

Rohmaterial, wie es allerdings nur im Fabrikbetriebe möglich ist, noch weitere Alkaloïde aufgefunden werden.

Ausführlichere Mittheilungen über die bisher beschriebenen Basen und über die bei näherer Untersuchung sich ergebenden, zum Theil schon vorliegenden Resultate werden demnächst im Archiv der Pharm. veröffentlicht werden.

Göttingen, im August 1891.

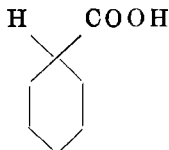
423. Ossian Aschan: Ueber die Hydrirung der Benzoëssäure. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der
Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über das Verhalten der Benzoëssäure beim Behandeln derselben mit Natriumamalgam in alkalischer, kochender Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlendioxyd berichtet. Seitdem ist die dabei entstehende Tetrahydrobenzoëssäure und die aus dieser Verbindung erhaltene Hexahydrosäure näher untersucht und charakterisirt worden. Ich erlaube mir im Folgenden in aller Kürze über die bis jetzt erhaltenen neuen Ergebnisse der Untersuchung zu berichten, was mir um so mehr angemessen scheint, als dieses Feld auch von anderer Seite bearbeitet wird. Eine ausführlichere Publication über dieses Thema wird später in den »Annalen der Chemie« erscheinen, nachdem die Untersuchung zu einem befriedigenden Schluss geführt worden ist.

Hexahydrobenzoëssäure,



Diese Säure ist im wasserfreien Zustande und nach dem Destilliren ein fester Körper, der bei 28⁰ schmilzt und bei 224⁰ (Druck 725 mm) unzersetzt siedet. Geringe Mengen von Verunreinigungen oder Feuchtigkeit erniedrigen den Schmelzpunkt bedeutend. Da die Säure schwer verbrennlich ist und die vollständige Entwässerung der-

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1864.

selben nur schwierig gelingt, erhält man leicht bei der Analyse zu viel Wasserstoff und ein Minus an Kohlenstoff.

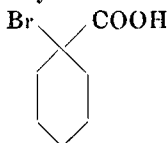
In der früheren Mittheilung¹⁾ habe ich angegeben, dass bei der Darstellung der Hexahydrobenzoëssäure aus dem Hydrobromid der aus der Benzoëssäure direct erhaltenen Tetrahydrossäure entweder durch Natriumamalgam oder durch Reduction mit concentrirter Jodwasserstoffsäure ausserdem eine feste, höher schmelzende Säure entsteht, welche als Calciumsalz in den letzten Mutterlaugen des hexahydrobenzoësauren Calciums enthalten ist. Diese ist später isolirt und als Benzoëssäure erkannt worden, weshalb bis auf Weiteres kein Grund vorliegt anzunehmen, dass die Hexahydrobenzoëssäure in mehr als einer einzigen Modification existiren kann²⁾. Auch beim Erhitzen der Säure mit concentrirter Salzsäure auf 170° bis auf 250° findet keine Umlagerung derselben statt; sie zeigte nachher denselben Schmelz- und Siedepunkt wie früher. In Anbetracht der theoretischen Wichtigkeit dieser Frage will ich sie vorläufig nicht als erledigt betrachten und beabsichtige eine genaue Vergleichung der Salze und des Amids der undestillirten resp. bei niedrigerer Temperatur dargestellten Säure mit denen der destillirten vorzunehmen.

Der Methylester der Hexahydrobenzoëssäure siedet bei 175° bis 176° (Luftdruck 719 mm) und hat das specifische Gewicht $D_0^0 = 1.014$ und $D_{20}^{20} = 0.9927$.

Das Amid, $C_6H_{11}CONH_2$, aus dem Chlorid mit concentrirter Ammoniaklösung dargestellt, krystallisirt aus Wasser in grossen platten Prismen, welche bei 184° schmelzen.

Hiernach ist die Hexahydrobenzoëssäure mit der von mir aus dem kaukasischen Erdöl isolirten Hexanaphtencarbonsäure³⁾ nicht identisch. Ob nun diese Verschiedenheit darauf beruht, dass diese Verbindung trotz ihres einheitlichen Verhaltens noch Verunreinigungen enthält, oder ob sie ein Isomeres der Hexahydrobenzoëssäure darstellt, was vorläufig wahrscheinlicher erscheint, darüber wird eine von Neuem vorgenommene Untersuchung derselben Aufschluss geben.

α -Bromhexahydrobenzoëssäure,



Das Chlorid dieser Säure wird beim Erhitzen der Mischung von Phosphoroxychlorid und dem Säure-Chlorid, welches aus dieser Säure

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1868.

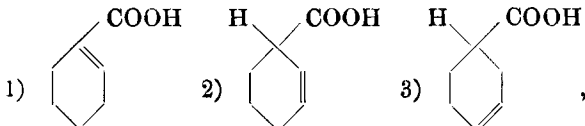
²⁾ Vergl. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 156.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 867.

durch Phosphorpentachlorid entsteht, mit genau der berechneten Menge Brom im Rohr bei 100—120° gebildet¹⁾. Die freie gebromte Säure, welche in quantitativer Ausbeute erhalten wird, bleibt nach Erhitzen des Chlorides mit concentrirter Ameisensäure²⁾ (specifisches Gewicht 1.2) und Verdunsten der so entstandenen Lösung auf dem Wasserbade als bald erstarrendes, fast farbloses Oel zurück. Sie lässt sich nur aus concentrirter Ameisensäure umkrystallisiren und wird daraus in grossen, silberglänzenden Blättern oder platten Prismen erhalten, welche bei 63° schmelzen. Gegen Wasser und Alkalien ist sie beim Kochen sehr unbeständig. Die bromirte Säure besitzt einen starken, an Jodoform erinnernden Geruch.

Tetrahydrobenzoësäuren, C₇H₁₀O₂.

Von diesem Hydrirungsproducte der Benzoësäure sind nach der Theorie drei Structurisomere möglich, nämlich



welchen nach der Baeyer'schen Nomenclatur die Namen 1) Δ^1 -, 2) Δ^2 - resp. 3) Δ^3 -Tetrahydrobenzoësäure zukommen. Bis jetzt sind nur zwei Säuren dieser Gattung dargestellt worden.

Die Δ^1 -Tetrahydrosäure entsteht beim Behandeln der oben beschriebenen α -Bromhexahydrobenzoësäure mit alkoholischer Kalilauge, und zwar vollzieht sich die Reaction sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur. Nach dem Isoliren der Säure durch Destillation mit Wasserdampf bildet sie ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, welches bei 235—236° (Druck 718 mm) unter geringer Zersetzung siedet, einen phenolähnlichen Geruch besitzt und beim Abkühlen unter 0° zu einer gegen 8° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. Die Angabe über den Schmelzpunkt sei nur unter Vorbehalt mitgetheilt, da auch diese Säure nur schwer zu entwässern ist. Besser lässt sie sich durch ihr Dibromid und Amid charakterisiren.

Diese Tetrahydrosäure vereinigt sich im freien Zustande nur schwierig und unvollständig mit Brom, und zwar entstehen hierbei gemäss der Theorie zwei geometrisch isomere Dibromide, wovon das schwerer lösliche in Prismen, das leichter lösliche in plattenförmigen Rhomboëdern krystallisirt, doch konnte ich dieselben nicht von einander trennen und in ganz reinem Zustande isoliren. Leichter und

1) Vergl. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 175.

2) Vergl. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 20.

glatter erfolgt die Bromirung, wenn man die Säure mit Phosphor-pentachlorid behandelt und das Gemisch von Säurechlorid und Phosphor-oxychlorid mit der berechneten Menge Brom versetzt, ein Verfahren, welches v. Baeyer schon öfters bei der Bromaddition an die ungesättigten Hydrosäuren der Phtalsäurereihe angewandt hat. Das isolirte Chlorid des Dibromides wird durch längeres Erhitzen mit einem Ueberschuss von Ameisensäure (specifisches Gewicht 1.2) in Lösung gebracht und somit in die freie Säure verwandelt. Sie krystallisirt aus concentrirter Ameisensäure, verdünnter Essigsäure oder benzolhaltigem Lignoïn in prismatischen kleinen Krystallen, welche bei 142° schmelzen. Eigenthümlicherweise bildet sich bei dieser Art der Bromirung nur eine einzige, die schwerlösliche Modification. Das Dibromid regenerirt durch Kochen mit Alkalien und kohlen-sauren Alkalien die ursprüngliche Tetrahydrosäure. Diese wird, statt einer Dihydrosäure, auch bei gewöhnlicher Temperatur durch alkoholische Kalilauge gebildet.

Das Amid der Δ^1 -Tetrahydrosäure, aus dem Chlorid mit concentrirter Ammoniaklösung erhalten, bildet, aus alkoholhaltigem Wasser umkrystallisirt, grosse blätterförmige Krystalle, die aus fächerartig zusammengewachsenen kleinen Octaëdern, welche zuweilen prismatisch ausgezogen sind, bestehen. Aus Aether, worin das Amid leicht löslich ist, krystallisirt es in Octaëdern. Der Schmelzpunkt liegt bei 127° bis 128°.

Die Constitution dieser Tetrahydrosäure geht schon aus ihrer Entstehungsweise mit Sicherheit hervor. Sie wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass dieselbe Tetrahydrosäure noch bei der Umlagerung der aus Benzoëssäure direct erhaltenen isomeren Säure durch concentrirte Kalilauge in der Hitze entsteht, wie gleich unten gezeigt wird.

Δ^2 -Tetrahydrobenzoëssäure. Die Säure, welche aus Benzoëssäure mit Natriumamalgam entsteht, enthält mit grosser Wahrscheinlichkeit die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen, die in β - und γ -Stellung zum Carboxyl stehen, und ihr kommt daher die Benennung Δ^2 -Tetrahydrosäure zu. Zu diesem Schluss haben mich folgende Erwägungen geführt: 1. Sie ist mit der Δ^1 -Tetrahydrosäure, welche ein anderes Dibromid und Amid giebt, nicht identisch. 2. Sie lässt sich durch Kochen mit starker Kalilauge in die letztgenannte Säure verwandeln; nach den Erfahrungen v. Baeyer's lagern sich nämlich die ungesättigten Hydrosäuren der Phtalsäurereihe, und auch die mit offener Kette, welche die doppelte Bindung in β - γ -Stellung enthalten, leicht durch dieses Reagens in die isomeren beständigen Säuren des Δ^1 -Typus um. 3. Ihr Methylester wird, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei seinem Siedepunkt

durch den Luftsauerstoff zu Benzoësäureester oxydirt, was auch nach v. Baeyer mit einigen Hydroderivaten der Phtalsäurereihe geschieht, welche die doppelte Δ^2 -Bindung enthalten. Indessen will ich hervorheben, dass die Constitution dieser Tetrahydrosäure erst dann mit Sicherheit bewiesen ist, nachdem gezeigt worden, dass sich die noch fehlende Tetrahydrosäure, welcher gemäss den obigen Erwägungen die Constitution Δ^3 zukommen würde, aufgefunden und näher untersucht worden ist; auch werden die Untersuchungen, womit Prof. v. Baeyer beschäftigt ist, welche die ähnlich constituirten ungesättigten Säuren betreffen, Licht über diese Verhältnisse breiten. Auch könnte die Oxydation der betreffenden Tetrahydrosäure, welche ich vorzunehmen beabsichtige, zu der endgiltigen Feststellung ihrer Constitution dienen.

In der früheren Mittheilung¹⁾ habe ich angegeben, dass diese Tetrahydrosäure beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung zwei Dibromide, nämlich ein schwerer lösliches, in weit grösserer Menge entstehendes, das bei 163° schmilzt, und ein leichter lösliches und niedriger schmelzendes giebt. Dieses beruht insoweit auf einem Irrthum, als es sich herausgestellt hat, dass dieser Körper aus einer Mischung von Benzoësäure, welche fast immer in kleinen Mengen der rohen Tetrahydrosäure beigemischt ist, mit dem früher isolirten, höher schmelzenden Dibromid besteht. Als ich die Bromirung in grösserem Maassstabe wiederholte, konnte ich nämlich nur dieses Dibromid und kleine Mengen von Benzoësäure isoliren. Ich will noch hinzufügen, dass der Schmelzpunkt des Dibromides nicht bei 163° , sondern bei 166° liegt; er stieg nämlich nach nochmaligem Umkrystallisiren dieses Körpers aus verdünnter Essigsäure, wobei es in stark glänzenden, vollkommen farblosen Blättern mit quadratischem Umriss erhalten wurde, um 3 Thermometergrade.

Das Amid der Δ^2 -Tetrahydrosäure wird aus dem Chlorid derselben mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erhalten. Es ist in Wasser und Aether leichter löslich als das Amid der Δ^1 -Tetrahydrosäure und krystallisirt in weissen perlmutt erglänzenden Blättern oder Prismen mit rechtwinkliger Endabstumpfung, welche bei 144° schmelzen. Ein anderes Amid konnte nicht aufgefunden werden, trotzdem ich zu diesem Ende die Mutterlaugen bis auf den letzten Tropfen durchmusterte. Die Säure ist demnach einheitlich.

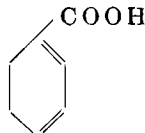
Beim Einkochen der Lösung der Δ^2 -Tetrahydrosäure in überschüssiger concentrirter Kalilauge bis sich das Kaliumsalz fast vollständig abgeschieden hat, erhält man eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, welche, in Soda aufgelöst, die Baeyer'sche Kaliumpermanganatreaction zeigt und somit ungesättigt ist. Sie nimmt,

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1867.

in Chloroform aufgelöst, Brom unter momentaner Entfärbung nicht mehr auf und unterscheidet sich schon dadurch scharf von der ursprünglichen Säure. Dagegen lässt sie sich leicht in der bei der Δ^1 -Tetrahydrobenzoësäure beschriebenen Weise in ein Dibromid überführen, welches den Schmelzpunkt 142° des Dibromides dieser Säure zeigt und sonst diesem Körper in jeder Beziehung ähnlich ist. Ebenso giebt sie ein Amid von dem Schmp. $127\text{--}128^\circ$, das in den charakteristischen Formen des Δ^1 -Tetrahydrobenzamidens krystallisirt. Es hatte sich somit die Δ^2 -Tetrahydrossäure in die Δ^1 -Säure umgelagert.

Dihydrobenzoësäuren, $C_7H_8O_2$.

Von dieser Gattung der hydrirten Benzoësäuren habe ich jetzt nur eine einzige in reinem Zustande erhalten. Sie entsteht, wenn man das Dibromid der Δ^2 -Tetrahydrossäure vom Schmp. 166° mit concentrirter alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. In gewöhnlicher Weise isolirt, bleibt sie nach dem Abtreiben des Aethers als Oel zurück, welches bald erstarrt. Sie zeigt die Kaliumpermanganatreaction, ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten der concentrirten wässrigen Lösung in der Kälte in harten, grossen Prismen, welche bei 73° schmelzen. Diese Säure ist bis jetzt nur wenig untersucht worden. Falls die Constitution der als Δ^2 -Tetrahydrossäure beschriebenen Säure die richtige ist, kommt dieser Dihydrossäure die Formel



zu, und sie wäre demnach als $\Delta^{1,3}$ -Dihydrossäure zu bezeichnen.

Ich benutze zum Schluss die Gelegenheit, Hrn. Prof. v. Baeyer meinen wärmsten Dank für die grosse Freundlichkeit, womit er mir seine reiche Erfahrung öfters zur Verfügung stellte, was die Arbeit in hohem Maasse befördert hat, auszusprechen.