

Ich glaube, dass ich mir nach diesen — typischen — Beispielen eine Neuberechnung der Tabellen des Hrn. Arrhenius erlassen darf.

Es würde nicht einmal der Benutzung meines Zahlenmaterials bedürfen, um zu zeigen, dass eine Beziehung zwischen Leitvermögen und Gefrierpunkt, wie Hr. Arrhenius dieselbe gefunden zu haben glaubt, keinesfalls besteht.

Hannover, den 4. Juni 1891.

### 302. Ossian Aschan: Ueber die Hydrirung der Benzoëssäure.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Nachdem ich im Jahre 1889 bei der Untersuchung der in dem Erdöl von Baku vorkommenden Säuren die Hexanaphtencarbonsäure isolirt hatte <sup>1)</sup>, für welche die Zusammensetzung  $C_7H_{12}O_2$  einer Hexahydrobenzoëssäure festgestellt wurde, bin ich bestrebt gewesen, die letztgenannte Verbindung synthetisch darzustellen. Damals lag über die Hydrirung der Benzoëssäure nur eine vor längerer Zeit ausgeführte Arbeit von Herrmann <sup>2)</sup> vor. Dieser Forscher hatte die Einwirkung von Natriumamalgam in saurer Lösung studirt und gefunden, dass die Benzoëssäure hierbei grösstentheils in Benzaldehyd, resp. dessen Reductionsproducte, Benzylalkohol und einen hydrobenzoïnartigen Körper übergeht, zugleich constatirte er auch die Bildung einer öligen Säure, die er Benzolinsäure nannte und der er die Formel  $C_7H_{10}O_2$  einer Tetrahydrobenzoëssäure zuschrieb.

Ich habe nun vor etwa zwei Jahren die Arbeit von Herrmann wiederholt und seine Resultate bestätigen können, nur erhielt ich aus 100 g Benzoëssäure nicht mehr als etwa 8 g der hydrirten Säure, welche die Baeyer'sche Kaliumpermanganatreaction in eminenter Weise zeigte. Sie wurde in den Methylester übergeführt, eine bei 185—187° (uncorr.) siedende Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an Benzoësäureester und Fettsäureester erinnerte.

Mit der Untersuchung der höheren Homologen des Hexanaphtencarbonsäure beschäftigt <sup>3)</sup>, führte ich damals die Arbeit auf diesem Gebiete nicht weiter; der erhaltene Methylester wurde bei Seite gestellt und in einem Gefäss unter Korkverschluss aufbewahrt. Als ich nun nach Jahresfrist den Inhalt untersuchte, fand ich den

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 867.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 132, 75.

<sup>3)</sup> Ueber die Ergebnisse dieser Untersuchung, welche schon beendet ist, werde ich bald berichten.

Kork inwendig ganz mürbe und gebleicht, und beim Destilliren stellte es sich heraus, dass der Ester viel Wasser enthielt und in Benzoësäure-ester verwandelt worden war; er siedete nunmehr grösstentheils mit Ausnahme eines geringen Vorlaufes und eines kleinen harzigen Rückstandes bei 192—194°. Beim Verseifen dieser Fraction erhielt ich Benzoësäure, welche nach Umkrystallisiren und Sublimation bei 122° schmolz. Der Ester war somit bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft grösstentheils in Benzoësäureester zurückverwandelt. Ich erwähne diesen Umstand, weil er möglicherweise bei künftigen Structurbestimmungen dieser Tetrahydrobenzoësäure Anwendung finden kann; bekanntlich hat Herb gefunden<sup>1)</sup>, dass der Dimethylester der 2.5-Dihydroterephthalsäure eine ähnliche Umwandlung in Terephthalsäureester bei Wasserbadtemperatur durch den Luftsauerstoff erleidet.

Als es meine Zeit gegen Ende des Wintersemesters erlaubte, nahm ich die Versuche zur Hydrirung der Benzoësäure wieder auf. Wegen der spärlichen Ausbeute an Hydrobenzoësäure nach dem Herrmann'schen Verfahren versuchte ich das Ziel durch Arbeiten in alkalischer Lösung zu erreichen, und bin dabei zu folgenden Resultaten gekommen.

Wenn man das Natriumsalz der Benzoësäure mit Natriumamalgam in wässriger Lösung kocht, findet allerdings eine Hydrirung statt, allein die Reaction verläuft immer träger, je mehr Alkali sich in der Lösung ansammelt, und zu gleicher Zeit scheidet sich das in Natronlauge schwer lösliche Natronsalz der Benzoësäure aus, sodass man schliesslich in sehr verdünnter Lösung arbeiten muss, was die Reaction noch mehr verzögert. Versucht man diesem Uebelstand durch zeitweiliges Abstumpfen des Alkalis mit Mineralsäuren zu entgehen, so wird wohl das Amalgam schneller verbraucht, aber der Wasserstoff wird nicht fixirt, sondern entweicht unter starkem Schäumen. Dagegen geht die Hydrirung in alkalischer Lösung schnell und vollständig vor sich, wenn man das Alkali fortwährend durch Kohlensäure bindet. Ich arbeite in folgender Weise:

50 g Benzoësäure werden in 250 cem Sodalösung (10 pCt.) gelöst und die Lösung in einem starkwandigen, mit Luftkühlrohr versehenen Kolben, der in ein geräumiges kochendes Wasserbad eingesenkt ist, mit 2½ kg Natriumamalgam<sup>2)</sup> in Portionen von 300—400 g zu-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 258, 17.

<sup>2)</sup> Das Quecksilber, welches zur Bereitung des Amalgams verwendet wird, muss sorgfältig gereinigt sein und das Amalgam in einem Gefäss bereitet werden, worin seine Verunreinigung durch fremde Metalle ausgeschlossen ist, am besten in einem hessischen Tiegel. Ein Gehalt des Amalgams an Kohlenstoff ist auch zu vermeiden, weshalb das angewandte Natrium sorgfältig von Oel

sammengebracht. Durch ein weites Glasrohr wird ein schwacher Strom von Kohlendioxyd fortwährend in die Lösung eingeleitet. Es wird fast aller Wasserstoff fixirt. Von Zeit zu Zeit ist es nöthig, das zerflossene Quecksilber zu entfernen und auch kleine Mengen von Wasser zuzusetzen, wenn kohlen-saures Natrium auskrystallisiren sollte. Nach 20—25 Stunden ist die Reaction zu Ende, was man daran erkennt, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit nach dem Ansäuern eine Säure ausscheidet, die auch nach mehrstündigem Stehen in der Kälte flüssig bleibt. Sollten sich hierbei noch Krystalle absetzen, so muss die Operation fortgesetzt werden.

Diese ölige Säure ist nicht das einzige Product der Hydrirung. Schon bald nach dem ersten Eintragen des Amalgams bemerkt man den Geruch von Benzaldehyd in den entweichenden Dämpfen, und nach beendigter Einwirkung sieht man einzelne Oeltröpfchen auf der alkalischen Flüssigkeit schwimmen, welche aus Benzylalkohol und einer in glänzenden Blättern krystallisirenden Substanz bestehen. Während diese neutralen Körper die Hauptmenge bilden, wenn man in saurer Lösung nach Herrmann arbeitet, und die Menge der Hydrobenzoësäure auf einige Procente hinuntersinkt, bildet diese nach dem geschilderten Verfahren das Hauptproduct. Ich habe aus 50 g Benzoësäure bei verschiedenen Darstellungen 32—35 g von der öligen Säure, allerdings als Rohproduct erhalten, was eine Ausbeute von 60—70<sup>o</sup> beträgt.

Um die Hydrosäure zu isoliren, wird die heisse Lösung vom Quecksilber getrennt, mit Wasser verdünnt, abgekühlt und mit Aether gut ausgeschüttelt, wobei die neutralen Producte entfernt werden. Nachher wird sie mit Schwefelsäure schwach angesäuert, zur Abscheidung der Kieselsäure einige Stunden stehen gelassen, dann stark angesäuert und nach dem Sättigen mit Kochsalz zweimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers bleibt die Hydrosäure als schwach gelbliches Oel zurück, welche nicht erstarrt, schwerer als Wasser ist, einen unbehaglichen, baldriansäureartigen Geruch besitzt und übrigens der Hydrosäure von Herrmann in jeder Beziehung ähnlich ist.

---

befreit werden muss. Bevor ich zu dieser Erfahrung kam, habe ich im Anfang mehrere Kilogramm Amalgam unnütz verbraucht und eine mehrwöchentliche Arbeit ist verloren gegangen; die Hydrirung gelang nicht, weil das Amalgam in einem mit zinnhaltiger Emaille versehenen Topf bereitet worden war, wodurch es zinnhaltig wurde. Wenn man unreines Amalgam verwendet, entweicht fast die ganze Menge des Wasserstoffs unfixirt. Wahrscheinlich rufen die Beimengungen im Quecksilber galvanische Ströme hervor, welche den Wasserstoff in Form von Molekülen, und somit chemisch unwirksam, entbinden.

Die erhaltene Hydrosäure zeigt, in Soda aufgelöst, die Baeyer'sche Reaction ungesättigter Säuren und verhält sich durchaus als eine ungesättigte Fettsäure, was in völliger Uebereinstimmung mit den Erfahrungen v. Baeyer's über die hydrirten Phtalsäuren steht. Sie nimmt in Chloroformlösung 1 Molekül Brom leicht auf, wobei zwei Dibromide entstehen. Das eine, welches in grösserer Menge entsteht, ist in Ligroïn schwer löslich und krystallisirt aus der mit etwas Benzol versetzten warmen Ligroïnlösung in wohl ausgebildeten dicken Säulen, die bei  $163^{\circ}$  schmelzen. Es hat die Zusammensetzung  $C_7H_{10}Br_2O_2$  (Gefunden Br 55.73 pCt.; berechnet 55.94 pCt). Das zweite Dibromid ist leichter in Ligroïn löslich und krystallisirt in langen Nadeln. Die Lösung der Dibromide in Soda wird von Kaliumpermanganat kaum angegriffen, ein Beweis, dass diese Substanzen keine doppelten Bindungen mehr enthalten. Zur Charakterisirung der Dibromide sei noch erwähnt, dass das bei  $163^{\circ}$  schmelzende beim Kochen seiner Lösung in Soda fast quantitativ in einen gut krystallisirenden neutralen Körper, wahrscheinlich ein bromirtes Lacton, übergeht, während das Andere eine feste ungesättigte Säure giebt.

Den Charakter eines ungesättigten Körpers zeigt die erhaltene Hydrosäure auch darin, dass sie Brom- und Jodwasserstoff mit grösster Leichtigkeit aufnimmt, wobei gesättigte Verbindungen entstehen, wie aus dem Verhalten ihrer alkalischen Lösungen gegen Kaliumpermanganat hervorgeht. Mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7) bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, liefert die Hydrosäure ein festes Jodwasserstoffadditionsproduct, und wenn man sie mit bei  $0^{\circ}$  gesättigter Bromwasserstoffsäure 10 Stunden im Wasserbade erwärmt, so bildet sich fast quantitativ die entsprechende Hydrobromsäure, eine halb feste Masse, welche ohne Zweifel aus mehreren Isomeren besteht.

Wenn man diese Gemenge bromirter Hexahydrobenzoësäuren in wenig Sodalösung auflöst und mit Natriumamalgam in der Kälte unter häufigem Umschütteln stehen lässt und schliesslich einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so wird das Brom durch Wasserstoff ersetzt. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, nachher mit Kohlensäure gesättigt und mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt, um die kleine Menge zurückgebildeter ungesättigter Säuren zu zerstören, die filtrirte Lösung angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine flüssige Säure zurück, welche die gesuchte Hexahydrobenzoësäure darstellt.

Zur Reinigung wurde sie in Kalkwasser gelöst, wobei geringe Mengen harziger Substanzen zurückbleiben, und die Lösung ein-

gedampft, bis sich das Salz abzuschneiden beginnt, dann im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Hierbei scheidet sich das Calciumsalz in langen Prismen aus, die noch aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisiert wurden. Durch dieses Verfahren wird eine in kleinen Mengen auftretende feste Säure, welche zugleich entsteht, entfernt. Die Analyse des Calciumsalzes ergab Folgendes:

Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$		Gefunden
Ca	13.60	13.08 pCt.
$4H_2O$	19.67	19.94 »

Aus der wässrigen Lösung des Calciumsalzes fällt Silbernitrat das Silbersalz als käsigen Niederschlag aus; die Analyse desselben zeigt, dass Hexahydrobenzoësäure vorliegt:

Ber. für $C_7H_{11}O_2 \cdot Ag$		Gefunden	
C	35.74	35.32	— pCt.
H	4.64	4.97	— »
Ag	45.96	45.88	45.94 »

Das Silbersalz bildet eine amorphe, leichte Masse, welche sehr an Glasgegenständen adhärirt. Es ist etwas löslich in heissem Wasser, leichter in warmem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten in amorphen Flocken aus, eine farbenspielende Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildend. Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen, bevor es sich zersetzt, zu einer schwarzen, metallglänzenden Flüssigkeit.

Aus dem Obengesagten geht hervor, dass die flüssige Säure, welche beim Behandeln des Hydrobromproductes mit Natriumamalgam entsteht, die gesuchte Hexahydrobenzoësäure darstellt. Ob sie identisch mit der Hexanaphtencarbonsäure ist, darüber wird die eingehende Untersuchung derselben Aufschluss geben, die ich beabsichtige anzustellen, sobald ich grössere Mengen dieses gar nicht schwer zu erhaltenden Körpers dargestellt habe. Vorläufig sei nur bemerkt, dass die Säure ganz denselben unerträglichen und anhaftenden Geruch nach Valeriansäure besitzt, welcher der Hexanaphtencarbonsäure eigen ist, dass das Calciumsalz mit 4 Molekülen Wasser krystallisiert, wie hexanaphtencarbonsaures Calcium, und dass die sonstigen Eigenschaften der Calcium- und Silbersalze denen der entsprechenden Salze der letztgenannten Säure durchaus ähnlich sind.

Eine genauere Untersuchung der Hexahydrobenzoësäure hat auch ein theoretisches Interesse. Gelingt es nämlich nachzuweisen, dass diese Säure nur in einer einzigen Modification auftritt, so wird die Frage, ob die Kohlenstoffatome des Benzolringes sich in einer und derselben Ebene befinden<sup>1)</sup>, erledigt, welche Frage die Grundlage der bekannten von A. v. Baeyer in geistreicher Weise entwickelten und

<sup>1)</sup> v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 156.

experimentell begründeten Theorie der Hexahydrophthalsäuren bildet. An dieser Stelle möchte ich hervorheben, dass neben der öligen Hexahydrosäure, wie gesagt, eine feste Säure in kleiner Menge entsteht, und dass beim Erhitzen der Tetrahydrosäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $220 - 240^{\circ}$  eine feste jodfreie Säure ebenfalls und in grösserer Menge entsteht, die indifferent gegen Kaliumpermanganat ist. Die diesbezüglichen Versuche sind indessen nur als vorläufig zu betrachten, weshalb die Besprechung dieser Frage natürlicherweise auf eine spätere Gelegenheit aufgeschoben werden muss.

Zur Charakterisirung der Tetrahydrobenzoësäure sei noch hinzugefügt, dass ihr Methylester bei  $185 - 187^{\circ}$  siedet und beim Destilliren langsam unter Wasserbildung zu Benzoësäureester durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird. Wenn man jenen Ester mit alkoholischem Kali verseift, erhält man ein in grossen Blättern krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz einer neuen, über  $100^{\circ}$  schmelzenden Säure, welche aus Wasser in Säulen krystallisirt und mit Kaliumpermanganat reagirt. Bis jetzt habe ich sie nicht in ganz reinem Zustande erhalten, werde aber später auch auf diesen Körper zurückkommen.

Ausser den im Vorigen erwähnten Reactionen der Dibromide und Hydrobromide der Tetrahydrobenzoësäure werde ich die Einwirkung von Alkalien in wässriger und alkoholischer Lösung auf dieselben eingehender studiren, um möglicher Weise einen Einblick in die Constitution dieser Verbindungen und der dabei entstehenden theilweise hydrirten Benzoësäuren zu gewinnen.

Zu dieser vorläufigen Beschreibung der bis jetzt in der geschilderten Weise erhaltenen Resultate bin ich gezwungen gewesen, weil das Studium hydrirter Benzoësäuren auch von anderer Seite aufgenommen worden ist. Ich erinnere nur an die interessante Arbeit von Einhorn und Eichengrün <sup>1)</sup>, welche Forscher aus Anhydroecgonindibromid einen Dihydrobenzaldehyd erhielten, woraus sie die entsprechende Dihydrobenzoësäure dargestellt haben, und an eine vorläufige Mittheilung von Hutchinson <sup>2)</sup>, welcher mit der Hydrirung von aromatischen Amidon, unter Anderm auch von Benzamid, beschäftigt ist.

München, Laboratorium der Königl. Akademie.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2878.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 173.