

**463. Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn:  
Ueber den Dihydrobenzaldehyd.**

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der Königl. Technischen  
Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Arbeiten v. Baeyer's sind die im Kern hydrirten aromatischen Verbindungen — jene Zwischenproducte, welche den Uebergang von den Benzolderivaten zu den Körpern der Fettreihe vermitteln — in den Vordergrund des Interesses gestellt worden, da ihr Studium eine Fülle von neuen theoretischen Anschauungen und ganz besonders das experimentelle Material zur Begründung der Ansicht über die Constitution des Benzols geliefert hat. Wenn man aber in der Reihe der bisher bekannten, reducirten aromatischen Verbindungen Umschau hält und gewahr wird, dass ausser einigen reducirten Kohlenwasserstoffen bisher nur Reductionsproducte von Polycarbonsäuren der Benzolreihe bekannt sind, so erscheint es wohl wünschenswerth, auch die Hydroderivate monosubstituierter Benzolverbindungen, vor allem die der einfachst zusammengesetzten aromatischen Säure, der Benzoësäure, kennen zu lernen. Nun hat zwar v. Baeyer wahrscheinlich sowohl schon eine Dihydro- als auch eine Tetrahydrobenzoësäure unter Händen gehabt <sup>1)</sup>, die mit Silberoxyd aus dem Dihydrobromid der  $\Delta^{1-5}$ -Dihydroterephthalsäure resp. dem Hydrobromid der  $\Delta^1$ -Tetrahydroterephthalsäure entstehen, doch ist Näheres über diese Säuren zur Zeit noch nicht bekannt. Es dürfte deshalb von einigem Interesse sein, dass es uns gelungen ist, auf einem höchst sonderbaren Wege, den keine Theorie hat voraussehen lassen, zu der Muttersubstanz zahlreicher dihydrirter aromatischer Verbindungen, nämlich zum Dihydrobenzaldehyd zu gelangen, welcher, wie es uns scheinen will, ein willkommenes Material abgeben wird, um die zahlreichen theoretischen Fragen, welche sich um die hydrirten Monosubstitutionsproducte der aromatischen Verbindungen gruppiren, experimentell zu prüfen.

Schon vor 3 Jahren <sup>2)</sup> hat der Eine von uns die Beobachtung gemacht, dass sich die Salze des Anhydroecgonindibromids beim Erwärmen mit Alkalicarbonaten unter Abspaltung von Kohlensäure und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. **245**, 151 und 166.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **XX**, 1227.

Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oeles zersetzen, welches sich sowohl stickstoff- wie bromhaltig erwies und deshalb für eine dem  $\alpha$ -Brom-Styrol entsprechende Verbindung gehalten wurde. Wir haben nun diese Reaction einem eingehenden Studium unterworfen und dabei gefunden, dass einerseits das Oel vollständig die Reactionen eines Aldehyds zeigt, andererseits, dass der Gehalt an Brom ein ganz minimaler ist (wir fanden z. B. 2.37 pCt) und daher rührt, dass ohne Anwendung von besonderer Sorgfalt es nur schwer gelingt, die Salze des Anhydroecgonindibromids, mögen sie nun aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisirt und selbst in prächtigen Krystallen erhalten werden, von den letzten Spuren adhärirenden Broms zu befreien. Denn bei der Zersetzung der auf nachstehend beschriebem Wege gereinigten, völlig farblosen Anhydroecgonindibromidsalze erhielten wir ein bromfreies Oel, dessen geringer Stickstoffgehalt aber darauf hinwies, dass wir es nicht mit einem einheitlichen Körper zu thun haben. In der That gelang es uns aus demselben 2 Körper, einen stickstoffhaltigen, in Säuren löslichen, nämlich das Methyltetrahydropyridylacetylen und als Hauptproduct der Reaction einen stickstofffreien, in Säuren und Alkalicarbonaten unlöslichen Körper zu isoliren, welcher sich überraschender Weise als Dihydrobenzaldehyd erwies.

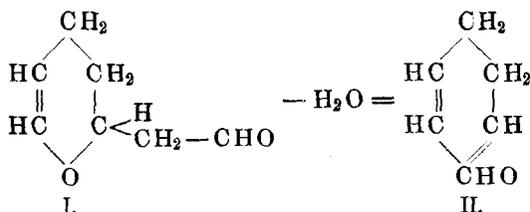
Ausserdem haben wir als weiteres Product der Reaction noch Methylamin nachgewiesen, welches sich in dem vom Oel befreiten wässerigen Destillate vorfindet und von welchem wir im Verlauf der Untersuchung beträchtliche Mengen gesammelt haben.

Die Thatsache, dass es gelingt aus einer hydrirten Pyridinverbindung in so einfacher Weise eine hydrirte aromatische Verbindung darzustellen, scheint uns nicht ohne Interesse zu sein, einerseits, weil man bisher wohl kaum so nahe Beziehungen zwischen diesen beiden, so total verschiedenen Körperklassen, geschweige denn die Möglichkeit eines directen Ueberganges vermuthet hat und weil andererseits unsere Beobachtungen doch ohne Zweifel den bisherigen Ansichten über die Festigkeit der hydrirten Pyridinringe widersprechen und den Anschein erwecken, als ob letztere unter gewissen Umständen befähigt würden, ihren Stickstoff ganz besonders leicht abzuspalten.

Um den Verlauf der complicirten Reaction, die sich bei der Einwirkung der kohlen-sauren Alkalien auf das Anhydroecgonindibromid vollzieht, möglichst aufzuklären, haben wir versucht, die einzelnen Phasen derselben zu verfolgen, und wenn unsere diesbezüglichen Untersuchungen auch noch keineswegs abgeschlossen sind, so haben wir uns doch schon eine Vorstellung von dem Mechanismus der Reaction gebildet, die wir aber, soweit sie noch nicht experimentell bewiesen ist, nur unter allem Vorbehalt mittheilen.



Sinne nachstehender Formel unter Austritt von Wasser in den Dihydrobenzaldehyd (II) übergeht:



Die Annahme der Bildung eines solchen sauerstoffhaltigen Ringes bleibt so lange lediglich eine Hypothese als es nicht gelungen sein wird, sowohl den stickstoff- als den sauerstoffhaltigen Aldehyd experimentell nachzuweisen; die übrigen oben angeführten Zwischenproducte haben von uns gefasst werden können, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

Perbromid des bromwasserstoffsäuren Anhydroecgonindibromids,



Uebergiesst man in einem Rundkolben, dessen Hals auf einen Rückflusskühler aufgeschliffen ist, 100 g salzsaures Anhydroecgonin mit 75 g Eisessig und setzt die doppelte Gewichtsmenge (= 5 Mol.) Brom hinzu, so bildet sich ein dicker, gelber Brei, welcher sich beim langsamen Anwärmen auf dem Wasserbade zu einer rothen Flüssigkeit löst. Wird dieselbe jetzt am Rückflusskühler gekocht, so verdichten sich die aufsteigenden Bromdämpfe anfänglich ungefähr in der Mitte des 1 m langen Kühlers, ihr Niveau sinkt aber im Verlauf der Reaction tiefer und tiefer und schliesslich ist das Kühlrohr nur mehr mit farblosen Dämpfen der Chlor- oder Bromwasserstoffsäure erfüllt. Zu diesem Zeitpunkt, der nach 3—4 Stunden einzutreten pflegt, unterbricht man die Reaction, giesst die noch schwach Bromdämpfe entwickelnde Flüssigkeit noch heiss in flache Schalen, in denen sie beim Erkalten zu einem rothen Krystallkuchen erstarrt. Dieser besteht aus dem bromwasserstoffsäuren Perbromid des Anhydroecgonindibromids, dem je nach der Länge der Einwirkung grössere oder geringere Mengen des salzsauren Salzes beigemischt sind. Das bromwasserstoffsäure Perbromid krystallisirt in gut ausgebildeten rothen Prismen, die unter Zersetzung bei 145° schmelzen. Sie zeigen starken Pleochroismus, nach der Längsrichtung die Farbe 28 i der Radde'schen Skala, nach der Querrichtung die Farbe 5 n und gehören, da sie nach 3 Richtungen parallele Auslöschungen zeigen, dem rhombischen System an. An der Luft geben sie sehr leicht Brom ab und gehen schon inner-

halb weniger Stunden, besonders wenn sie feucht aufbewahrt werden, in das farblose Salz des Dibromids über. Noch schneller vollzieht sich diese Umwandlung beim Behandeln mit Alkohol, Eisessig und Essigäther. Wenn man sie mit diesen Lösungsmitteln erwärmt, gehen sie leicht in Lösung, spalten dann aber Brom ab, so dass plötzlich aus der rothgefärbten Flüssigkeit das meist gelblich gefärbte Salz des Dibromids in schönen Krystallen ausfällt. In Wasser ist das Perbromid unlöslich, erhitzt man es aber mit demselben, so schmilzt es zunächst zu einem rothen, dickflüssigen Oele, welches beim weiteren Erhitzen unter Abspaltung von Brom und Umwandlung in das Dibromid in Lösung geht. In Benzol ist das Perbromid nur spurenweise löslich, garnicht in Aether, Chloroform und Ligroin. Die Brombestimmung ergab folgenden Werth:

0.2760 g Substanz gaben 0.4410 g Bromsilber.

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| Ber. für $C_9H_{14}NO_2Br_5$ | Gefunden   |
| Br 70.42                     | 70.15 pCt. |

Bromwasserstoffsäures Anhydroecgonindibromid,  
 $C_8H_7N(CH_3)-CHBr-CHBr-COOH \cdot HBr$ .

Bei der Zersetzung des Perbromids mittelst Alkohol oder Eisessig erhält man besonders bei Verarbeitung grösserer Quantitäten, stets ein mehr oder weniger bromhaltiges Dibromid. Ein vollständig von überschüssigem Brom befreites, farbloses Präparat resultirt dagegen, wenn man das Perbromid mit Wasser übergiesst und durch die Flüssigkeit so lange einen starken Wasserdampfstrom hindurchtreibt, bis alles Perbromid in Lösung gegangen und kein freies Brom mehr mit den Wasserdämpfen übergeht. Die schwach roth gefärbte Flüssigkeit wird dann durch Einleiten von schwefeliger Säure völlig entfärbt und in Schalen der Krystallisation überlassen. Man erhält so reichliche Mengen farblosen bromwasserstoffsäuren Anhydroecgonindibromids. Dasselbe ist löslich in Eisessig, heissem Wasser und heissem Alkohol, spurenweise in Essigäther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroin. Beim Auskrystallisiren aus einer concentrirten wässerigen Lösung, ferner aus Alkohol und Eisessig erhält man es in säulenförmigen monoclinen Prismen vom Schmelzpunkt 187—188° (unter Zersetzung), aus verdünnter wässriger Lösung dagegen in wasserhaltigen tetragonalen Doppelpyramiden, die meist zu dicken Platten abgestumpft sind. Diese schmelzen bei 181—182° unter Zersetzung, verwittern an der Luft sehr schnell und gehen in die monocline bei 187° schmelzende Modification über; feucht aufbewahrt halten sie sich dagegen sehr lange unverändert.

Die Wasserbestimmung der tetragonalen Krystalle ergab Werthe, die auf 3 Moleküle Krystallwasser stimmen.

- I. 0.3535 g Substanz verloren bei 100° 0.0425 g Wasser.  
 II. 0.3300 g Substanz verloren bei 100° 0.0390 g Wasser.

|        | Berechnet                       | Gefunden |            |
|--------|---------------------------------|----------|------------|
|        | für $C_9H_{14}NO_2Br_3 + 3H_2O$ | I.       | II.        |
| $H_2O$ | 11.68                           | 12.00    | 11.85 pCt. |

Die Analyse der monoklinen Modification ergab folgende Resultate:

I. 0.2120 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.2035 g Kohlensäure und 0.0420 g Wasser.

II. 0.5810 g Substanz gaben bei der Halogenbestimmung 0.8085 g Bromsilber.

|    | Ber. für $C_9H_{14}NO_2Br_3$ | Gefunden   |
|----|------------------------------|------------|
| C  | 26.47                        | 26.95 pCt. |
| H  | 3.43                         | 3.78 »     |
| Br | 58.82                        | 59.20 »    |

Salzsaures Anhydroecgonindibromid,  
 $C_9H_7N(CH_3)CHBr-CHBr-COOH \cdot HCl$ .

Das salzsaure Dibromid entsteht häufig neben dem bromwasserstoffsäuren Salze bei der Darstellung aus dem Perbromid und ist äusserlich von dem bromwasserstoffsäuren Dibromid nicht zu unterscheiden <sup>1)</sup>).

Am besten erhält man das salzsaure Salz, wenn man die wässrige Lösung des bromwasserstoffsäuren Dibromids mit Chlorsilber so lange schüttelt, bis kein Bromsilber mehr gebildet wird. Man erhält es dann ebenfalls, je nach der Menge des Lösungsmittels in 2, den Formen des bromwasserstoffsäuren Salzes genau entsprechenden Modificationen, nämlich in säulenförmigen monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 173—174° (unter Zersetzung) und in wasserhaltigen tetragonalen Octaëdern, welche bei 169—170° ebenfalls unter Zersetzung schmelzen.

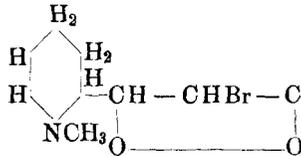
Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0.2065 g Substanz gaben 0.2295 g Kohlensäure und 0.0710 g Wasser.

|   | Ber. für $C_9H_{13}NO_2Br_2HCl$ | Gefunden   |
|---|---------------------------------|------------|
| C | 29.71                           | 30.30 pCt. |
| H | 3.85                            | 4.13 »     |

Zersetzt man die Salze des Anhydroecgonindibromids in wässriger Lösung mit Alkalien oder Alkalicarbonaten, so entsteht unter Abspaltung von Methylamin, Kohlensäure und Bromwasserstoff der Hydrobenzaldehyd, führt man aber die Reaction in der Kälte aus, so gelingt es ein dabei auftretendes, stickstoff- und bromhaltiges Zwischenproduct zu isoliren.

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde ist als Schmelzpunkt dieser von dem Einen von uns bereits auf anderem Wege dargestellten Verbindung (vergl. diese Berichte XX, 1226) wahrscheinlich der Schmelzpunkt eines Gemisches des bromwasserstoffsäuren und salzsauren Salzes angegeben worden.

Lacton des  $\alpha$ -Bromecgonins.

Trägt man in eine höchst concentrirte wässrige Lösung von Kaliumcarbonat etwa die halbe Gewichtsmenge fein gepulverten Dibromidsalzes ein, so geht dasselbe momentan in Lösung, bald aber erstarrt das Ganze zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Dieser wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser wieder zur Lösung gebracht und dann unter Verreibung mit einem Glasstabe so lange fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugesetzt, bis die weisse Krystallmasse wieder ausfällt. Dieselbe wird abfiltrirt und aus dem Filtrat noch weitere Mengen durch erneutes Eintragen von Kaliumcarbonat gefällt. Der Körper lässt sich zweckmässig auch durch Zersetzen des Dibromids mit concentrirtem Ammoniak oder Natronlauge darstellen, wobei man, um ein Weitergehen der Reaction zu verhindern, die Lösung stets auf  $0^{\circ}$  hält. Die neue Verbindung, die wie nachstehend beschrieben, als ein Lacton erkannt wurde, ist ausserordentlich leicht in Wasser löslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol.

In wässrigem Aceton löst sie sich beim Erwärmen auf und scheidet sich beim Erkalten auf Zusatz reichlicher Mengen wasserfreien Acetons in matten, würfelförmigen Kryställchen ab, doch enthielten diese stets Beimengungen von anorganischer Substanz, so dass ein constanter Schmelzpunkt (gegen  $150^{\circ}$  unter Kohlensäureabspaltung) sowie übereinstimmende Analysenresultate nicht erhalten werden konnten. Es wurde deshalb das nachstehend beschriebene salzsaure und bromwasserstoffsäure Salz sowie das Goldsalz dargestellt.

Das salzsaure Salz entsteht, wenn man zur Lösung der Verbindung Salzsäure giebt und freiwillig verdunsten lässt. Man erhält es dann aus der verdünnten wässrigen Lösung in wasserhaltigen tetragonalen Octaëdern vom Schmelzpunkte  $197-198^{\circ}$  (unter Zersetzung), aus concentrirter wässriger Lösung, sowie beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig in monoclinen Prismen vom Schmelzpunkte  $203-204^{\circ}$  (unter Zersetzung). Beide Modificationen sehen den entsprechenden Formen des salzsauren und bromwasserstoffsäuren Dibromids äusserst ähnlich, die tetragonalen Krystalle enthalten ebenfalls 3 Moleküle Krystallwasser.

0.1795 g Substanz verlieren beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  0.0285 g Wasser.

0.2230 g Substanz gaben 0.3110 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.

0.4215 g Substanz gaben 0.5965 g AgBr + AgCl und beim Glühen im Chlorstrom 0.0600 g Gewichtsverlust, also 0.2535 g Bromsilber und 0.1930 g Chlorsilber.

| Ber. für $C_9H_{12}NO_2BrHCl$ |       | Gefunden   |
|-------------------------------|-------|------------|
| $3H_2O$                       | 16.05 | 15.76 pCt. |
| C                             | 38.20 | 38.00 »    |
| H                             | 4.60  | 4.63 »     |
| Br                            | 28.32 | 28.45 »    |
| Cl                            | 12.56 | 12.58 »    |

Versetzt man die wässrige Lösung der freien Verbindung mit Bromwasserstoffsäure, so erhält man das bromwasserstoffsäure Salz, welches ebenfalls in 2 mit den Formen des salzsauren Salzes resp. der Dibromidsalze übereinstimmenden Modificationen krystallisirt, von denen unter Zersetzung die wasserfreie, monocline bei  $179^\circ$ , die wasserhaltige tetragonale bei  $174^\circ$  schmilzt.

0.2530 g Substanz gaben 0.2940 g Bromsilber.

| Ber. für $C_9H_{12}NO_2BrHBr$ |       | Gefunden   |
|-------------------------------|-------|------------|
| Br                            | 48.93 | 49.28 pCt. |

Das Goldsalz, welches auf Zusatz von Goldchlorid zu dem salzsauren Salz entsteht, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Büscheln langer goldgelber Nadeln, welche an der Luft unter Abgabe von  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Krystallwasser verwittern. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung liegt bei  $211^\circ$  (unter Zersetzung), der der wasserfreien bei  $216^\circ$ ; sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Essigäther.

0.0752 g Substanz verloren bei  $100^\circ$  0.0350 g Wasser.

0.2270 g Substanz gaben 0.1500 g Kohlensäure und 0.0495 g Wasser.

0.1135 g Substanz gaben 0.0375 g Gold.

0.2415 g Substanz gaben 0.0800 g Gold.

| Ber. für $C_9H_{12}NO_2Br.HCl.AuCl_3$ |       | Gefunden             |
|---------------------------------------|-------|----------------------|
| $1\frac{1}{2}H_2O$                    | 4.41  | 4.65 pCt.            |
| C                                     | 18.46 | 18.14 »              |
| H                                     | 2.22  | 2.48 »               |
| Au                                    | 33.51 | 33.20 und 33.29 pCt. |

Aus diesen Analysen geht hervor, dass die Verbindung die empirische Zusammensetzung  $C_5H_7N(CH_3)C_3H_2BrO_2$  besitzt, dass sie also aus dem Anhydroecgonindibromid durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff entstanden ist. Es fragt sich nun, mit welchem Wasserstoffatom das Bromatom ausgetreten ist, d. h. ob die Substanz den gebromten Acrylsäurerest enthält, also eine Verbindung von der Formel  $C_5H_7N(CH_3)-CH=CBr-COOH$  darstellt oder ob sie eingebromtes  $\beta$ -Lacton von der Constitution  $C_5H_7N(CH_3)-CH-CHBr-C$  ist.



Wir haben uns für die letztere Annahme entschieden, da einerseits die Verbindung sich nicht esterificiren lässt, sondern beim Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure nur das unlösliche salzsaure Salz

bildet und demnach keinen Säurecharakter besitzen kann, sie aber andererseits auch noch beim Schmelzen und beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltet, eine Eigenschaft, welche den  $\beta$ -Lactonen zukommt.

Während aber beim Schmelzen für sich unter Kohlensäureentwicklung ein gebromtes Aethylen gebildet wird, scheint beim Kochen mit Wasser die Reaction zum Theil auch in anderer Richtung zu verlaufen. Erhitzt man nämlich das rohe Lacton mit Wasser am Rückflusskühler, so findet zunächst reichliche Kohlensäureentwicklung statt, und es tritt, vielleicht durch geringe Mengen von anhaftenden Alkalien verursacht, der Geruch nach Hydrobenzaldehyd auf, beim Einengen der wässerigen Lösung nach 7—8stündigem Sieden erhielt man jedoch auch geringe Mengen des bromwasserstoffsauren Salzes eines neuen Körpers, welches in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich ist und aus verdünntem Alkohol in, den monoclinen Prismen der oben beschriebenen Salze ähnlichen, Krystallen vom Schmelzpunkt  $175^{\circ}$  (unter Kohlensäureentwicklung) erhalten wurde. Die nähere Untersuchung dieses Körpers, dessen Menge nur zu einer Analyse ausreichte, die auf die Formel  $C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3 \cdot HBr$  hinweist, steht noch aus.

0.2205 g Substanz gaben 0.3330 g Kohlensäure und 0.1080 g Wasser.

|                                        | Berechnet | Gefunden   |
|----------------------------------------|-----------|------------|
| für $C_5H_7N(CH_3)C_3H_3O_3 \cdot HBr$ |           |            |
| C                                      | 40.90     | 41.17 pCt. |
| H                                      | 5.30      | 5.43 »     |

$\omega$ -Brom-Methyltetrahydropyridyläthylen,  
 $C_5H_7N(CH_3) - CH = CHBr$ .

Erhitzt man die Lösung des Lactons in Eisessig im Einschmelzrohr während 5—6 Stunden auf  $170^{\circ}$ , so entweicht beim Oeffnen des Rohres Kohlensäure. Der braungefärbte Rohrinhalt wird mit etwas Wasser verdünnt, der Eisessig auf dem Wasserbade möglichst verjagt, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten und Filtriren mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Es lässt sich dann ein farbloses Oel mit Aether ausschütteln, welches einen starken, an Piperidinbasen erinnernden Geruch besitzt und sich als bromhaltig erwies. Da sich dasselbe beim Abdestilliren des Aethers, wahrscheinlich durch Anwesenheit von etwas Alkali, leicht zu Hydrobenzaldehyd zersetzt, wurde es der ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen und aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von Goldchlorid das in Wasser schwer lösliche Goldsalz ausgefällt. Dieses krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen gelben Nadelchen vom Schmelzpunkte  $174^{\circ}$ . Die Analyse ergab Resultate, die auf die Formel  $C_5H_7N(CH_3)CH = CHBr \cdot HCl \cdot AuCl_3$  stimmen.

0.2160 g Substanz gaben 0.1430 g Kohlensäure, 0.0500 g Wasser und 0.0785 g Gold.

|                                                    | Berechnet | Gefunden   |
|----------------------------------------------------|-----------|------------|
| für $C_5H_7N(CH_3)C_2H_2Br \cdot AuCl_3 \cdot HCl$ |           |            |
| C                                                  | 17.74     | 18.00 pCt. |
| H                                                  | 2.40      | 2.57 »     |
| Au                                                 | 36.23     | 36.35 »    |

Die Verbindung ist demnach durch Abspaltung von Kohlensäure aus dem Lacton entstanden. Man erhält sie auch durch längeres Kochen des Lactons mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid, sowie, wie schon erwähnt, durch einfaches Schmelzen des Lactons, doch sind die Ausbeuten auf diesem Wege weniger gut. Auffallend ist das Verhalten des Goldsalzes beim Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol, in dem es leicht löslich ist. Es spaltet hierbei nämlich Bromwasserstoff ab und geht in das bei 177.5—178.5<sup>0</sup> schmelzende Goldsalz des Methyltetrahydropyridylacetylen über, eines Körpers, welcher, wie oben erwähnt, schon bei der Zersetzung des Dibromids mit Alkalicarbonaten neben Dihydrobenzaldehyd erhalten wurde. Zur Identificirung mit diesem nachstehend näher beschriebenen Goldsalze wurde von dem aus dem gebromten Aethylen erhaltenen Salz eine Goldbestimmung gemacht, welche das für  $C_5H_7N(CH_3)C \equiv CH \cdot HCl \cdot AuCl_3$  verlangte Resultat ergab:

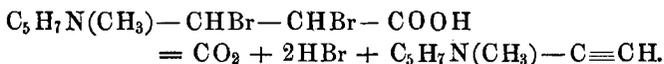
0.1665 g Substanz ergaben 0.0730 g Gold.

|    | Verlangt | Gefunden   |
|----|----------|------------|
| Au | 42.61    | 42.31 pCt. |

Methyltetrahydropyridylacetylen,  $C_5H_7N(CH_3) - C \equiv CH$ .

Trägt man in eine wässrige Lösung von kohlen saurem Kali ungefähr die doppelte Gewichtsmenge bromwasserstoffsauren Dibromids ein, so geht dieses unter lebhafter Kohlensäureentwicklung in Lösung und beim Kochen scheidet sich ein gelbes Oel von intensivem Geruche ab, welches mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch Ausschütteln des Destillates mit Aether isolirt wird. Es besteht aus Dihydrobenzaldehyd und einem stickstoffhaltigen Körper, welcher durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Salzsäure in diese übergeht, durch Zusatz von Alkali aber wieder in Freiheit gesetzt und als farbloses Oel vom Geruche der Piperidinbasen erhalten wird. Es giebt beim Versetzen mit Salzsäure und Goldchlorid ein in Wasser und Alkohol lösliches Goldsalz, welches aus verdünntem Alkohol in braungelben, würfelförmigen Kryställchen oder in gelben, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 177.5—178.5<sup>0</sup> erhalten wird und identisch ist mit dem wie vorstehend erwähnt aus dem Goldsalz des Bromäthylens durch Erhitzen mit Wasser und Alkohol erhaltenen Goldsalze. Beim Erwärmen mit Alkali giebt es einen an Menthol erinnernden Geruch, welcher

auch das bekannte Kältegefühl erregt. Die Analyse ergab Werthe, welche auf das Methyltetrahydropyridylacetylen passen, dessen Bildung also durch Abspaltung von Kohlensäure und 2 Molekülen Bromwasserstoff zu erklären wäre:



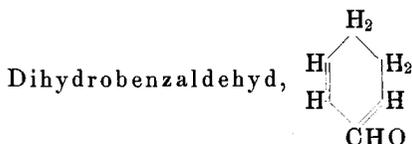
0.2360 g des Goldsalzes gaben 0.1760 g Kohlensäure und 0.0600 g Wasser.

0.1625 g des Goldsalzes gaben 0.1220 g Kohlensäure und 0.0405 g Wasser.

0.2360 g gaben 0.1000 g Gold.

0.2240 g gaben 0.0945 g Gold.

| für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H} \cdot \text{HClAuCl}_3$ | Berechnet | Gefunden |       |       |         |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|----------|-------|-------|---------|
|                                                                                          |           | I.       | II.   | III.  | IV.     |
| C                                                                                        | 20.87     | 20.35    | 20.53 | —     | — pCt.  |
| H                                                                                        | 2.61      | 2.82     | 2.77  | —     | — »     |
| Au                                                                                       | 42.61     | —        | —     | 42.38 | 42.20 » |



Die Bildung des Acetylens kann vollständig oder fast vollständig vermieden werden bei Einhaltung folgender Vorschrift:

10 g bromwasserstoffsäures Anhydroecgonindibromid werden in Wasser gelöst und bei einer Temperatur von ungefähr 60° mit einer Lösung von 5 g Natriumcarbonat versetzt. Nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung wird die Flüssigkeit durch einen starken Dampfstrom erhitzt und der sich bildende Hydrobenzaldehyd mit dem Wasserdampf übergetrieben. Er sammelt sich in der Vorlage als farbloses Oel von benzaldehydähnlichem aber ausserordentlich stechenem Geruch. Das Destillat wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung des Hydrobenzaldehydes zur Entfernung geringer Mengen gebildeten Acetylens mit einigen Tropfen Salzsäure geschüttelt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Das Destillationswasser wurde mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Man erhielt dann ein in heissem Wasser lösliches Platinsalz, welches in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 224—225° (unter Zersetzung) krystallisirt und sich als Methylaminplatinchlorid erwies.

0.2015 g Substanz gaben 0.0835 g Platin.

| Ber. für $(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$ | Gefunden   |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| Pt 41.21                                                            | 41.08 pCt. |

Die Reactionsflüssigkeit wurde ebenfalls angesäuert, eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Nach dem Kochen mit

Thierkohle krystallisirt dann aus der braunen alkoholischen Lösung ein Körper in farblosen Nadeln; welcher beim nochmaligen Umkrystallisiren aus Essigäther in schönen Prismen vom Schmelzpunkte 222° erhalten wurde und sich als bromwasserstoffsäures Anhydroecgonin erwies. Es wird demnach ein Theil des Dibromids wieder in Anhydroecgonin zurückverwandelt, und in der That betrug die Menge des gebildeten Hydrobenzaldehyds im Durchschnitt 20 pCt. des angewandten Dibromids, während die Theorie 26 pCt. verlangt.

Der getrocknete Hydrobenzaldehyd wurde im Vacuum destillirt und ergab bei der Elementaranalyse die für  $C_7H_8O$  verlangten Werthe:

- I. 0.1890 g Substanz gaben 0.5360 g Kohlensäure und 0.1330 g Wasser.  
 II. 0.1970 g Substanz gaben 0.5625 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.  
 III. 0.2100 g Substanz gaben 0.5965 g Kohlensäure und 0.1425 g Wasser.

|   | Berechnet            |                         | Gefunden |       |            |
|---|----------------------|-------------------------|----------|-------|------------|
|   | für Benz-<br>aldehyd | Dihydrobenz-<br>aldehyd | I.       | II.   | III.       |
| C | 79.24                | 77.77                   | 77.35    | 77.85 | 77.66 pCt. |
| H | 5.66                 | 7.41                    | 7.84     | 8.02  | 7.53 »     |

Der Dihydrobenzaldehyd bildet ein farbloses, sich am Licht mit der Zeit dunkel färbendes Oel, von intensivem stechenden Geruch, welches die Schleimhäute stark afficirt und zu Thränen reizt. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, giebt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin gut charakterisirte Condensationsproducte, welche von den entsprechenden Derivaten des Benzaldehyds völlig verschieden sind, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und giebt beim Erwärmen einen Silberspiegel, röthet eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung, reducirt Permanganatlösung in der Kälte und Fehling'sche Lösung bei Wasserbadtemperatur, eine Reaction, welche nach Tollens den Aldehyden der Fettreihe zukommt<sup>1)</sup>. Durch diese Reaction unterscheidet sich abgesehen vom Geruche der Dihydrobenzaldehyd sehr prägnant von dem Benzaldehyd, welcher Fehling'sche Lösung nicht reducirt; auch die übrigen Eigenschaften des Ersteren zeigen grosse Unterschiede von denen des Benzaldehyds. Der Hydrobenzaldehyd oxydirt sich nicht an der Luft, selbst nicht in einer Sauerstoffatmosphäre, sondern wird nur dickflüssig und verharzt allmählich; er erstarrt nicht in einer Kältemischung von 20° und siedet unzersetzt bei 121—122° bei einem Druck von 120 mm. (Benzaldehyd siedet bei gleichem Drucke bei 102.5°.) Bei gewöhnlichem Luftdruck (744 mm) ging bei der Destillation nur ein Theil bei 170—171° unzersetzt über, ein anderer unter Braunfärbung und Entwicklung eines unangenehmen Geruches bei 180—190°, während ein grosser Theil als barzige Masse im Fractionirkölbchen zurückblieb. Benzaldehyd ging dagegen bei gleichem Barometerstand un-

zersetzt und ohne Rückstand bei 174—175° über. Das spezifische Gewicht des Dihydrobenzaldehyds beträgt 1.0327 bei 0° und 1.0202 bei 14.5°. (Die entsprechenden Zahlen für Benzaldehyd sind 1.0636 und 1.0499.) Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den hydrirten Aldehyd im Gegensatz zum Benzaldehyd schon in der Kälte unter Braunfärbung, Ammoniak giebt mit Hydrobenzaldehyd einen gelben, krystallinischen Niederschlag.

#### Natriumbisulfitverbindung des Hydrobenzaldehyds.

Versetzt man den Dihydrobenzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumbisulfitlösung, so tritt zwar unter starker Wärmerentbindung eine Reaction ein, der Geruch des Aldehyds verschwindet und es entsteht ein dunkelgefärbtes dickflüssiges Oel, doch lässt sich auf keine Weise daraus eine krystallisirte Bisulfitverbindung isoliren. Sehr leicht erhält man dieselbe jedoch auf folgendem Wege: Zu 1 g Hydrobenzaldehyd giebt man unter Eiskühlung 1.2 ccm concentrirte Natriumbisulfitlösung und vermischt die beiden sich bildenden Flüssigkeitsschichten durch fortwährendes Umrühren. Zunächst tritt hierbei keine Reaction ein, plötzlich aber erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem weissen Krystallbrei, während der Aldehydgeruch ganz oder fast vollständig verschwindet. Die Krystallmasse wird schnell auf Thonteller getrocknet und durch Waschen mit Alkohol und Aether von den letzten Spuren anhaftenden Aldehyds und Wassers befreit, da sonst die Verbindung leicht ölig wird. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, lässt sich aber nur schwierig umkrystallisiren. Es wurde deshalb das Rohproduct zur Analyse gebracht und dabei folgende Werthe erhalten:

0.2350 g Substanz gaben 0.0770 g Natriumsulfat.

0.2525 g Substanz gaben 0.0820 g Natriumsulfat.

| Ber. für $C_7H_8O \cdot HNaSO_3$ |       | Gefunden |            |
|----------------------------------|-------|----------|------------|
|                                  |       | I.       | II.        |
| Na                               | 10.85 | 10.62    | 10.52 pCt. |

Auffallend ist das Verhalten der Bisulfitverbindung gegen Säuren und Alkalien. Kocht man ihre wässrige Lösung für sich oder mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, so macht sich sofort der Geruch des Hydrobenzaldehyds bemerkbar, welcher sich leicht durch die Probe mit Fehling'scher Lösung identificiren lässt. Versetzt man dagegen die wässrige Lösung mit Alkalicarbonat und erhitzt, so lässt sich mit Wasserdampf ein Oel übertreiben, welches sich schon durch seinen Geruch als Benzaldehyd charakterisirt, Fehling'sche Lösung nicht reducirt und eine Phenylhydrazinverbindung bildet,

1) Diese Berichte XIV, 1950.

die beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol die charakteristischen blassgelben Nadeln des Benzylidenhydrazons giebt, die bei 152 — 153° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung gab den für  $C_6H_5CH=N-NH-C_6H_5$  verlangten Werth.

0.1915 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 22° und 748 mm Druck.

|   |                            |            |
|---|----------------------------|------------|
|   | Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$ | Gefunden   |
| N | 14.29                      | 14.56 pCt. |

Schüttelt man die ölige Flüssigkeit, die man, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Natriumbisulfit auf Hydrobenzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur erhält, mit Aether aus, so geht in diesen ebenfalls Benzaldehyd über, der durch sein Hydrazon identificirt wurde und sich anscheinend aus der intermediär gebildeten Bisulfitverbindung des Hydrobenzaldehyds durch den Einfluss der Reactionswärme gebildet hat.

#### Dihydrobenzylidenhydrazon.

Versetzt man die Lösung des Hydrobenzaldehyds in wenig Alkohol unter Umrühren mit der berechneten Menge Phenylhydrazin, so erstarrt alsbald das Reactionsgemisch zu einem gelben Krystallbrei, welcher abgesaugt, auf Thonteller getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Diese Operationen müssen schnell und möglichst bei Lichtabschluss ausgeführt werden, da das Hydrazon ausserordentlich lichtempfindlich ist und sich sofort dunkel färbt. Noch empfindlicher sind seine Lösungen, so dass es nicht gelang, aus verdünnten Lösungen gut ausgebildete Krystalle zu erhalten, da dieselben selbst beim Auskrystallisiren im Dunkeln mehr oder weniger verharzten. Ein reines, krystallinisches Präparat erhält man dagegen, wenn man das Hydrazon in der ausreichenden Menge heissen Alkohols löst und die Lösung im Dunkeln erkalten lässt. Es fallen dann schon nach wenigen Minuten gelbe Kryställchen vom Schmelzpunkt 127—128° aus, welche sich einige Zeit unverändert halten, bei längerem Aufbewahren aber, selbst bei völligem Lichtabschluss sich unter theilweiser Zersetzung tiefbraun färben. Um bei der Verbrennung richtige Werthe zu erhalten, muss man deshalb ein frisch bereitetes, im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat benutzen.

I. 0.2100 g Substanz gaben 0.1335 g Wasser und 0.6075 g Kohlensäure.

II. 0.1855 g Substanz gaben 0.1195 g Wasser und 0.5335 g Kohlensäure.

III. 0.1510 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei 19° und 743 mm Druck.

IV. 0.1970 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 17° und 737 mm Druck.

|                            |       |          |       |       |         |
|----------------------------|-------|----------|-------|-------|---------|
|                            |       | Gefunden |       |       |         |
| Ber. für $C_{13}H_{14}N_2$ |       | I.       | II.   | III.  | IV.     |
| C                          | 78.78 | 78.90    | 78.45 | —     | — pCt.  |
| H                          | 7.07  | 7.38     | 7.15  | —     | — »     |
| N                          | 14.14 | —        | —     | 14.50 | 14.27 » |

Das Hydrazon ist sehr leicht in Eisessig, Essigäther, Alkohol und Aether löslich, schwerer in Benzol und Lignoïn. Die optische Untersuchung ergab folgendes Resultat:

Das Hydrazon bildet rhombisch begrenzte, monocline Blättchen von 120 bezw. 78°. Dieselben zeigen deutlichen Pleochroismus, parallel der kurzen Diagonale fast farblos, parallel der langen canariengelb. Die Ebene der optischen Axen parallel der Symmetrieebene; durch die breite Fläche eine Axe parallel der langen Diagonale sichtbar.

#### Dihydrobenzaldoxim.

Versetzt man die alkoholische Lösung von Hydrobenzaldehyd mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und neutralisirt mit Soda, so verschwindet alsbald der Geruch des Aldehyds und man erhält beim Verdünnen mit Wasser ein farbloses Oel, welches in Aether aufgenommen wird. Dasselbe erstarrt zwar in einer Kältemischung, wird aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder flüssig und kann auch aus keinem Lösungsmittel in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Wenn man es jedoch mit niedrig siedendem Lignoïn (40—50°) extrahirt, so geht ein Theil des Oeles in Lösung und wird durch Ausfrieren in einer starken Kältemischung in schönen, weissen, rosettenförmig durchwachsenen Blättchen erhalten, während der ungelöste ölige Theil jetzt auch in einer Kältemischung nicht mehr fest wird. Wiederholt man diese Operation mehrmals, filtrirt die Lignoïnlösung durch ein trockenes Filter, um auch die letzten Spuren anhaftenden Oeles zu entfernen, und bringt die in der Kältemischung auskrystallisirten Blättchen sofort auf eine Thonplatte bei möglichst niedriger Zimmertemperatur, so gelingt es, dieselben längere Zeit unverändert zu erhalten, während sie im andern Falle, vor Allem bei Anwesenheit der geringsten Menge Feuchtigkeit sofort wieder ölig werden. Die Menge des krystallisirten Productes ist ziemlich gering, steigt jedoch bis zu  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  des angewandten Hydroaldehyds, wenn man bei der Darstellung des Aldoxims nach der Beckmann'schen Methode <sup>1)</sup> verfährt, indem man den Aldehyd in einem Ueberschuss von 25 procentiger Natronlauge einträgt und nach und nach salzsaures Hydroxylamin unter Umschütteln hinzufügt. Wenn der Aldehydgeruch verschwunden ist, setzt man das gebildete Aldoxim durch Einleiten von Kohlensäure in Freiheit, schüttelt mit Aether aus und isolirt die feste Modification wie oben angegeben. Da diese ausserordentlich leicht in die flüssige Form wieder übergeht, dürften wir es wohl mit 2 isomeren Hydrobenzaldoximen zu thun haben, welche den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoximen entsprechen. Das  $\alpha$ -Oxim

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1684.

bildet ein farbloses oder schwach gelbgefärbtes Oel, von starkem olivenölartigem Geruche; es ist in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig leicht löslich, in Benzol und Lignoïn unlöslich. Das  $\beta$ -Oxim ist in den beiden letzten Lösungsmitteln löslich, besitzt den gleichen Geruch wie die isomere Verbindung und süssen aber unangenehmen Geschmack. Es schmilzt bei 43—44° unzersetzt und verändert auch bei mehrmaligem Abkühlen und Erwärmen den Schmelzpunkt nicht, während das  $\beta$ -Benzaldoxim, welches bei 128—130° schmilzt<sup>1)</sup>, bei wiederholter Bestimmung des Schmelzpunktes diesen erniedrigt, resp. sich ganz verflüssigt. Die Analyse der festen Modification ergab die für  $C_6H_7 - CH = NOH$  verlangten Werthe.

0.2120 g Substanz gaben 0.5320 g Kohlensäure und 0.1470 g Wasser.

0.1940 g Substanz gaben 20.5 ccm Stickstoff bei 19° und 745 mm Druck.

|   | Ber. für $C_7H_9ON$ | Gefunden   |
|---|---------------------|------------|
| C | 68.29               | 68.43 pCt. |
| H | 7.31                | 7.69 »     |
| N | 11.31               | 11.65 »    |

#### Oxydation des Dihydrobenzaldehyds.

Die Oxydation des Dihydrobenzaldehyds zu der entsprechenden hydrirten Säure bot grössere Schwierigkeiten wie zu erwarten war, und zeigt sich hierin schon eine gewisse Analogie mit den Fettaldehyden. Wir haben eine ganze Reihe Oxydationsmittel auf den Aldehyd einwirken lassen und dabei gefunden, dass die Reaction theils gar nicht eintritt, theils in ganz verschiedener Richtung verläuft, indem entweder die Aldehydgruppe oder die beiden Wasserstoffatome oxydirt werden, oder beide Oxydationen gleichzeitig stattfinden, d. h. dass, je nach der Natur des Oxydationsmittels, Dihydrobenzoësäure, Benzaldehyd oder Benzoësäure entstehen.

Luft, Sauerstoff, Wasserstoffsperoxyd, alkoholisches Silberoxyd und Quecksilberoxyd lassen den Aldehyd unverändert oder verharzen ihn bei längerer Einwirkung. Salpetersäure reagirt in concentrirter Lösung in letzterer Weise, in verdünnter Lösung über den Hydroaldehyd geschichtet oxydirt sie ihn zu Benzaldehyd, von dem wir allerdings in Folge auch hierbei eintretender Verharzung nur geringe Mengen haben isoliren können. In gleicher Weise reagirte Ferrocyankalium bei längerer Einwirkung bei Wasserbadtemperatur. Versetzt man den Aldehyd mit Kalilauge, ein Verfahren, durch welches man bekanntlich aus Benzaldehyd leicht Benzylalkohol und Benzoësäure erhält, so tritt zunächst keine Reaction ein, nach einigen Tagen aber hat sich ein gelbes, krystallinisches Product ausgeschieden, welches aus zwei noch nicht näher untersuchten Körpern besteht, von denen der

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 2768.

eine in Alkohol löslich, der andere in Alkohol und Wasser unlöslich ist.

Oxydirt man den Hydrobenzaldehyd mit Kaliumpermanganat, so werden, wie auch die grosse Menge verbrauchten Permanganats andeutet, die beiden Wasserstoffatome und die Aldehydgruppe oxydirt. Schüttelt man die vom gebildeten Braunstein abfiltrirte und angesäuerte Reactionsflüssigkeit mit Aether aus, so geht in diesen eine weisse Säure über, welche nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt  $120^{\circ}$  zeigte und sich als Benzoësäure erwies.

0.2110 g Substanz gaben 0.5320 g Kohlensäure und 0.0890 g Wasser.

|   | Ber. für $C_7H_6O_2$ | Gefunden   |
|---|----------------------|------------|
| C | 68.85                | 68.76 pCt. |
| H | 4.92                 | 4.70 »     |



Die Darstellung der Dihydrobenzoësäure ist uns bis jetzt nur auf folgendem Wege gelungen: 25 gr frisch gefällten Silberoxyds werden in der eben ausreichenden Menge stark verdünnten Ammoniaks gelöst, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade auf  $60-70^{\circ}$  erwärmt. Dann giebt man tropfenweise unter Umschütteln 5 g in wenig Alkohol gelösten Aldehyds hinzu, wobei sich die Flüssigkeit in Folge der sofort eintretenden Reaction durch ausgeschiedenes Silber dunkel färbt. Man erwärmt dann unter zeitweiligem, vorsichtigem Umschütteln noch einige Zeit bis sich ein dicker Silberspiegel an den Gefässwänden abgeschieden hat, säuert nach dem Erkalten mit Salzsäure an und schüttelt das Filtrat vom Silber- und Chlorsilberniederschlag mehrmals mit Aether aus. Beim Abdestilliren desselben bleibt dann ein gelbes Oel zurück, welches aus Dihydrobenzoësäure besteht. Dieselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in Wasser bedeutend schwerer löslich wie die Benzoësäure; sie schmilzt unter Wasser zum Unterschiede von dieser zu einem farblosen Oele, ehe sie sich löst, und kommt auch leicht wieder im öligen Zustande aus der wässerigen Lösung heraus. Man reinigt sie am besten, indem man sie mit Wasserdämpfen übertreibt, das Destillat mit Aether ausschüttelt, das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende, farblose Oel, welches bald erstarrt in heissem Wasser, möglichst zur Lösung bringt, den ungelöst bleibenden Theil durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol ebenfalls löst und in einer Kältemischung ausfrieren lässt. Man erhält sie so in farblosen federartigen Kryställchen vom Schmelzpunkt  $94-95^{\circ}$ ; durch geringe

Mengen Verunreinigung wird dieser stark heruntergedrückt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1890 g Substanz gaben 0.4700 g Kohlensäure und 0.0980 g Wasser.

0.1925 g Substanz gaben 0.79022 g Kohlensäure und 0.1070 g Wasser.

|   | Ber. für $C_7H_6O_2$ | Gefunden |            |
|---|----------------------|----------|------------|
|   |                      | I.       | II.        |
| C | 67.74                | 67.83    | 67.71 pCt. |
| H | 6.45                 | 6.20     | 6.40 »     |

Die Dihydrobenzoësäure hat einen an Caneel erinnernden, angenehmen Geruch; sie giebt mit Fehling'scher Lösung keine Fällung, reducirt dagegen ammoniakalische Silberlösung. Erwärmt man sie vorsichtig im Reagensglase, so schmilzt sie unzersetzt, geht aber bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von 2 Wasserstoffatomen in Benzoësäure über.

Die Hydrobenzoësäure ist eine schwache Säure, ihre Salze zeigen theilweise Neigung zu dissociiren. Das Blei- und Silbersalz ist schwer löslich, letzteres färbt sich am Licht schnell dunkel, das Calciumsalz, welches wie das Baryum-, Ammonium- und die Alkalisalze leicht löslich ist, lässt sich durch Auflösen in verdünntem Alkohol und Fällen mit Aether in seideglänzenden Nadelchen erhalten. Sehr charakteristisch ist das Kupfersalz, welches beim Versetzen der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat als hellgrüner Niederschlag ausfällt, der sich in Ammoniak mit grüner Farbe löst und aus der stark verdünnten Lösung in grünen Krystallwäzchen erhalten wird. Es kann diese Färbung des Kupfersalzes zur prägnanten Unterscheidung der Hydrobenzoësäure von der Benzoësäure dienen, deren Kupfersalz bekanntlich eine schön blaue Färbung besitzt und sich in Ammoniak mit gleicher Farbe löst.

Diese Arbeit wird von dem Einen von uns weiter fortgesetzt werden.