat und Natriumtrioxycarbonat.

Von diesen beiden Salzen speziell erklärt nun Hr. Riesenfeld, daß diese Verbindungen »vorläufig aus der Literatur zu streichen seien«, da kein Beweis dafür vorliege, daß es sich hierbei um einheitliche Stoffe handele. Selbst wenn nun diese Percarbonate nicht chemisch rein erhalten worden wären, so würden sie selbstverständlich darum noch nicht aus der Literatur zu streichen sein, sondern es würde höchstens der einheitliche Charakter der analysierten Verbindungen beanstandet werden können. Tatsächlich ist aber die Bildungsweise, nach der sämtliche Percarbonate von uns erhalten wurden, so eindeutig und so einwandsfrei, so ganz entsprechend der Darstellung vom Natrium-carbonat bzw. Natriumdicarbonat — an deren Konstitution doch niemand zweifelt —, daß auch nicht der Schatten eines Beweises dafür vorliegt, daß es sich hier nicht um scharf charakterisierte Verbindungen handeln sollte.

Es ist unverständlich, wie Hr. Riesenfeld eine derartige Erklärung abgeben konnte, da er sich nicht einmal die Mühe genommen hat, die betreffenden Verbindungen nach unseren genauen Literaturangaben darzustellen und zu untersuchen.

Organ. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.

99. Charles Marschalk: Metallisches Calcium und absoluter Alkohol als Reduktionsmittel.

(Eingegangen am 23. Februar 1910.)

Bei Gelegenheit der Darstellung von absolut wasserfreiem Äthylalkohol nach Winkler¹⁾ mittels metallischen Calciums wurde ich auf die Idee geführt, den aus dem wasserfreien Alkohol freigemachten naszierenden Wasserstoff zu Reduktionszwecken zu verwenden. Meines Wissens ist dies bis jetzt nicht geschehen; wohl hat Beckmann die reduzierende Kraft des Calciums in alkalischer und saurer Lösung geprüft, andererseits studierten Perkin und Pratt²⁾ die Reaktion zwischen metallischem Calcium und verschiedenen Alkoholen, jedoch haben letztere Autoren ihr Interesse nur auf die gebildeten Alkoholate und deren Verwendung gerichtet.

¹⁾ Diese Berichte 38, 3612 [1905].

²⁾ Chem. Zentralbl. 1908, I, 1610; 1909, I, 1312.

Es erschien mir zunächst interessant, zu untersuchen, ob metallisches Calcium und absoluter Alkohol ähnliche Wirkungen hervorbringen können wie metallisches Natrium und Alkohol.

Meine bisherigen Versuche sprechen dagegen und deuten eher auf eine Analogie mit der Wirkung von Natriumamalgam.

Im Hinblick auf andere Arbeiten untersuchte ich zunächst die Wirkung von metallischem Calcium und Alkohol auf das Cumaron, welches, wie bereits Alexander¹⁾ gezeigt hat, von metallischem Natrium und Alkohol unter Bildung von viel Cumaran neben wenig o-Äthyl-phenol reduziert wird.

Bei der Einwirkung von metallischem Calcium und absolutem Alkohol auf Cumaron konnte ich auch bei sehr großem Überschuß von Calcium keine Spur von Cumaran erhalten, sondern ich erhielt stets unverändertes Cumaron zurück. Das metallische Calcium kann also offenbar das Natrium bei dieser Reduktion nicht vertreten.

Ich untersuchte ferner das Verhalten von aromatischen Ketonen gegen Calcium und Alkohol und stellte fest, daß z. B. das Benzophenon glatt in Benzhydrol übergeführt wird; auch in diesem Falle wirkt Natrium und Alkohol energischer, indem, wie Klages und Allendorff²⁾ gezeigt haben, die Reduktion weiter geht bis zum Diphenylmethan.

Benzhydrol aus Benzophenon.

In einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben werden 15 g Calciumspäne und 5 g Benzophenon mit etwa 200 ccm absolutem Alkohol übergossen und das Gemisch zum Sieden erhitzt. Zunächst tritt eine regelmäßige, aber schwache Wasserstoff-Entwicklung auf, die etwa nach einer Stunde plötzlich heftig wird (Flamme wegnehmen), um dann rasch abzuklingen. Hierauf wird der Kolbeninhalt stark mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure angesäuert, damit das gebildete Calcium-äthylat in Chlorcalcium übergeht. Das ausgefallene Benzhydrol wird nach dem Erkalten abfiltriert; es zeigt, aus Alkohol umkristallisiert, den richtigen Schmp. 68°.

Die ganze Operation dauert höchstens 2 Stunden, während die übliche Methode mittels Zinkstaub und Alkali viel zeitraubender ist.

Sicherlich läßt sich diese Reduktionsmethode auf andere aromatische Ketone mit Erfolg übertragen; hierüber und über andere Anwendungen meiner Methode soll später berichtet werden.

Bern. Medizinisch-chemisches Institut d. Universität.

¹⁾ Diese Berichte 25, 2409 [1892].

²⁾ Diese Berichte 31, 998 [1898].